

Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

Dawid Faron

**PROJEKTOWANIE *IN SILICO* ZWIĄZKÓW O NIETYPOWEJ
STECCHIOMETRII ZAWIERAJĄCYCH METALE ALKALICZNE I
METALE ZIEM ALKALICZNYCH**

Promotor:

Prof. dr hab. Iwona Anusiewicz

*Praca doktorska wykonana w Katedrze Chemii Teoretycznej, w Pracowni Chemii
Kwantowej*

Gdańsk 2023

Abstract

The doctoral dissertation concerns the possibility of functionalization of molecules and the study of changes in their physicochemical properties by computational chemistry methods. It has been evaluated that the combination of the magnetic properties of transition metal oxides (FeO, NiO, CoO) with the reducing capacity of alkali metals (Li, Na and Li₂, Na₂) are leading to form modified oxides which are characterized by very low ionization potential values (in the range of 4,85–3,96 eV) whereas their magnetic properties are being preserved (the local spin magnetic moments at the transition metals span 0,8–4,9 μ_B range). It has been revealed that the modification of alkaline earth metal oxides (BeO, MgO and CaO) by alkali metal oxides (Li₂O, Na₂O and K₂O) results in the formation of stable mixed oxides whose acid-base properties were estimated by calculation of proton affinity (PA), gas-phase basicity (GPB) and hydride affinity (HA), and gas-phase electrophilicity (GPE). In particular, the basicity of such designed systems increases with an increase in the atomic number of alkali metals (in the series of MOLI₂O < MONa₂O < MOK₂O (where M=Be, Mg, Ca)). Furthermore, it was presented that the Lewis acidity of the corresponding [MON₂O]H⁺ determined with respect to hydride anion decreases as the basicity of the corresponding oxide increases. It has been also described that the functionalization of the BH₃, AlH₃ and GaH₃ by the elements of the alkaline earth metals (M' = Mg, Ca) leads to formation of stable molecules bonded by dative bond arising from donation of an ns² electron pair on an alkaline earth atom (Mg or Ca) into a vacant n'p orbital on the group 13 atom of hydrides. In addition, it has been analysed what happens when an excess electron is attached to form corresponding molecular anions.

Streszczenie

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono rozważania dotyczące funkcjonalizacji układów chemicznych, jak i zmierzono przy użyciu metod obliczeniowych chemii kwantowej wybrane właściwości fizykochemiczne badanych cząsteczek. Funkcjonalizacja tlenków metali przejściowych (FeO, NiO, CoO) o właściwościach magnetycznych z atomami metali alkalicznych (Li, Na oraz Li₂, Na₂), prowadzi do utworzenia zmodyfikowanych tlenków charakteryzujących się bardzo niskimi wartościami potencjału jonizacji (4,85–3,96 eV) z zachowaniem ich własności magnetycznych (lokalny spinowy moment magnetyczny zlokalizowany na atomach metali przejściowych mieści się w zakresie 0,8–4,9 μ_B). Modyfikacja tlenków metali ziem alkalicznych (BeO, MgO i CaO) tlenkami metali alkalicznych (Li₂O, Na₂O and K₂O), prowadzi do utworzenia stabilnych mieszanych tlenków, których właściwości kwasowo-zasadowe zostały oszacowane przy użyciu powinowactwa do protonu (PA), zasadowości w fazie gazowej (GPB), powinowactwa do anionu wodorowego (HA) i elektrofilowości w fazie gazowej (GPE). Zasadowość, tak zaprojektowanych układów zwiększa się wraz ze wzrostem liczby atomowej metalu alkalicznego (w szeregu $MOLi_2O < MONa_2O < MOK_2O$ (gdzie M=Be, Mg, Ca)). Natomiast kwasowość w myśl teorii Lewisa, określona przez zdolność do przyłączenia anionu wodorowego przez $[MON_2O]H^+$ wskazuje na spadek kwasowości, wraz ze wzrostem zasadowości odpowiednich tlenków. Funkcjonalizacja BH₃, AlH₃ i GaH₃ przez pierwiastki metali ziem alkalicznych (M' = Mg, Ca) skutkuje uformowaniem stabilnych układów, w wyniku utworzenia wiązania koordynacyjnego w którym donorem pary elektronowej opisywanej orbitalem s jest atom Mg lub Ca, natomiast akceptorem atom borowca (który posiada nieobsadzony orbital p). Dodatkowo, przanalizowano stabilność powstałych układów anionowych, w wyniku przyłączenia nadmiarowego elektronu do odpowiadających im obojętnych cząsteczek.

Spis treści

1. Wstęp.....	7
1.1. Stechiometria związków chemicznych – podstawowe pojęcia	7
1.2. Funkcjonalizacja cząsteczek.....	14
1.3. Praktyczne zastosowanie (znane i potencjalne) superatomów w chemii	20
2. Cel pracy.....	24
3. Metody badawcze	26
3.1. Metody i bazy funkcyjne zastosowane do badania tlenków metali przejściowych (FeO, CoO, NiO) funkcyjonalizowanych metalami alkalicznymi (Li, Na).....	26
3.2. Podejście teoretyczne zastosowane do badania kwasowości i zasadowości tlenków metali ziem alkalicznych (BeO, MgO, CaO) funkcyjonalizowanych tlenkami metali alkalicznych (Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O).....	28
3.3. Prowadzenie obliczeń dla kompleksów M'–MH ₃ oraz ich anionów (M'–MH ₃) [–] , gdzie M' = Mg, Ca, natomiast M = B, Al, Ga	30
4. Dyskusja wyników	32
4.1. Funkcjonalizacja tlenków metali przejściowych (FeO, CoO, NiO) metalami alkalicznymi (Li, Na) – skutkujące obniżeniem potencjału jonizacji	32
4.1.1. Struktury równowagowe obojętnych układów: MON i MON ₂ (gdzie M = Fe, Co, Ni; N = Li, Na).....	33
4.1.2. Struktury równowagowe kationów: MON ⁺ i MON ₂ ⁺ (gdzie M = Fe, Co, Ni; N = Li, Na)	37
4.1.3. Potencjały jonizacji cząsteczek MON i MON ₂ (gdzie M = Fe, Co, Ni; N = Li, Na). 40	
4.1.4. Podsumowanie.....	41
4.2. Funkcjonalizacja tlenków metali ziem alkalicznych (BeO, MgO, CaO) tlenkami metali alkalicznych (Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O) – skutkująca zmianą właściwości kwasowo-zasadowych	42
4.2.1. Struktury równowagowe tlenków: MO, [MO]H ⁺ , [MO]H ₂ oraz (MO) ₂ , [(MO) ₂]H ⁺ , [(MO) ₂]H ₂ (gdzie M = Be, Mg, Ca)	43

4.2.2. Struktury równowagowe mieszanych tlenków: MON_2O , $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ oraz $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ (gdzie $\text{M} = \text{Be, Mg, Ca}$; $\text{N} = \text{Li, Na, K}$)	45
4.2.3. Ilościowa charakterystyka właściwości kwasowo-zasadowych tlenków MON_2O (gdzie $\text{M} = \text{Be, Mg, Ca}$; $\text{N} = \text{Li, Na, K}$)	48
4.2.4. Podsumowanie.....	51
4.3. Funkcjonalizacja wodorków borowców (BH_3 , AlH_3 , GaH_3) atomami metali alkalicznych (Mg , Ca) – skutkująca tworzeniem nietypowych wiązań koordynacyjnych poprzez uwspólnienie wolnej pary s^2	52
4.3.1. Obojętne cząsteczki $\text{M}'\text{--MH}_3$ oraz ich aniony $(\text{M}'\text{--MH}_3)^-$ (gdzie $\text{M}' = \text{Mg, Ca}$; $\text{M} = \text{B, Al, Ga}$)	53
4.3.2. Zagadnienie stabilności obojętnych $\text{M}'\text{--MH}_3$ i ich anionów $(\text{M}'\text{--MH}_3)^-$ (gdzie $\text{M}' = \text{Mg, Ca}$; $\text{M} = \text{B, Al, Ga}$).....	55
4.3.3. Podsumowanie.....	59
5. Uwagi końcowe	60
6. Literatura cytowana	62
7. Publikacje	71

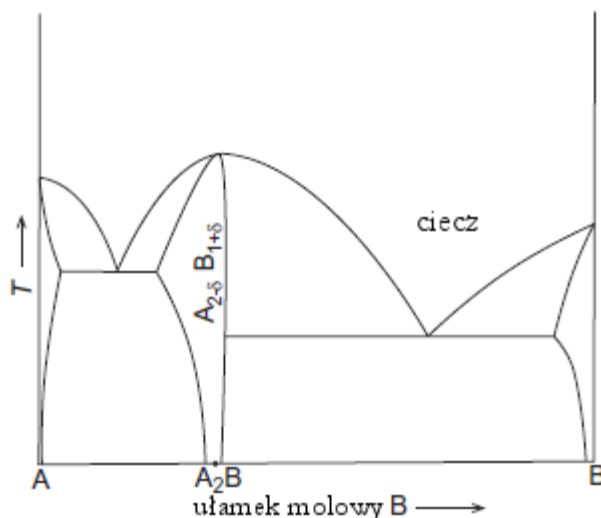
1. Wstęp

1.1. Stechiometria związków chemicznych – podstawowe pojęcia

W 1797 r. J. L. Proust w pracy o błękitie pruskim^{1,2} zdefiniował jedno z najbardziej fundamentalnych praw stechiometrii związków chemicznych - prawo stałości składu (lub prawo stosunków stałych). Mówi ono, że każdy związek chemiczny składa się z pierwiastków będących względem siebie w stałym stosunku masowym oraz, że niezależnie od warunków jego otrzymywania, stosunek ten się nie zmienia^{3,4}. Warto jednak tutaj zwrócić uwagę na fakt, że wielu chemików w XVII oraz XVIII wieku, miało podobne spostrzeżenia do Prousta³. Prawo stałości składu, pozwala przewidzieć ile maksymalnie powstanie produktu, z określonej ilości substratów użytych w reakcji. Dla przykładu, analiza ilościowa składników tlenku wapnia (białego, drobnokrystalicznego związku, zapisywanego wzorem: CaO), wskazuje na zawartość 71,47% atomów wapnia (Ca) i 28,53% atomów tlenu (O) w badanym tlenku, co świadczy o stosunku masowym 2,5:1. Należy jednak tutaj podkreślić, że choć do opisu tlenku wapnia używa się wzoru sumarycznego CaO (stosunek pomiędzy masami atomowymi Ca i O we wzorze CaO wynosi 5:2), to zasadniczo, prawo to (samo w sobie) nie dostarcza żadnych informacji o ilości konkretnych atomów wchodzących w skład związku, ponieważ mówi tylko o względnym stosunku mas pierwiastków. Kolejnym prawem stanowiącym podstawę stechiometrii chemii jest prawo stosunków wielokrotnych. Po raz pierwszy zostało ono sformułowane w 1802 r. przez J. Daltona i mówi o tym, że jeżeli dwa różne pierwiastki tworzą ze sobą więcej niż jeden związek chemiczny, to w związkach tych zmienne masy jednego pierwiastka przypadające na stałą masę drugiego pozostają do siebie w stosunku prostych liczb całkowitych.⁵ Na przykład, zawartość składników tlenku i nadtlenu litu (oba związki występują pod postacią białych kryształów), zwyczajowo oznaczanych wzorami: Li₂O i Li₂O₂ wskazuje, że stosunki mas litu łączących się z tlenem jest w tych związkach równy, odpowiednio: 1:1,15 oraz 1:2,30. Oznacza to, że masa tlenu w nadtlenku zwiększyła się dwukrotnie (w porównaniu z tlenkiem), co znajduje swoje odbicie w zaprezentowanych wzorach sumarycznych, sugerując dyskretną zmianę porcji składników, budujących związek chemiczny. Prawo stosunków wielokrotnych przygotowało grunt dla kolejnego prawa wprowadzonego przez J. Daltona – teorii atomistycznej budowy materii⁵, która w tamtym okresie, czyli na początku XIX wieku nie była oczywista. Pierwszym naukowcem, który wprowadził stechiometryczny zapis oparty na liczbach całkowitych, był J. B. Richter. Głównym celem badań tego chemika, który

