

**Дополнение «Химия кластеров»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

I. Общие понятия химии кластеров

1. Определение кластерных соединений. Принципиальные отличия кластерных соединений от моноядерных комплексов.
2. Распространенность кластерных соединений среди элементов Периодической системы: кластеры s-, p-, d- и f-элементов, гетероэлементные кластеры. Низковалентные и высоковалентные кластеры.
3. Типы кластерных соединений: молекулярные/островные и конденсированные кластеры переходных металлов. Фазы Цинтла.
4. Основы классификации кластерных соединений по нуклеарности, геометрии и топологии: кластеры малые, средние и гигантские; цепочечные, циклические и полиэдрические кластеры; клозо-, нидо- и арахно-кластеры.
5. Особенности координации лигандов на нескольких металлических центрах в кластерных соединениях. Классификация лигандов по числу доноримых электронов и дентатности.
6. Особенности электронной структуры кластерных комплексов переходных металлов с лигандами слабого и сильного поля.
7. Структурные особенности основных типов кластерных соединений, имеющих дискретные или протяженные металлокластерные фрагменты.

II. Кластеры переходных металлов

8. Природа связей металл-металл в кластерах различного типа: связи М-М с делокализованными электронами, связи М-М ковалентного типа с локализованными электронами. Кратные связи М-М. Особенности строения и их объяснения.
9. Синтез и строение соединений Cr, Mo, W, Re и Tc с тройными и четверными связями металл-металл.
10. Двойные связи между атомами металла: трехъядерные галогенидные комплексы рения.

11. Высоквалентные кластерные соединения. Химия галогенидных и халькогенидных кластерных комплексов Nb, Ta, Mo, W и Re: методы получения, структура, реакционная способность.
12. Материалы, содержащие конденсированные кластеры (на примере химии оксидных, галогенидных и халькогенидных кластеров). Квазиодномерные (цепочечные) и квазидвумерные (слоистые) соединения.
13. Электронная структура кластерных материалов с протяженными металл-металл взаимодействиями.
14. Методы «вырезания» островных структур из полимеров и построения координационных полимеров на основе островных структур.
15. Кластеры переходных металлов в низких степенях окисления: карбонильные и металлоорганические кластеры. Электронное строение, «магические» числа кластерных валентных электронов и устойчивость кластеров.
16. Реакции кластерных соединений, приводящие к изменению нуклеарности кластерного ядра: методы получения кластерных соединений из моноядерных комплексов, реакции конденсации малых кластеров.
17. Реакции кластеров, не приводящие к изменению нуклеарности: замещение лигандов различного типа и окислительно-восстановительные реакции.
18. Молекулярные и островные кластеры переходных металлов в высоких степенях окисления: галогениды, халькогениды и халькогалогениды. Качественные теоретические схемы их электронного строения.
19. Основные синтетические подходы к «сборке» кластерного остова. Гомо- и гетерометаллические кластеры, кластеры с включенными в остов атомами p-элементов.
20. Методы синтеза гетерометаллических кластеров: замещение и присоединение металлофрагментов. Изолобальные аналогии. Преимущества кластеров с включенными p-элементами.
21. Синтез и реакции соединений со связью Zn-Zn.
22. Активация лигандов на нескольких металлоцентрах, катализ.
23. Металлокластеры в биологии: сульфидные кластеры железа, нитрогена и феередоксины.
24. Некоторые физические свойства кластерных соединений и материалов на их основе (магнитные, электронные, в том числе сверхпроводниковые).

III. Кластеры s-, p- и f-элементов

25. Пространственное и электронное строение метиллития и родственных ему соединений. Закономерности образования многоцентровых элек-

- тронодефицитных связей в металлоорганических кластерах s- и p-элементов.
26. Кластеры бора, алюминия и галлия: сходство и различия.
 27. Анионы Цинтла. Методы синтеза и вырезания островных структур.
 28. Гетерометаллические кластеры с участием редко- и щелочноземельных металлов.
 29. Синтез, строение и свойства соединений Mg(I).
 30. Фуллерены и кластеры элементов 14 группы. Соединения с кратными связями E-E и E-M (E = элемент 14 группы, M = переходный металл).