zaprezentował najpierw w swojej rozprawie doktorskiej zatytułowanej: „*De usu matheseos in chymia, 1789*”, a następnie w trzytomowym dziele opublikowanym w latach 1792-1794 r.^{6,7} było wprowadzenie opisu matematycznego do chemii. Richter chciał przede wszystkim wprowadzić wzory chemiczne, które oprócz jakościowego składu związku chemicznego będą zawierały również informację o stosunkach ilościowych pomiędzy pierwiastkami budującymi związek, a w reakcji chemicznej będą pomocne w ustalaniu wzajemnego stosunku reagentów. Ostatecznym odkryciem potwierdzającym słusność opisu stechiometrycznego była wspomniana już teoria atomistyczna budowy materii, sformułowana przez Daltona w 1808 r.^{5,8} Stwierdził on, że pierwiastki zbudowane są z niepodzielanych atomów, mogących łączyć się ze sobą w cząsteczki o stałych stosunkach, które można opisać przy użyciu liczb całkowitych. Wprowadzenie teorii atomistycznej wraz z prawem zachowania masy (sformułowanym przez M. Łomonosowa w 1756 r., i udowodnionym przez A. Lavoisera w 1785 r.)⁹, pozwoliło szerzej wykorzystać stechiometrię (z grec. *stoicheion* "składnik" i *metron* "mierzę")¹⁰ do interpretacji masowej równań chemicznych, poprzez wprowadzanie odpowiednich współczynników stechiometrycznych. Obecnie prawo zachowania masy oraz prawa stałości składu (stosunków stałych), stosunków wielokrotnych,¹⁰ i teoria atomistyczna stanowią podstawy teoretyczne zapisu wzorów chemicznych oraz bilansowania równań reakcji chemicznych i nazywane są prawami stechiometrycznymi. Warto tutaj również zwrócić uwagę na wieloletni spór Prouste-Berthollet, którego podstawą były prezentowane przez C. L. Bertholleta badania dotyczące zmiennego składu szkła, stopów oraz tlenków ołowiu, co było w sprzeczności z prawem stosunków stałych. Uważał on, że skład chemiczny związków zależy od sposobu ich otrzymywania oraz warunków chemicznych i fizycznych reakcji, w których powstają. W XIX w. pogląd Bertholleta uważano za błędny i go odrzucono, jednak od 1914 r. (po ukazaniu się pionierskich prac N. S. Kurnakova dotyczących badań nad termiczną analizą stopów metali) przyjmuje się, że jest on słuszny w odniesieniu do niektórych związków. Związki chemiczne, które nie posiadają stałych, określonych proporcji, których nie można zapisać przy użyciu małych liczb naturalnych, do których należą m.in.: stopy i szkła (a także inne związki chemiczne, w których odstępstwa od stechiometrii idealnej są większe niż 1%), nazywane są związkami niestechiometrycznymi lub bertolidami^{10,11}. Obecnie wiadomo, że wiele nieorganicznych ciał stałych oraz cieczy wykazuje budowę niestechiometryczną, a tzw. bertolidy stanowią regułę w kompozycji

związków, podczas gdy stechiometryczne (daltonidy) odpowiadają pojedynczemu punktowi (punkt Daltona) na diagramie fazowym.



Rysunek 1: Diagram fazowy niestechiometrycznego układu dwuatomowego AB w warunkach stałego ciśnienia p (gdzie T – temperatura, X_B – ułamek molowy atomu B).¹²

Na zaprezentowanym powyżej rysunku 1, na osi poziomej graniczne wartości A i B odpowiadają czystym, izolowanym atomom, a zmiana ilości komponentu A w stosunku do B jest mierzona przy użyciu ułamka molowego ($X_B = \frac{n_B}{n}$, gdzie: n_B – liczba moli atomu B, n – sumaryczna liczba moli wszystkich atomów). Zmiany w proporcji składników układu (np. w wyniku powstawania defektów poprzez podstawienie atomów A w miejscach B i odwrotnie) i temperatury T powodują reorganizację atomów w sposobie wzajemnego układania się w przestrzeni, przyczyniając się do zmian stanu skupienia oraz właściwości fizykochemicznych układu (zaznaczonych za pomocą obszarów fazowych na diagramie). Łatwo zauważyć, że stosunek stechiometryczny $A_{2-\delta}B_{1+\delta}$ dla ($\delta=0$) odpowiada wyjątkowej sytuacji (przedstawiony jako pojedynczy punkt na diagramie), w której związek pozostaje w stałym, określonym stosunku dla ustalonego ułamka molowego X_B , dlatego też dla pewnych typów związków (m.in. dla wspomnianych stopów metali) bertolidy stanowią regułę, a daltonidy są wyjątkiem. Zgodnie z przeprowadzonymi przez W. Schottky’ego i C. Wagner’a badaniami, wiadomo, że dla temperatury powyżej 0 K każde ciało w stanie stałym będzie istniało w pewnej pojedynczej odmianie polimorficznej (na wykresie zaznaczone ograniczoną powierzchnią) dla ustalonego zakresu zmienności składu $A_{2-\delta}B_{1+\delta}$, temperatury T oraz stałego ciśnienia p , wykazując tym samym niezmiennie właściwości fizykochemiczne¹³. Z kolei, możliwość istnienia różnych odmian polimorficznych ciała

stałego o tym samym składzie chemicznym może odpowiadać za różne i bardzo często unikalne właściwości fizykochemiczne (np.: przewodność, właściwości magnetyczne, charakter katalityczny, kolor i inne), które mogą mieć ważne zastosowanie technologiczne. Większość związków niestechiometrycznych to przede wszystkim związki, w budowie, których występują atomy pierwiastków grup przejściowych. Najbardziej znanym bertolidem dwuatomowym jest tlenek żelaza (II), tzw. *wustyt*. Jego wzór najlepiej wyrazić, jako Fe_{1-x}O , w którym x może się zmieniać od 0,05 do 0,15 i w konsekwencji opisywać tlenki żelaza o nieco różnych właściwościach fizycznych i chemicznych¹⁴. Na przedstawionym powyżej diagramie fazowym zaznaczono dodatkowo możliwość istnienia układu w innym stanie skupienia (fazie). Możliwą całkowitą liczbę współistniejących ze sobą faz (F), gdy substancja jest w stanie równowagi termodynamicznej, określa reguła faz Gibbsa:

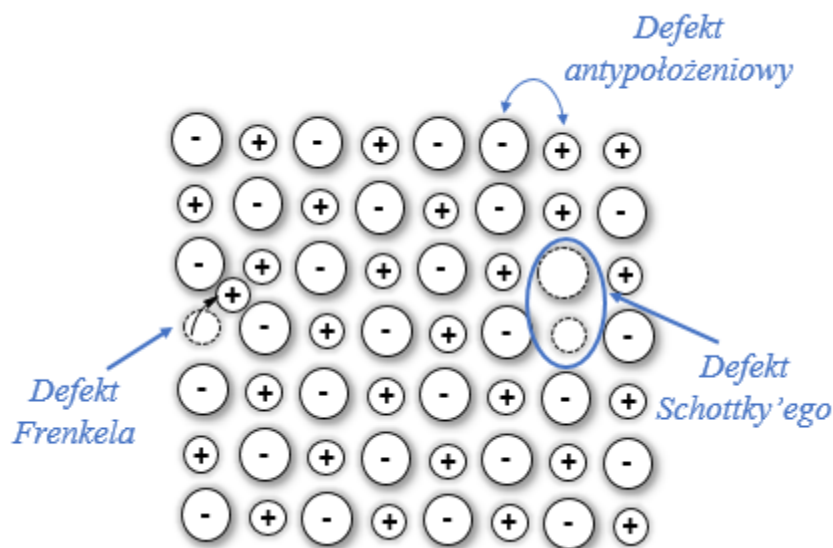
$$F = C - P + 1 \quad (1)$$

gdzie: C – liczba związków lub pierwiastków w układzie, P – liczba obecnych faz, w której znajduje się układ, 1 – liczba zmiennych (ciśnienie (p)) działających na układ. W warunkach, gdy ciśnienie oraz temperatura pozostają zmienne, reguła faz Gibbsa przyjmuje postać¹⁵:

$$F = C - P + 2 \quad (2)$$

Wiadomo, że rzeczywiste kryształy dla $T > 0 \text{ K}$ będą zawsze zawierały defekty (samoistne zakłócenia budowy krystalicznej, np. wspomniane już defekty podstawienia), dlatego idealna stechiometria w przyrodzie występuje rzadko¹³. Przykładami ciał stałych o idealnej stechiometrii są między innymi, CO_2 i H_2O w stanie stałym („suchy lód” i lód), a także kryształy KCl i AgCl. Warto również zaznaczyć, że nie wszystkie defekty występujące w sieci krystalicznej, muszą prowadzić do pojawienia się niestechiometrii. Na przykład, stwierdzono, że defekty Frenkela i Schottkiego (przedstawione na rysunku 2) oraz defekt antypołożeniowy (ang. *antisite*), nie powodują wzrostu nadmiaru jednego pierwiastka względem drugiego i w związku z tym idealna stechiometria w budowie kryształu pozostaje zachowana. W defekcie Frenkela, mniejszy atom lub jon opuszcza swoje miejsce w sieci krystalicznej tworząc lukę (wakans) i wchodzi w przestrzeń międzywęzłową sieci, natomiast w defekcie Schottkiego para atomów po jednym każdego rodzaju ze swojej podsieci (lub przeciwnie naładowane jony), opuszczają swoje miejsca tworząc dwa wakansy w sieci

krystalicznej i dyfunduje na powierzchnię powodując wzrost kryształu oraz jednocześnie zmniejszając jego gęstość.

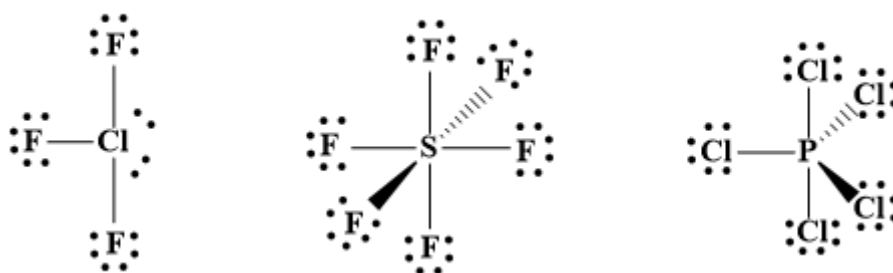


Rysunek 2: Jonowa sieć krystaliczna z zaznaczonymi defektami punktowymi Frenkela i Schottkiego.¹³

Pierwszy z wymienionych defektów najczęściej powstaje wtedy, gdy występują znaczne różnice w wielkościach pierwiastków tworzących związek oraz mała liczba koordynacyjna atomów (4–6) w sieci krystalicznej. Natomiast drugi z defektów powstaje w sytuacji, gdy pierwiastki mają podobne rozmiary, a liczba koordynacyjna wynosi (7 i więcej)^{13,16}. Ostatni defekt, antypołożeniowy, polega na tym, że następuje zamiana miejscami pomiędzy atomami lub różnoimiennymi jonami w sieci. Ostatecznie, zmiana taka w sieci kryształu nie ma wpływu na sumaryczny skład związku, więc nie powoduje zmian w stechiometrii układu. Natomiast defekty sieci krystalicznej związane z obecnością niewielkich ilości obcych atomów (innego typu niż podstawowe; tzw. domieszki atomowe), charakteryzują się tym, że następuje podstawienie jednego atomu lub jonu innym, prowadząc do odchylenia od stosunku stechiometrycznego. Na przykład w związku GaAs wprowadzoną domieszką jest atom Al, dlatego wzór kryształu najlepiej wyrazić, jako: $Ga_xAl_{1-x}As$, (gdzie $x = 0-1$)¹⁶. Warto tutaj przypomnieć, że wprowadzanie domieszek to w inżynierii materiałowej jeden ze sposobów pozwalających na modyfikację funkcjonalnych właściwości materiałów (głównie przewodności elektrycznej)¹⁷.

Do określania wzoru strukturalnego dowolnego związku chemicznego służy chemikom przede wszystkim najprostsza i jedna z pierwszych teorii wiązań – elektronowa

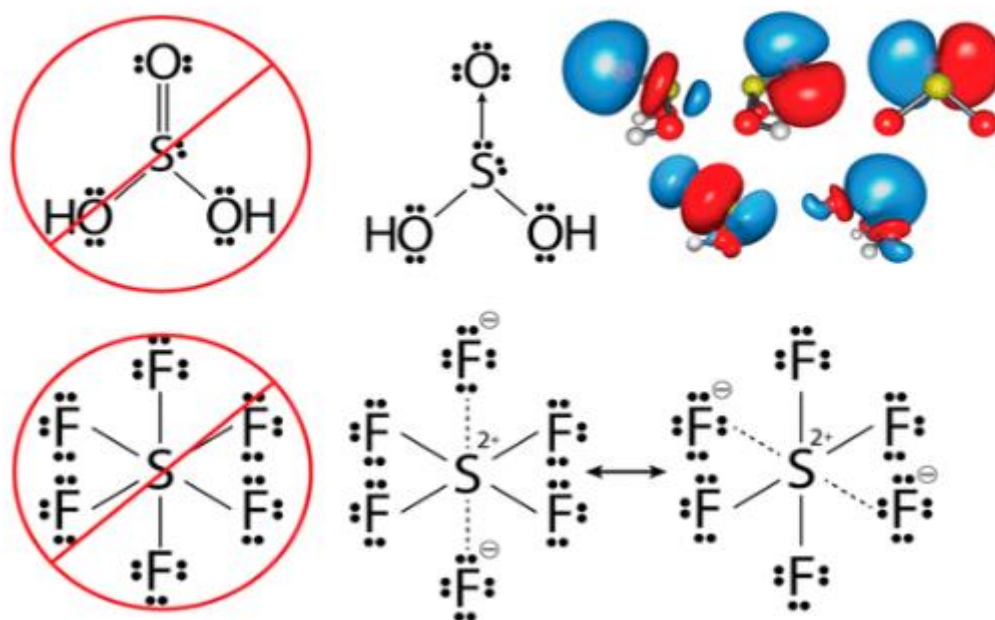
teoria wiązań G. Lewisa (1916 r.). Według Lewisa, pierwiastki tworzące dwucentrowe, dwuelektronowe wiązania wykazują wysoką stabilność (małą reaktywność), gdy osiągną sumarycznie 8 elektronów na swojej powłoce walencyjnej, spełniając tzw. regułę oktetu elektronowego¹⁸. Obecnie wiadomo, że mają zastosowanie również inne reguły takie jak reguła dubletu, 18. elektronów, czy 32. elektronów. Według tego kryterium najtrwalsze konfiguracje to odpowiednio: s^2 , s^2p^6 , $s^2p^6d^{10}$ itd., które odpowiadają konfiguracji elektronowej gazów szlachetnych. Gazy szlachetne uważano wówczas za bierne chemicznie, więc reguła oktetu (lub bardziej ogólnie: reguła helowca), tłumaczyła wysoką stabilność cząsteczek. Koncepcja stabilności związków oparta na chemicznej bierności helowców spełniała swoje zadanie do roku 1962 kiedy to Neil Bartlett otrzymał związek gazu szlachetnego: $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ ¹⁹. Kilka lat później (w 1969) J. I. Musher formalnie zdefiniował związki hiperwalencyjne (hiperkoordynacyjne)^{20,21}. Termin ten odnosi się do związków posiadających pierwiastki grup 15–18, które występują na dowolnym stopniu utlenienia z wyjątkiem najniższego (innym niż odpowiednio: 3, 2, 1 oraz 0). Przykładami związków hiperwalencyjnych są między innymi: ClF_3 , SF_6 , PCl_5 (patrz Rysunek 3) oraz wszystkie związki tworzone przez gazy szlachetne^{21,22}. Na zaprezentowanych (na rysunku 3) przykładach atomy centralne mają odpowiednio: 10 (atomy fosforu i chloru) i 12 (atom siarki) elektronów walencyjnych. Początkowo hiperwalencyjność uważano za odstępstwo od reguły oktetu i tłumaczono to tym, że wiązania w tych układach mogą się tworzyć dzięki temu, że orbitale atomu centralnego (zgodnie z teorią wiązań walencyjnych) ulegają hybrydyzacji typu d^ksp^3 (gdzie: $k=1-5$) angażując dodatkowy orbital d . Powstałe w ten sposób hybrydy wyjaśniały również geometrię powstałych związków.²³



Rysunek 3: Wzory strukturalne Lewisa-Kekulégo cząsteczek ClF_3 , SF_6 oraz PCl_5 .

Jednakże obliczenia *ab initio*^{21,22,24} wykazały, że rzeczywisty udział orbitali d w opisie struktur jest zbyt mały (lub właściwie nie istnieje) by można było uznać ten rodzaj hybrydyzacji jako podstawę wyjaśnienia koncepcji hiperwalencyjności. Na podstawie

dokładnych analiz rozkładu gęstości elektronowej i ładunków cząstkowych zlokalizowanych na atomach wykazano, że w badanych układach jedno (lub kilka) z wiązań może być uważane za jonowe, może też wykazywać charakter mieszany (w 50% jonowy i w 50% kowalencyjny) lub mieć charakter wiązania koordynacyjnego, wówczas taką strukturę można zapisać za pomocą struktur rezonansowych zgodnych z regułą oktetu (rysunek 4). Obecnie rzadko stosuje się termin hiperwalencyjność. Do opisu związków (takich jak superalkalia czy superaholgeny, o których będzie między innymi mowa w kolejnym rozdziale), w których atomy centralne tworzą wiązania poza oczekiwaną liczbę koordynacyjną, przyjęło się mówić, że są to związki o nietypowej stechiometrii.