ЛИТЕРАТУРА

1. С.П.Губин, «Химия кластеров. Основы классификации и строение», Москва, Наука, 1987.
2. Ф. А. Коттон, Р.Уолтон, «Кратные связи металл-металл», Москва, Мир, 1985.
3. Успехи химии, 1985, т.35, №4.
4. Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева, 1987, т.32, №1.
5. В. Е. Федоров, «Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения», Новосибирск, Наука, Сибирское отделение, 1988.
6. «Early Transition Metal Clusters with π -Donor Ligands», ed. M. H. Chisholm, VCH, 1995.
7. К. Эльшенбройх, «Металлоорганическая химия» пер. с нем. Ю.Ф.Опруненко и Д.С.Перекалина, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. (ISBN 978-5-9963-0203-1)
8. «Transition Metal Sulfur Chemistry», ed. E. I. Stiefel and K. Matsumoto, ACS, Washington DC, 1995.
9. «Сверхпроводимость в тройных соединениях. Т. 1. Структурные, электронные и решеточные свойства» /Перев. с англ. под ред. Э. Фишера и М. Мейпла. — М.: Мир. — 1985. — 366 с.
10. «Metal Clusters in Chemistry» /Eds. P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raihby. V. 1, 2, 3. Wiley. 1999.
11. S. Scharfe et al. «Homoatomic Zintl Ions, Cage Compounds, and Intermetalloid Clusters of Group 14 and Group 15 Elements». *Angewandte Chemie International Edition*. - 2011.- V. 50.- P.3630–3670 (doi:10.1002/anie.201001630).

12. A. Schnepf, H. Schnöckel, «Metalloid aluminum and gallium clusters: element modifications on the molecular scale?». *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, V. 114, 1793–1798.
13. S. González-Gallardo et al. «Cyclopentadiene Based Low-Valent Group 13 Metal Compounds: Ligands in Coordination Chemistry and Link between Metal Rich Molecules and Intermetallic Materials» *Chem. Rev.* 2012, V. 112, 3136–3170 (dx.doi.org/10.1021/cr2001146)
14. T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, «Endohedral Zintl Ions: Intermetalloid Clusters». *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, V. **116**, 6400–6406. (doi:10.1002/anie.200460427).
15. «Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine»; Jaouen, G., Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2006, (ISBN: 978-3-527-30990-0).
16. «Cluster Chemistry: Introduction to the Chemistry of Transition Metal and Main Group Element Molecular Clusters» Guillermo Gonzalez-Moraga 1993 (ISBN 0-387-56470-5)
17. Rosenberg, E; Laine, R. «Concepts and models for characterizing homogeneous reactions catalyzed by transition metal cluster complexes». New York: Wiley-VCH., 1998, (ISBN 0-471-23930-5).
18. Jos de Jongh, L. «Physical properties of metal cluster compounds. Model systems for nanosized metal particles» New York: Wiley-VCH., 1999 (ISBN 3-527-29549-6).
19. Suss-Fink, G; Jahncke, M. «Synthesis of organic compounds catalyzed by transition metal clusters» New York: Wiley-VCH., 1998 (ISBN 0-471-23930-5).
20. Braunstein, P; Rose, J. «Heterometallic clusters for heterogeneous catalysis» New York: Wiley-VCH., 1998 (ISBN 0-471-23930-5).
21. A. Stasch, C. Jones, «Stable dimeric magnesium(I) compounds: from chemical landmarks to versatile reagents», *Dalton Trans.*, 2011, 40, 5659–5672 (doi:10.1039/C0DT01831G).
22. Benjamin Oelkers, Mikhail V. Butovskii, and Rhett Kempe, «f-Element–Metal Bonding and the Use of the Bond Polarity To Build Molecular Intermetalloids» *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 13566 – 13579 (DOI: 10.1002/chem.201200783)

Програму составил д.х.н., С.Н. Конченко