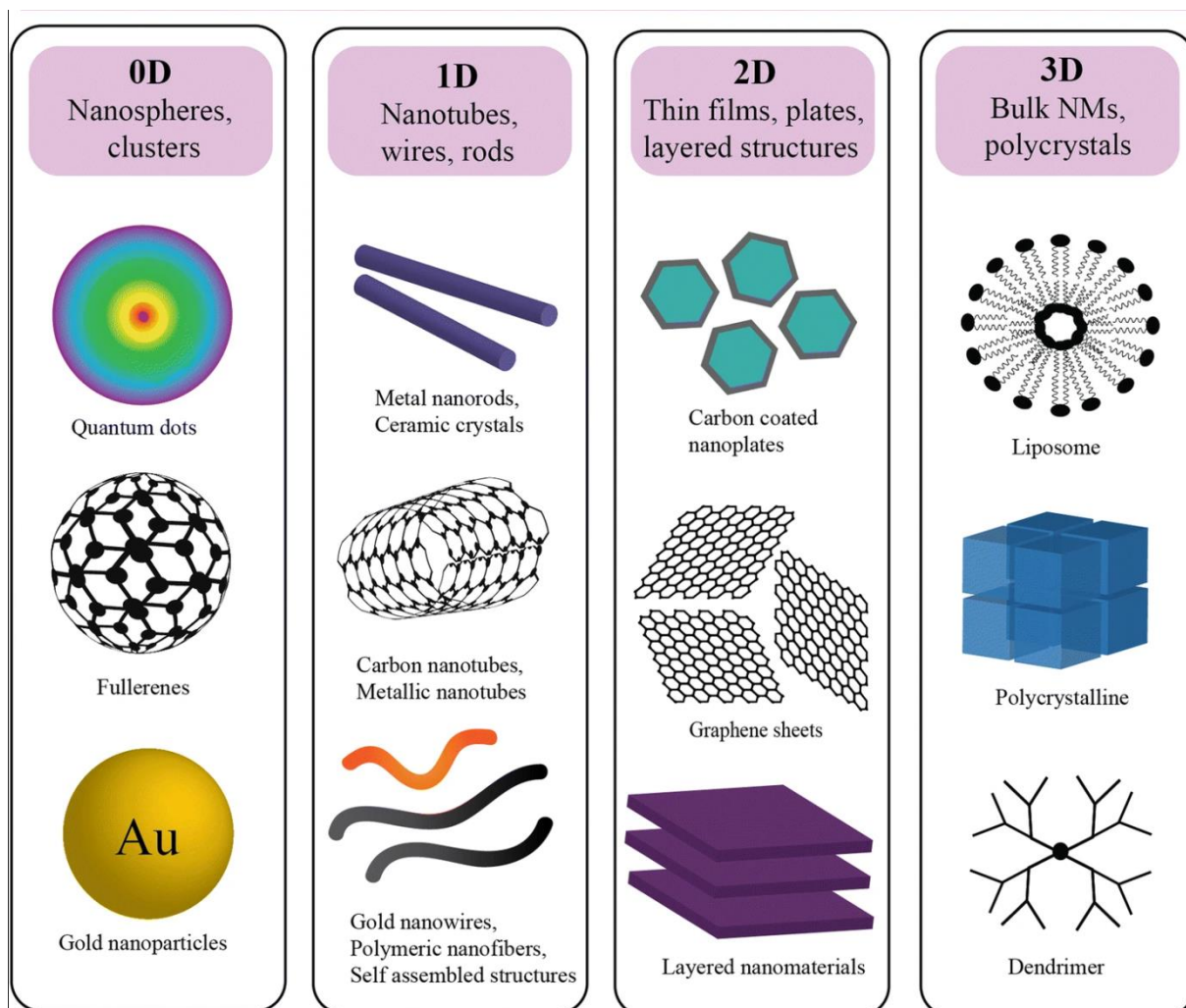


Rysunek 4: Wzory strukturalne Lewisa-Kekulégo dla cząsteczek H_2SO_3 i SF_6 (przekreślone) oraz ich korekta po przeprowadzonej analizie metodą NBO (ang. natural bond orbital).²²

1.2. Funkcjonalizacja cząsteczek

Funkcjonalizacja to proces polegający na przyłączeniu atomu lub grupy atomów (np. grupy funkcyjnej lub innych złożonych cząsteczek takich jak biomolekuły) do cząsteczki lub powierzchni w celu zmiany jej właściwości fizykochemicznych, mechanicznych lub biologicznych^{25,26} (takich jak: polaryzowalność, reaktywność, właściwości magnetyczne, kwasowość, zasadowość, chropowatość, twardość, hydrofilowość, lepkość, przewodność, biokompatybilność oraz inne)²⁶, w celu nadania im specjalnych zastosowań technologicznych. Funkcjonalizacji dokonuje się w laboratorium, w sposób kontrolowany w skali nanometrycznej (na bardzo niewielkiej części wyjściowego materiału), stwarzając możliwość precyzyjnego projektowania materiałów o pożądanych właściwościach (z ang. *tailor made materials*)²⁷. Z powodu korzystnego stosunku powierzchni do jednostki masy, uzyskane w ten sposób materiały, bardzo często wykazują inne właściwości od odpowiedników otrzymanych tradycyjnymi metodami syntezy w skali makroskopowej. Nanomateriały (NM) to układy, których przynajmniej jeden wymiar (jedna krawędź), mieści się w zakresie od 1 nm – 100 nm lub wartość powierzchni właściwej σ takiego NM jest większa od $60 \text{ m}^2 \times \text{cm}^{-3}$ ^{28,29}. Nanocząsteczki można podzielić ze względu na budowę (strukturę geometryczną, homogeniczność, morfologię czy aglomerację), chemiczny skład oraz wymiarowość (zaprezentowaną na rysunku 5). Uwzględniając strukturę przestrzenną, wyróżnić możemy NM: **0D** (m.in.: węglowe kropki kwantowe³⁰, fulereny³¹, magnetyczne nanocząsteczki³¹, np.: FeO ³², Fe_3O_4 ³²), **1D** (np.: węglowe nanorurki³³, węglowe nanowłókna³⁴, nanopręty (MgO)³⁵), **2D** (m.in.: arkusze grafenowe³⁶, nanomateriały warstwowe np.: warstwowy hexagonalny azotek boru³⁷, miedziowe nanopłytki^{38,39}), oraz **3D** (m.in.: biocząsteczki np.: liposom⁴⁰, nano-polikryształ diamentu⁴¹, związki organiczne np.: dendrymer⁴⁰).^{25,42} Wyjątkową, a zarazem charakterystyczną cechą nanocząsteczek jest dystrybucja poziomów elektronowych, które wraz z przejściem od skali „makro-” do „nano-” stają się coraz bardziej dyskretne (następuje zwiększenie fragmentacji poziomów elektronowych)⁴³. W szczególności, rozkład poziomów energetycznych nanocząsteczki, której jeden wymiar ograniczono do skali „nano-”, może odpowiadać modelowemu opisowi jednowymiarowego pudła potencjału, w którym skwantowane energie elektronu są przedstawione przy użyciu równania: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$, gdzie h – stała Plancka, m – masa cząstki, L – długość jednowymiarowego pudła ograniczonego potencjałem $V(x)$. Różnica energii pomiędzy sąsiednimi poziomami elektronowymi: $E_{n+1} - E_n = (2n + 1) \frac{h^2}{8mL^2}$ zależy

odwrotnie proporcjonalnie od rozmiaru pudła L^2 (odpowiadającemu coraz to mniejszym rozmiarom układu). Widać więc, że w przeciwieństwie do makroskopowych odpowiedników, poziomy elektronowe w nanocząsteczkach będą znacznie od siebie oddalone, co z kolei rzutuje na zmianę ich właściwości elektronowych (przez warunki kwantowania wynikające z przejścia od skali „makro-” do „nano-”)⁴³.



Rysunek 5: Klasyfikacja nanomateriałów ze względu na wymiar przestrzenny⁴².

Funkcjonalizacja, jak wspomniałem, dotyczy niewielkiej części wyjściowego materiału. Projektowanie i wytwarzanie nowych, funkcjonalizowanych cząsteczek i skala, w jakiej dokonuje się zmian strukturalnych, wymaga stosowania nie tylko metod fizycznych i chemicznych (w sensie eksperymentalnym), ale również metod chemii obliczeniowej (głównie w celach wykonania najbardziej podstawowych badań właściwości fizykochemicznych). Chemię obliczeniową wykorzystuje się nie tylko do weryfikacji dokonywanych zmian w celu ulepszenia właściwości materiału, ale również, jako

całkowicie niezależne narzędzie do projektowania i badania nowych związków chemicznych. Przykładem takiego zastosowania jest między innymi idea tworzenia „superatomów”^{44,45}. Superatomy to stabilne klastery atomów lub cząsteczek, które tworzą odrębne, nowe struktury naśladujące właściwości innych atomów lub cząsteczek. Taki nowy analog (jeśli jest zbudowany z tańszych pierwiastków) mógłby być wykorzystany jako zamiennik droższego (którego zasoby są na wyczerpaniu) pierwiastka⁴⁶. Do grupy superatomów zalicza się na przykład superalkalia i superhalogeny.

Superalkalia to związki charakteryzujące się mniejszą wartością potencjału jonizującego (IP), niż pierwiastki należące do grupy litowców (co najmniej mniejszym IP niż $IP(\text{Li})=5,39 \text{ eV}$)⁴⁷. Do superalkaliów należą między innymi związki (zaproponowane przez G. Gutseva i A. Boldyreva w 1982 roku⁴⁸) o ogólnym wzorze ML_{k+n} , gdzie M jest atomem centralnym o wysokiej elektroujemności, L to atom o niskiej elektroujemności, k oznacza maksymalną (typową) wartościowość atomu M, natomiast $n \geq 1^*$. Na podstawie powyższego wzoru sumarycznego skonstruowano i zbadano (teoretycznie jak i w niektórych przypadkach również eksperymentalnie) wiele superalkaliów, np.: Na_2Cl , Na_3O , Li_4P , Li_3S czy też BLi_6 (jak również inne w których $\text{M}=\text{Cl}$, F, O, S, N lub P zaś $\text{L}=\text{Li}$, Na, K a nawet Cs)^{48–64}. W wielu przypadkach wykazano, że wartości energii jonizacji tak skonstruowanych związków ($IE=4,31–2,30 \text{ eV}$) są niższe niż potencjał jonizacji atomu Cs ($3,89 \text{ eV}$)⁴⁷, którego wartość IP jest najniższa w układzie okresowym pierwiastków. Jak wykazano, za pomocą obliczeń kwantowo-chemicznych, przyczyną, dla której superalkalia charakteryzują się stabilnością termodynamiczną (przy swej nietypowej stechiometrii) jest istnienie silnego oddziaływania wiążącego pomiędzy metalicznymi ligandami (L) i jednocześnie antywiążącego pomiędzy L–M (co w konsekwencji prowadzi również do obniżenia wartości IP w stosunku do pojedynczego atomu L)⁶⁵.

Druga wspomniana grupa superatomów – superhalogeny, to związki chemiczne, które posiadają znacznie większe wartości powinowactwa elektronowego (EA) niż atom chloru ($EA(\text{Cl})=3,6 \text{ eV}$)⁴⁷. Do superhalogenów należą między innymi połączenia (zaprojektowane przez G. Gutseva i A. Boldyreva w 1981 r.)⁶⁶ typu: ML_{k+1} oraz $\text{MO}_{(k+1)/2}$ (gdzie M – atom centralny, L – atom ligandu o wysokiej elektroujemności, k – maksymalna (typowa) wartościowość atomu M). Teoretyczne badanie coraz to nowych układów superhalogenowych, sprowadza się przede wszystkim do konstrukcji ich anionów (głównie

* Z wielu badań teoretycznych wynika jednak, że najbardziej obiecujące pod względem uzyskiwania niskich potencjałów jonizacji są związki typu ML_{k+n} , dla których $n=1$. Superalkalia, w których $n>1$ stanowią wyjątek^{54,57}.

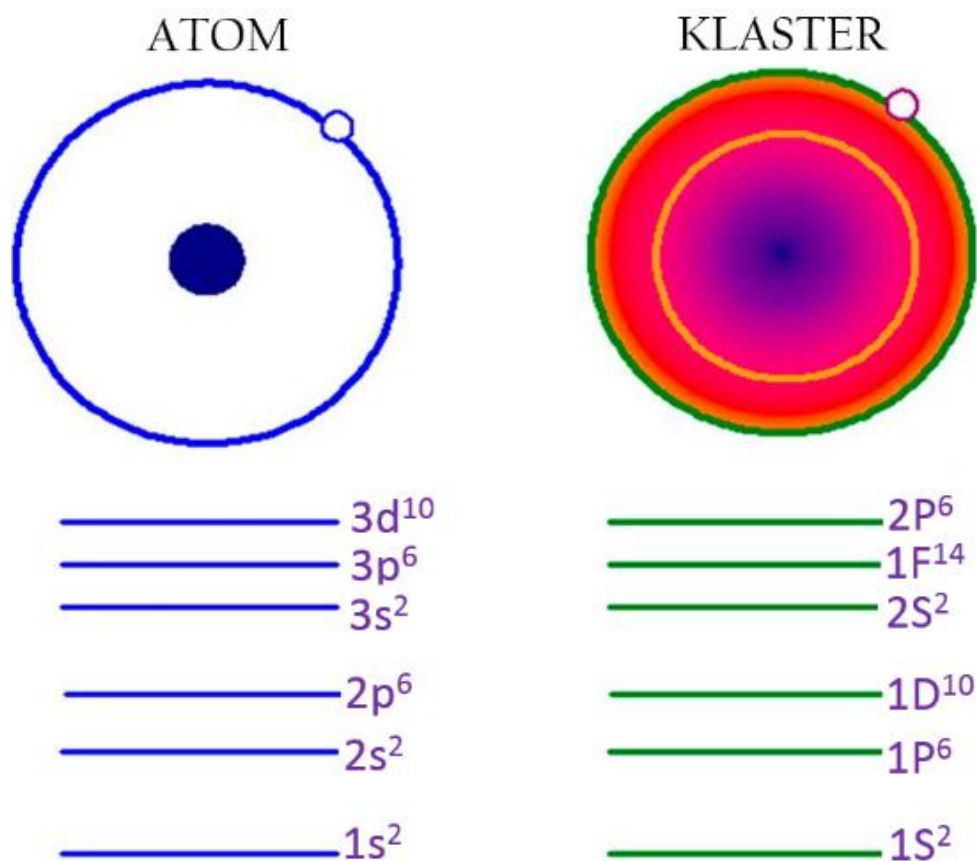
nowych połączeń typu ML_{k+1}^- lub ich odpowiedników wielordzeniowych, czyli $M_nL_{nk+1}^-$), ustalenia ich struktury i wyznaczenia wertykalnych[†] energii odrywania elektronu (VDE) charakteryzujących te aniony. Przykładami anionów superhalogenowych, których wzory odpowiadają powyższej formule i które charakteryzują się bardzo dużymi energiami wiązania elektronu (w zakresie 6 – 10 eV) są m.in.: $LiCl_2^-$, BF_4^- , $ScCl_4^-$ czy PF_6^- oraz $Mg_2Cl_5^-$, $As_3F_{16}^-$, $Al_4F_{13}^-$ i wiele innych^{67–86}. Wysoka stabilność elektronowa anionów superhalogenowych (w porównaniu z innymi anionami) jest wynikiem, możliwości delokalizacji nadmiarowego ładunku ujemnego pomiędzy większą liczbę (k+1) ligandów L oraz stabilizujący efekt elektrostatyczny pomiędzy M^{k+} i ujemnie naładowanymi L^- (co znajduje swoje odzwierciedlenie w charakterze podwójnie zajętego orbitala HOMO – jest on niewiążący w obrębie atom centralny–ligand i jednocześnie antywiążący w rejonie samych tylko ligandów)^{66,67}.

Nazwy „superalkalia” i „superhalogeny”, jak łatwo zauważyć, odnoszą się do pierwiastków układu okresowego znajdujących się w grupie 1. (litowce; ang. *alkali metals*) i 17. (fluorowce; ang. *halogens*), nawiązując w ten sposób do ich silnych właściwości redukcyjnych i utleniających (wysokich zdolności do oddawania lub przyjmowania elektronów). Przedrostek „super” uwydatnia fakt, że wspomniane cząsteczki posiadają wyjątkowe i lepsze (charakteryzowane przez odpowiednio niskie IP i duże EA) właściwości niż indywidualne składniki L (litowce lub fluorowce). Najprostszy związek superalkaliczny (oparty o zaproponowany powyżej wzór) to Li_2F , zaś najprostszy anion superhalogenowy to LiF_2^- (zgodnie z zaprezentowanym wcześniej wzorem). Alternatywnie można te cząsteczki opisać, jako cząsteczkę LiF (obojętną i zamkniętopowłokową) funkcjonalizowaną odpowiednio atomem Li lub F^- . Taki rodzaj funkcjonalizacji, w pierwszym przypadku, prowadzi do utworzenia stabilnej, obojętnej i otwartopowłokowej (o sumarycznej liczbie: 15 elektronów) cząsteczki Li_2F , w której nadmiarowy elektron na powłoce walencyjnej łatwo usunąć, ponieważ powstały w ten sposób kation (Li_2F^+) uzyskuje względnie trwałą (zamkniętopowłokową) konfigurację. W drugim przypadku, cząsteczka LiF jest funkcjonalizowana anionem F^- , co prowadzi do utworzenia anionu (zamkniętopowłokowego o sumarycznej liczbie: 22 elektronów) LiF_2^- , w którym elektrony

[†]Słowo „wertykalny” oznacza, że obliczenia kwantowo-chemiczne wykonywane są dla tej samej geometrii układu. W przypadku układów superhalogenowych jest to geometria równowagowa anionu, co wynika z faktu, że obojętne cząsteczki superhalogenów często są nietrwałe termodynamicznie lub tworzą słabo związane kompleksy van der Waalsa. Wykazano również, że dzięki takiemu podejściu teoretycznemu stosowanemu do badań superhalogenów, uzyskuje się wysoką zgodność z wynikami eksperymentalnymi⁸⁷.

uległy korzystnej delokalizacji na dwa atomy fluoru. Warto również podkreślić, że taka prosta funkcjonalizacja obojętnej cząsteczki i stosowany sumaryczny wzór do opisu superalkaliów i superhalogenów, klasyfikuje te grupy związków do układów o nietypowej stechiometrii

Do grupy superatomów można zaliczyć również klaster metalu, np.: Fe_n^{88} , Na_n^{89} , czy Al_n^{90} , jak również klaster atomów węgla (C_n) lub boru (B_n ; n oznacza kilka do nawet kilku tysięcy atomów[‡]), których strukturę i właściwości można projektować przez odpowiednie dobranie liczby „ n ” (atomów w klastrze). Stabilność tego typu układów tłumaczy się przy użyciu modelu jednorodnego gazu elektronowego (z ang. *jellium model*), w którym ładunek dodatni pochodzący od jąder atomowych traktuje się jak rozmytą sferę o skończonym promieniu, a elektrony zajmują określone powłoki (orbitale), przypominające te w pojedynczym atomie (rysunek 6).



Rysunek 6: Schemat przedstawiający układ powłok elektronowych dla atomu (po lewej) i w klastrze (w analogii do modelu atomowego (po prawej)).⁴⁶

[‡] Należy tu jednak zaznaczyć, że badania teoretyczne dotyczą, co najwyżej określenia struktury i właściwości fizykochemicznych klastra zbudowanego z kilkudziesięciu atomów⁴⁶. Jest to związane z tym, że wraz z ilością atomów w cząsteczce gwałtownie rośnie ilość możliwych izomerów. W takim przypadku do wykonania jest zbyt dużo obliczeń (kwantowo-chemicznych), a po przekroczeniu pewnej ilości „ n ” atomów stają się również niemożliwe (ze względu na dostępną moc komputerów).

Podobnie jak w modelu atomowym (gdzie stabilność cząsteczek tłumaczono regułą helowca) tak i w modelu jednorodnego gazu elektronowego, wysoką stabilność chemiczną cząsteczki uzyskuje się dla następującej liczby elektronów walencyjnych: 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, itd., (odpowiadających zamkniętopowłokowym stanom: $1S^2$, $1P^6$, $1D^{10}$, $2S^2$, $1F^{14}$, $2P^6$, $1G^{18}$, itd.⁴⁶). Przykładem takiej cząsteczki może być obojętny klaster Al_{13} , którego suma elektronów walencyjnych wynosi 39, a zatem brakuje mu jednego elektronu do osiągnięcia zamkniętopowłokowej (40-elektronowej: $1S^2$, $1P^6$, $1D^{10}$, $2S^2$, $1F^{14}$, $2P^6$) konfiguracji⁹¹. Zmierzona eksperymentalnie wartość powinowactwa do elektronu dla takiego układu wynosi 3,62 eV⁹² i jest dokładnie równa wartości EA atomu chloru⁹³. Dlatego klaster Al_{13} można nazywać pseudohalogenem, a podobieństwa wielkości EA tłumaczyć tym, że w przypadku Al_{13} nadmiarowy elektron przyłącza się do $2P^5$ (tworząc trwałą konfigurację $2P^6$), podobnie jak w przypadku fluorowców, gdzie aniony uzyskują wysoką stabilność w wyniku wypełnienia orbitala np^5 . Innym przykładem może być heterojądrowy klaster $Al_{12}P$, którego suma elektronów walencyjnych wynosi 41, a więc o jeden elektron za dużo względem odpowiedniej (40-elektronowej) trwałej konfiguracji elektronowej. Analogicznie do układu Al_{13} , taki klaster powinien naśladować właściwości redukujące metali alkalicznych. Otrzymana doświadczalnie wartość energii jonizacji dla $Al_{12}P$ wynosi 5,37 eV⁹⁴ i jest bliska wartości IP atomu litu (5,39 eV)⁴⁷, co potwierdza charakter pseudoalkaliczny cząsteczki. Warto również dodać, że cząsteczkę $Al_{12}P$ można również opisać, jako nanoklaster glinu (Al_{12}) funkcjonalizowany atomem fosforu (P).

1.3. Praktyczne zastosowanie (znane i potencjalne) superatomów w chemii

Superatomy są obecnie przedmiotem intensywnych badań naukowych ze względu na swoje unikalne właściwości i struktury. Badania te pomagają zrozumieć zjawiska chemiczne zachodzące w superatomach i prowadzą do rozwoju nowych technologii.

Jednym z dość oczywistych obszarów wykorzystania klasterów metali jest nanotechnologia. Stosowane są przede wszystkim do tworzenia nowych materiałów o unikalnych właściwościach, takich jak nanoklasy i nanotuby.⁹⁵ Superatomy są również używane do konstrukcji powłok hydrofobowych lub bakterioobójczych, a także jako nowoczesne sensory, luminofony czy też materiały stosowane w przemyśle elektronicznym, magnetycznym i zbrojeniowym (jako wysokoenergetyczne materiały).^{96,97} Warto też dodać, że superatomy, (takie jak: klasy boru i jego związki), znalazły zastosowanie w medycynie jako środki do terapii neutronowej.^{98,99} Jest to technika terapeutyczna, która wykorzystuje neutrony do niszczenia komórek nowotworowych. Ponadto, klasy metali, takie jak złoto, są stosowane w diagnostyce obrazowej, gdzie służą jako środki kontrastowe, które umożliwiają wizualizację układów biologicznych.⁹⁵

Innym obszarem zastosowań superatomów jest synteza chemiczna. Dobrym przykładem jest tutaj konkretna grupa superatomów, czyli superhalogeny, które mogą być wykorzystywane w laboratorium, jako substrat reakcji, składnik rozpuszczalnika, katalizator, a czasami jako medium reakcji i katalizator jednocześnie. W szczególności, sole LiAlH_4 , NaAlH_4 w reakcji z kwasami karboksylowymi, estrami, aldehydami i ketonami redukują wiązania podwójne (np. z utworzeniem alkoholi), a w reakcji z iminami i nitrozwiazkami tworzą aminy.^{100–104} Superhalogeny tworzą superkwasy[§] i jako takie są często stosowane, jako katalizatory w reakcjach uwodornienia, w reakcjach typu Friedla-Craftsa, acylowania, polimeryzacji, izomeryzacji i wielu innych reakcjach organicznych.^{105–108} Ponadto, warto również nadmienić, że aniony superhalogenowe w laboratorium chemicznym są najczęściej spotykane, jako komponenty cieczy jonowych (IL, z ang. *ionic liquid*), których zastosowanie w chemii jest szerokie i bardzo zróżnicowane^{109,110}. Wykazano między innymi, że ciecz IL, w której skład wchodzi AlCl_4^- (anion superhalogenowy) oraz kation 1-alkilo-3-metyloimidazoliowy, w reakcji otrzymywania etylobenzenu jest

[§] Superkwasy to układy, które posiadają większą kwasowość niż 100% kwas siarkowy(VI)¹¹¹. Do grupy superkwasów należy wiele związków, w których resztą kwasową jest anion superhalogenowy np: $(\text{SbF}_6)^-^{112}$, $(\text{AlF}_4)^-^{113}$ i $(\text{InF}_4)^-^{112}$.

jednocześnie katalizatorem i rozpuszczalnikiem, a aktywność katalityczna utrzymuje się nawet do trzystu cykli reakcyjnych¹¹⁴.

Wyjątkowa zdolność oksydacyjno-redukcyjna superhalogenów i superalkaliów pozwala je wykorzystywać do tworzenia połączeń z cząsteczkami mało reaktywnymi lub nawet biernymi chemicznie (pod względem ich zdolności do ulegania utlenieniu lub redukcji). I tak, aniony superhalogenowe mogą wiązać molekuły o bardzo wysokich potencjałach jonizacji, takie jak na przykład O_2 (IP 12.07 eV)⁴⁷ czy Xe (IP 12.13 eV)⁴⁷ z utworzeniem trwałych, nietypowych soli: $O_2^+[PtF_6]^-$ ¹¹⁵ oraz $Xe^+[PtF_6]^-$ ¹⁹. Natomiast superalkalia, dzięki niskiej energii jonizacji łączą się z cząsteczką NO_2 (o stosunkowo słabym powinowactwie do elektronu) tworząc stabilne cząsteczki typu $Na_3O^+NO_2^-$ ¹¹⁶. Badania teoretyczne dowodzą, że superhalogeny mogą być stosowane również do jonizacji cząsteczek amoniaku, chloroformu, freonu a nawet krzemionki, benzenu czy nanocząstek fullerenów^{117–119}. Superkalia natomiast, są w stanie (jak wykazano metodami kwantowo-chemicznymi) efektywnie zredukować CO_2 , N_2 oraz NO_x ($x=1, 2$)^{120–122}. Proponowany rodzaj zastosowania (utleniania i redukcji) może mieć ogromne znaczenie dla ochrony środowiska i ludzkiego zdrowia, ponieważ może przyczynić się do rozwoju technologii eliminacji gazów cieplarnianych.

Innym potencjalnym zastosowaniem superhalogenów i superalkaliów, na jakie wskazują badania teoretyczne, jest możliwość projektowania (z ich udziałem) materiałów o nieliniowych optycznych właściwościach (NLO; ang. *nonlinear optical materials*). Materiały NLO to materiały, które wykazują nieliniową zależność między indukowaną polaryzacją a natężeniem pola elektromagnetycznego, które na nie działa. Oznacza to, że ich właściwości optyczne zmieniają się w sposób nieliniowy wraz ze zmianą natężenia światła, co prowadzi do zjawisk takich jak generowanie drugiej, trzeciej i wyższych harmonicznych, modulacji amplitudy i fazy światła. Materiały nieliniowo optyczne są ważne ze względu na ich szerokie zastosowanie w technologii optycznej, w tym w produkcji laserów, przetworników częstotliwości, elementów optycznych, holografii 3D oraz w innych zastosowaniach naukowych i przemysłowych.¹²³ Jak wykazano (za pomocą obliczeń *ab initio*), aniony superhalogenowe w połączeniu z superalkaliami (na przykład BLi_6-LiF_2 , BLi_6-BeF_3 , czy OLi_3-BF_4)¹²⁴ tworzą bardzo stabilne układy molekularne (nazywane *supersolami*)¹²⁵ i charakteryzują się wysokimi wartościami pierwszej hiperpolaryzowalności (β_0) a co za tym idzie, mogą wykazywać nieliniowe własności optyczne. W poniższej tabeli 1 zebrane zostały wybrane układy superatomowe, dla których przeprowadzono

badania (metodami chemii teoretycznej) stabilności termodynamicznej oraz ich własności elektrycznych (moment dipolowy (μ), polaryzowalność (α_0) oraz hiperpolaryzowalność (β_0)).

Tabela 1: Momenty dipolowe (μ w (D)), średnie polaryzowalności (α_0 w (a.u.)) oraz średnie pierwsze hiperpolaryzowalność (β_0 w (a.u.)), kilku wybranych układów superatomowych. Sól LiF została zamieszczona w tabeli, jako związek, którego wartości μ , α_0 oraz β_0 policzone zostały w celach porównawczych.

Super(sole)	μ	α_0	β_0
Li – F¹²⁴	2,5709	9,17	90,2
B ₆ Li – F ¹²⁴	0,4219	400,25	11 459,3
B ₆ Li – LiF ₂ ¹²⁴	0,8663	356,11	17 791,0
B ₆ Li – BeF ₃ ¹²⁴	1,6811	303,04	9801,4
B ₆ Li – BF ₄ ¹²⁴	1,8546	328,49	5329,6
Li – BF ₄ ¹²⁶	2,9667	22,02	30,6
FLi ₂ – BF ₄ ¹²⁶	1,3965	29,28	21,1
OLi ₃ – BF ₄ ¹²⁶	1,0614	47,95	278,6
NLi ₄ – BF ₄ ¹²⁶	2,6460	115,55	2695,7
Li@C ₆₀ – BF ₄ ¹²⁷	6,711	489	1213
Li@C ₆₀ – BCl ₄ ¹²⁷	8,888	539	5733
Li@C ₆₀ – BBr ₄ ¹²⁷	7,994	575	10 018
FLi ₂ @C ₆₀ – BF ₄ ¹²⁸	6,97	509	2350
OLi ₃ @C ₆₀ – BF ₄ ¹²⁸	6,97	518	2258
NLi ₄ @C ₆₀ – BF ₄ ¹²⁸	7,18	533	2136
FLi ₂ @C ₆₀ – BCl ₄ ¹²⁸	8,89	585	24 431
FLi ₂ @C ₆₀ – BBr ₄ ¹²⁸	7,75	650	32 617
Li@C ₆₀ – PF ₆ ¹²⁹	20,2	494,4	1502,3

W zaprezentowanej tabeli 1, na szczególną uwagę zasługują układy, w których część kationową stanowi atom litu lub cząsteczka o charakterze superalkalicznym, zamknięta wewnątrz cząsteczki fulerenu (oznaczone jako Li@C₆₀ i np.: NLi₄@C₆₀), a część anionową stanowi superhalogen (np. BF₄ lub PF₆). Wiadomo, że fulereny funkcjonalizowane atomami metali ziem alkalicznych są przewodnikami i znajdują zastosowanie w optyce i elektronice¹³⁰. Wykazano również, że fulereny, wewnątrz których został związany obcy

atom, są bardziej reaktywne - łatwo ulegają dimeryzacji (np. Li@C_{60})¹³¹ jak również tworzą kompleksy: $\text{Li@C}_{60}\text{-BBr}_4$ ¹²⁷, $\text{Li@C}_{60}\text{-PF}_6$ ¹²⁹. Natomiast obliczenia teoretyczne wykazały, że supersole, w których superalkalia są zamknięte wewnątrz cząsteczki fullereny (np. $\text{FLi}_2\text{@C}_{60}\text{-BF}_4$) mogą charakteryzować się wyższymi wartościami pierwszej hiperpolaryzowalności ($\beta_0=2350$ a.u.) niż ich odpowiedniki klasyczne (np.: $\text{FLi}_2\text{-BF}_4$, którego obliczona wartość $\beta_0=21,1$ a.u.), co może wskazywać na jeden ze sposobów wzmocnienia nieliniowych właściwości optycznych proponowanych superatomów.

Na koniec warto jeszcze wspomnieć o innym potencjalnym zastosowaniu superatomów, jakim jest magazynowanie wodoru. W czasach kryzysu energetycznego i transformacji energetycznej związanej z koniecznością rezygnacji z węgla kopalnego, prace nad możliwością magazynowania i upowszechniania wodoru, wydaje się mieć ogromne znaczenie. Wśród chemicznych magazynów wodoru (cząsteczek chemicznych zawierających w swoim składzie dużą ilość wodoru) do najczęściej badanych należą różnego rodzaju pochodne borowodorków (np.: NH_4BH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ czy $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{BH}_4)_3^{**}$)¹³²⁻¹³⁴. Najczęstszą przeszkodą w wykorzystaniu takich cząsteczek w roli kontenerów H_2 jest ich niestabilność w temperaturze pokojowej i powolny rozkład, a także trudności w przeprowadzeniu ich syntezy. Niedawno w warunkach laboratoryjnych w reakcji $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ z KBH_4 uzyskano nietypową sól: $\text{KAl}(\text{BH}_4)_4$. Sól ta (w odróżnieniu od $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$) jest substancją stałą (wyglądem przypominająca biały proszek) i termicznej stabilności do 154°C .¹³⁵ Wysoka zawartość wodoru w soli $\text{KAl}(\text{BH}_4)_4$, a co najważniejsze jej stabilność termiczna może wskazywać (choć wymaga dalszych badań), że synteza takiego rodzaju superatomów może być jedną z form przechowywania wodoru.

^{**} Cząsteczka BH_4^- charakteryzuje się większą stabilnością elektronową (ok. $4,50$ eV)¹³⁶ niż anion chloru, można więc ją zaklasyfikować do grupy superhalogenów.

2. Cel pracy

Celem moich badań naukowych jest projektowanie i weryfikacja stabilności (geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej) cząsteczek o nietypowej stechiometrii, w których liczba wiązań pomiędzy atomami przekracza tą wynikającą z typowej wartościowości pierwiastka. Konstrukcje takich cząsteczek i teoretyczne badanie ich stabilności i właściwości fizykochemicznych, można również traktować jako sposób na sprawdzenie możliwości funkcjonalizacji znanych molekuł, poprzez wprowadzanie do ich struktury określonych atomów lub grup funkcyjnych, w celu nadania im specjalnych zastosowań (np.: technologicznych). Projektowanie różnorodnych struktur o nietypowej stechiometrii i badanie metodami teoretycznymi ich właściwości pozwala na szczegółowe poznanie ich budowy oraz rozważanie potencjalnych zastosowań.

Mój pierwszy projekt dotyczył możliwości funkcjonalizacji tlenków FeO, CoO i NiO atomami Li i Na oraz cząsteczkami Li₂ i Na₂. Moim celem było przede wszystkim określenie w jaki sposób przyłączenie jednego a następnie drugiego atomu litowca, wpłynie na właściwości magnetyczne i redukujące wspomnianych tlenków. Kolejny projekt polegał na zbadaniu, czy możliwa jest ilościowa ocena zmiany właściwości kwasowo-zasadowych tlenków metali ziem alkalicznych MO (M=Be, Mg, Ca), poddanych funkcjonalizacji tlenkami metali alkalicznych N₂O (N=Li, Na, K). Celem ostatniego projektu było przede wszystkim sprawdzenie czy kompleksy utworzone z dwóch zamkniętopowłokowych układów i o znikomym powinowactwie do elektronu, jakimi są atomy berylowca (M'=Mg, Ca) i wodorki borowców (MH₃; M=B, Al, Ga) będą stabilne termodynamicznie, a w razie pozytywnej weryfikacji ich stabilności, określenie jaka jest natura wiązania w powstałym kompleksie M'–MH₃. Dodatkowym celem, jaki sobie wyznaczyłem w tym projekcie, było również sprawdzenie możliwości utworzenia przez te układy stabilnych elektronowo anionów (M'–MH₃)⁻ (w szczególności, że badane pierwiastki metali ziem alkalicznych oraz wodorki berylowców, posiadają zerowe lub niewielkie powinowactwo do elektronu (EA<0,3 eV)).

Szczegółowe cele podjętych przeze mnie badań obejmowały:

- (i) Określenie najbardziej stabilnych izomerów zaprojektowanych układów.
- (ii) Wyznaczenie stabilności termodynamicznej ustalonych struktur, względem najbardziej prawdopodobnych procesów fragmentacji.

- (iii) Charakterystyka właściwości fizykochemicznych określanych za pomocą:
- a) potencjałów jonizacji, momentów dipolowych oraz lokalnych momentów magnetycznych wyznaczonych dla $\mathbf{MO}$, $\mathbf{MON}$ i $\mathbf{MON}_2$ (gdzie $\mathbf{M}=\text{Fe, Co, Ni}$; $\mathbf{N}=\text{Li, Na}$);
 - b) powinowactw do protonu oraz anionu wodorkowego, jak i zasadowości oraz elektrofilowości w fazie gazowej obliczonych dla $[\mathbf{MO}]$, $[(\mathbf{MO})_2]$, $[\mathbf{MON}_2\text{O}]$ (gdzie: $\mathbf{M}=\text{Be, Mg, Ca}$; $\mathbf{N}=\text{Li, Na, K}$);
 - c) powinowactw do elektronu określonych dla $\mathbf{M}'\text{--MH}_3$ (gdzie: $\mathbf{M}'=\text{Mg, Ca}$; $\mathbf{M}=\text{B, Al, Ga}$) oraz energii wiązania elektronu obliczonych dla ich anionów $(\mathbf{M}'\text{--MH}_3)^-$.

3. Metody badawcze

Przedstawione wyniki badań, zebrane w niniejszej dysertacji zostały otrzymane przy użyciu metod obliczeniowych chemii kwantowej, zaimplementowanych w pakiecie obliczeniowym *Gaussian16*¹³⁷. Natomiast początkowe geometrie badanych układów, podobnie jak ich zoptymalizowane struktury zostały zaprojektowane oraz zwizualizowane przy użyciu oprogramowania *Molden*¹³⁸ oraz *ChemCraft*¹³⁹. Szczegółowy opis zastosowanego podejścia obliczeniowego został przedstawiony w rozdziale 7., w publikacjach (**P1** – **P3**).

3.1. Metody i bazy funkcyjne zastosowane do badania tlenków metali przejściowych (FeO, CoO, NiO) funkcjonalizowanych metalami alkalicznymi (Li, Na)

Głównym zadaniem w projekcie opisywanym w publikacji **P1** było sprawdzenie w jaki sposób zmieniają się właściwości fizykochemiczne (takie jak: zdolności redukcyjne czy właściwości magnetyczne) wybranych tlenków metali przejściowych (FeO, CoO i NiO) po przyłączeniu jednego, a następnie dwóch atomów litowca (Li lub Na).

Do optymalizacji geometrii i obliczeń częstości drgań harmoniczných badanych przeze mnie tlenków: **MO**, **MON** i **MON₂** (gdzie **M** = Fe, Co, Ni; **N** = Li, Na) oraz ich kationów: **MO⁺**, **MON⁺** i **MON₂⁺** wykorzystałem metodę B3LYP^{140,141} przy użyciu bazy opracowanej przez Pople’a i współpracowników, wzbogaconą o funkcje polaryzacyjne i dyfuzyjne jakości *triple-zeta* w strefie walencyjnej 6-311+G(d)¹⁴². W celu zwiększenia dokładności uzyskanych wyników zastosowałem również metodę sprzężonych klasterów uwzględniającą wzbudzenia pojedyncze, podwójne i potrójne (w formie nieiteracyjnej) CCSD(T)¹⁴³ oraz nieco powiększoną bazę Pople’a 6-311+G(3df)¹⁴². Wartości energii elektronowych uzyskane na poziomie CCSD(T)/6-311+G(3df) dla struktur równowagowych (otrzymanych wspomnianą metodą DFT) posłużyły mi do oszacowania dokładnych wartości pierwszych potencjałów jonizacji układów obojętnych oraz do oceny stabilności termodynamicznej analizowanych funkcjonalizowanych układów. Wartość pierwszego potencjału jonizacji została przeze mnie obliczona, jako różnica energii elektronowych kationu i układu obojętnego uzyskanych dla ich geometrii równowagowych (definiowana, jako wartość adiabatyczna - AIP).

Zaproponowane podejście teoretyczne (użycie CCSD(T)/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d)) do badania stabilności geometrycznej (z uwzględnieniem różnych możliwych stopni degeneracji spinowej (multipletowości, $M=2S+1$)) i elektronowej zostało przeze mnie

zweryfikowane na tlenkach niezmodyfikowanych (FeO, CoO i NiO). W szczególności, uzyskane w wyniku obliczeń teoretycznych wartości energii jonizacji oraz momenty dipolowe tlenków żelaza, kobaltu i niklu porównałem z wynikami eksperymentalnymi (zaprezentowanymi w poniższej tabeli 2; patrz również publikacja **P2.t1**).

Tabela 2: Potencjały jonizacji (wartość zmierzona doświadczalnie $IP_{exp.}$ i obliczone AIP w (eV)) oraz momenty dipolowe (μ ; wyznaczone teoretycznie (teo.) i eksperymentalnie (exp.), w (D)) tlenków FeO, CoO i NiO.

tlenek	$IP_{exp.}$	AIP ^(B3LYP)	AIP ^{(CCSD(T))}	$\mu_{exp.}$	$\mu_{teo.}$
FeO	$8,56 \pm 0,01$	8,860	8,507	$4,5 \pm 0,03$	5,270
CoO	$8,69 \pm 0,2$	8,769	8,355	$4,5 \pm 0,1$	4,679
NiO	$8,77 \pm 0,18$	9,270	8,964	$4,5 \pm 0,2$	4,746

Uzyskane przeze mnie wyniki wskazują, że najbardziej stabilne tlenki FeO, CoO i NiO występują odpowiednio w stanie kwintetowym, kwartetowym i trypletowym, natomiast najbardziej stabilne struktury ich kationów (FeO^+ , CoO^+ i NiO^+) występują w stanie sekstetowym, kwintetowym i kwartetowym. Jest to zgodne z prezentowanymi w literaturze zarówno danymi eksperymentalnymi^{144,145}, jak i z wcześniejszymi przeprowadzonymi przez innych naukowców obliczeniami^{146–148}. Analiza uzyskanych wartości AIP (adiabatycznych potencjałów jonizacji) oszacowanych metodą B3LYP/6-311+G(d) (AIP^(B3LYP)) oraz CCSD(T)/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d) (AIP^{(CCSD(T))}) wskazuje na to, że w nieco lepszej zgodności z wynikiem zmierzonym eksperymentalnie pozostaje wartość AIP^{(CCSD(T))}, dlatego w części dotyczącej dyskusji samych wyników (uzyskanych dla funkcjonalizowanych FeO, CoO i NiO) będę się odnosić jedynie do wartości AIP oszacowanych na poziomie CCSD(T)/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d). Warto jednak podkreślić, że zaprezentowane dane w tabeli 2 (multipletowości, wartości pierwszego potencjału jonizacji (AIP), oraz momenty dipolowe (μ)) pozostają w ogólnie dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi, co potwierdza słuszność takiego podejścia obliczeniowego do badania stabilności geometrycznej, elektronowej i termodynamicznej wybranych tlenków metali przejściowych, funkcjonalizowanych atomami litu i sodu.

Stabilność termodynamiczną badanych układów (form obojętnych oraz kationowych) potwierdziłem na drodze analizy najbardziej prawdopodobnych procesów fragmentacji:



- b) $\text{MON} \rightarrow \text{M} + \text{NO} // \text{MON}^+ \rightarrow \text{M}^+ + \text{NO} // \text{MON}^+ \rightarrow \text{M} + \text{NO}^+$
 c) $\text{MON}_2 \rightarrow \text{MON} + \text{N} // \text{MON}_2^+ \rightarrow \text{MON} + \text{N}^+$
 d) $\text{MON}_2 \rightarrow \text{MO} + \text{N}_2 // \text{MON}_2^+ \rightarrow \text{MO} + \text{N}_2^+$
 e) $\text{MON}_2 \rightarrow \text{M} + \text{N}_2\text{O} // \text{MON}_2^+ \rightarrow \text{M} + \text{N}_2\text{O}^+$

Wartości energii swobodnych Gibbsa ΔG_r^{298} reakcji (**a** – **e**) zostały obliczone przy użyciu energii elektronowych każdego z indywiduów wyznaczonych na poziomie CCSD(T)/6-311+G(3df) skorygowanych o poprawkę termiczną oraz człon entropowy uzyskane na poziomie B3LYP/6-311+G(d) dla temperatury $T=298,15$ K i przy ciśnieniu 1 atm.

Rozkład ładunku elektronowego oraz spinowe lokalne momenty magnetyczne we wszystkich badanych układach otrzymałem przeprowadzając analizę NBO (ang. *natural bond orbital*)^{149–153}. Zastosowanie powyższej analizy pozwoliło mi na sprawdzenie rozkładu ładunków cząstkowych na poszczególnych atomach, ujawniając charakter oddziaływania międzyatomowego. Spinowe lokalne momenty magnetyczne na każdym z atomów obliczyłem jako różnicę między liczbą elektronów o spinie α i β (w oparciu o konfigurację elektronową uzyskaną za pomocą analizy NAO (ang. *natural atomic orbital*) w schemacie NBO (ang. *natural bond orbital*)).

3.2. Podejście teoretyczne zastosowane do badania kwasowości i zasadowości tlenków metali ziem alkalicznych (BeO, MgO, CaO) funkcjonalizowanych tlenkami metali alkalicznych (Li₂O, Na₂O, K₂O)

W projekcie opisywanym w publikacji **P2** do optymalizacji geometrii i obliczeń częstości drgań harmonicznym wszystkich badanych układów: **MO**, (**MO**)₂, **MON₂O**, jak również ich form sprotonowanych oraz uwodornionych ([**MO**]⁺H⁺, [(**MO**)₂]⁺H⁺, [**MON₂O**]⁺H⁺ oraz [**MO**]H₂, [(**MO**)₂]H₂, [**MON₂O**]H₂, gdzie: **M** = Be, Mg, Ca; **N** = Li, Na, K) wykorzystałem metodę MP2 (ang. *Møller-Plesset second order*^{154–156}) oraz bazę jakości *triple-zeta*, aug-cc-pVTZ¹⁵⁷, przy czym wszystkie orbitale (włącznie z orbitalami opisującymi elektrony rdzeniowe) były uwzględniane podczas wyznaczania efektów korelacyjnych (MP2=Full). W celu dokładnego oszacowania wartości względnych energii otrzymanych izomerów (metodą MP2), a także do obliczeń własności kwasowo-zasadowych, użyłem metody CCSD(T)(*full*) w tej samej bazie (aug-cc-pVTZ).

Powinowactwo do protonu (PA, ang. *proton affinity*) tlenków: [**MO**], [(**MO**)₂], [**MON₂O**] oraz powinowactwo do jonu wodorkowego (HA, ang. *hydride affinity*)

powstałych kationów $[\mathbf{MO}]H^+$, $[(\mathbf{MO})_2]H^+$, $[\mathbf{MON}_2\mathbf{O}]H^+$ obliczyłem korzystając z poniższych równań (6 i 7)¹⁵⁸:

$$PA = E_B + E_{H^+} - E_{BH^+} \quad (6)$$

$$HA = E_{BH^+} + E_{H^-} - E_{BH_2} \quad (7)$$

gdzie: B = $\mathbf{MO}$, $(\mathbf{MO})_2$ oraz $\mathbf{MON}_2\mathbf{O}$, natomiast E to energia elektronowa obliczona na poziomie CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Zasadowość (rozumianą w myśl teorii kwasów i zasad Brønsteda, jako cząsteczkę która przyłącza proton) i kwasowość (zgodną z teorią Lewisa, jako zdolność cząsteczki do przyjęcia pary elektronowej) badanych układów określiłem obliczając odpowiednio wartości energii swobodnej Gibbsa deprotonowania BH^+ (GPB, ang. *gas-phase basicity*)¹⁵⁸ i energii swobodnej Gibbsa odrywania anionu wodorowego od BH_2 (GPE, ang. *gas-phase electrophilicity*)¹⁵⁸ w fazie gazowej (przy użyciu energii elektronowych obliczonych na poziomie CCSD(T)/aug-cc-pVTZ skorygowanych o energię drgań zerowych, poprawkę termiczną oraz człon entropowy uzyskany metodą MP2 w warunkach standardowych)¹⁵⁸.

Stabilność termodynamiczna tlenków mieszanych $\mathbf{MON}_2\mathbf{O}$, a także wszystkich uwodornionych form ($\mathbf{MOH}_2$, $(\mathbf{MO})_2H_2$ i $\mathbf{MON}_2OH_2$) badanych cząsteczek została przeze mnie zweryfikowana poprzez określenie energii swobodnej Gibbsa (ΔG_r^{298} ; obliczonej podobnie jak GPB i GPE czyli na poziomie CCSD(T) z korektą uzyskaną metodą MP2) dla odpowiednich reakcji rozpadu na $\mathbf{MO}$ i N_2O oraz względem reakcji dehydrogenacji (**a** – **c**) i dehydratacji (**d** – **f**):

- a) $\mathbf{MOH}_2 \rightarrow \mathbf{MO} + H_2$
- b) $(\mathbf{MO})_2H_2 \rightarrow (\mathbf{MO})_2 + H_2$
- c) $\mathbf{MON}_2OH_2 \rightarrow \mathbf{MON}_2O + H_2$
- d) $\mathbf{MOH}_2 \rightarrow \mathbf{M} + H_2O$
- e) $(\mathbf{MO})_2H_2 \rightarrow \mathbf{M}_2O + H_2O$
- f) $\mathbf{MON}_2OH_2 \rightarrow \mathbf{MON}_2 + H_2O$

3.3. Prowadzenie obliczeń dla kompleksów $M'-MH_3$ oraz ich anionów $(M'-MH_3)^-$, gdzie $M' = Mg, Ca$, natomiast $M = B, Al, Ga$

Ze względu na nietypową naturę wiązania w kompleksach obojętnych $M'-MH_3$ (gdzie: $M' = Mg, Ca$; $M = B, Al, Ga$), jak i w związku z zamiarem zbadania ich anionów $(M'-MH_3)^-$ teoretyczne podejście wymagało zastosowania bardzo dokładnych metod i użycia stosunkowo dużej bazy funkcyjnej. Wykonując badania stabilności geometrycznej, wszystkich analizowanych molekuł (opisanych w publikacji **P3**), do optymalizacji geometrii i obliczenia częstości drgań harmoniczných, zastosowałem metodę CCSD (ang. *coupled cluster with single and double excitations*)^{159–162} w połączeniu z bazą Dunninga, jakości *triple-zeta*, aug-cc-pVTZ dla atomów B, Al, Ga, H i Mg oraz aug-cc-pVTZ-PP¹⁶³ dla atomów Ca (PP-oznacza pseudopotencjał opisujący niewalencyjne elektrony rdzenia), przy czym wszystkie orbitale (włącznie z orbitalami opisującymi elektrony rdzeniowe) były uwzględniane podczas wyznaczania efektów korelacyjnych (CCSD=Full). W celu dokładnego oszacowania stabilności termodynamicznej wszystkich kompleksów $M'-MH_3$ (zarówno układów obojętnych jak i ich anionów) oraz powinowactwa elektronowego, zastosowałem metodę CCSD(T)=Full.

W oparciu o uzyskane energie elektronowe (obliczone na poziomie CCSD(T)//CCSD/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP) oszacowałem wartości adiabatycznego powinowactwa do elektronu (AEA, ang. *adiabatic electron affinities*) charakteryzujące badane układy obojętne. Wartości AEA zostały przeze mnie obliczone, jako różnica energii elektronowych układu obojętnego ($M'-MH_3$) i anionu $(M'-MH_3)^-$ uzyskanych dla ich geometrii równowagowych.

Wertykalne energie wiązania nadmiarowego elektronu (VDE, ang. *vertical electron detachment*) charakteryzujące badane stany anionowe obliczałem (dla odpowiednich geometrii równowagowych) techniką bezpośrednią przy użyciu metody OVGf (ang. *outer – valence green's function*)^{164–171}, której podstawę stanowi formalizm funkcji Greena, i która ma charakter perturbacyjny. Wyniki uzyskane metodą OVGf uznawane są za wiarygodne, gdy wartość współczynnika PS (ang. *pole strength*) jest wyższa niż 0,80¹⁷². W przeprowadzonych przeze mnie obliczeniach, wartości PS były wyższe niż 0,905 we wszystkich analizowanych przypadkach.

Stabilność termodynamiczną badanych układów (form obojętnych oraz anionowych) potwierdziłem na drodze analizy najbardziej prawdopodobnych procesów fragmentacji:

- a) $\mathbf{M}'\text{-MH}_3 \rightarrow \mathbf{M}' + \mathbf{MH}_3 // (\mathbf{M}'\text{-MH}_3)^- \rightarrow \mathbf{M}' + (\mathbf{MH}_3)^-$
b) $\mathbf{M}'\text{-MH}_3 \rightarrow \mathbf{M}'\mathbf{MH} + \mathbf{H}_2 // (\mathbf{M}'\text{-MH}_3)^- \rightarrow (\mathbf{M}'\mathbf{MH})^- + \mathbf{H}_2$
c) $\mathbf{M}'\text{-MH}_3 \rightarrow \mathbf{M}'\mathbf{H} + \mathbf{MH}_2 // (\mathbf{M}'\text{-MH}_3)^- \rightarrow \mathbf{M}'\mathbf{H} + (\mathbf{MH}_2)^-$
d) $\mathbf{M}'\text{-MH}_3 \rightarrow \mathbf{M}'\mathbf{H}_2 + \mathbf{MH} // (\mathbf{M}'\text{-MH}_3)^- \rightarrow \mathbf{M}'\mathbf{H}_2 + (\mathbf{MH})^-$

Wartości energii swobodnych Gibbsa ΔG_r^{298} reakcji (**a** – **d**) zostały obliczone przy użyciu energii elektronowych każdego z indywiduów wyznaczonych na poziomie CCSD(T)/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP skorygowanych o energię drgań zerowych, poprawkę termiczną oraz człon entropowy uzyskane na poziomie CCSD w warunkach normalnych, czyli według równania (12):

$$\Delta G_r^{298} = \Delta E_{(\text{CCSD(T)})} - \Delta E_{(\text{CCSD})} + \Delta G_r^{298}_{(\text{CCSD})} \quad (12)$$

gdzie: $\Delta E_{(\text{CCSD(T)})}$, $\Delta E_{(\text{CCSD})}$ – zmiany energii elektronowych reakcji (**a-d**) otrzymane odpowiednio przy użyciu metody CCSD(T) oraz CCSD; $\Delta G_r^{298}_{(\text{CCSD})}$ to zmiana energii swobodnej Gibbsa reakcji oszacowana przy użyciu metody CCSD.

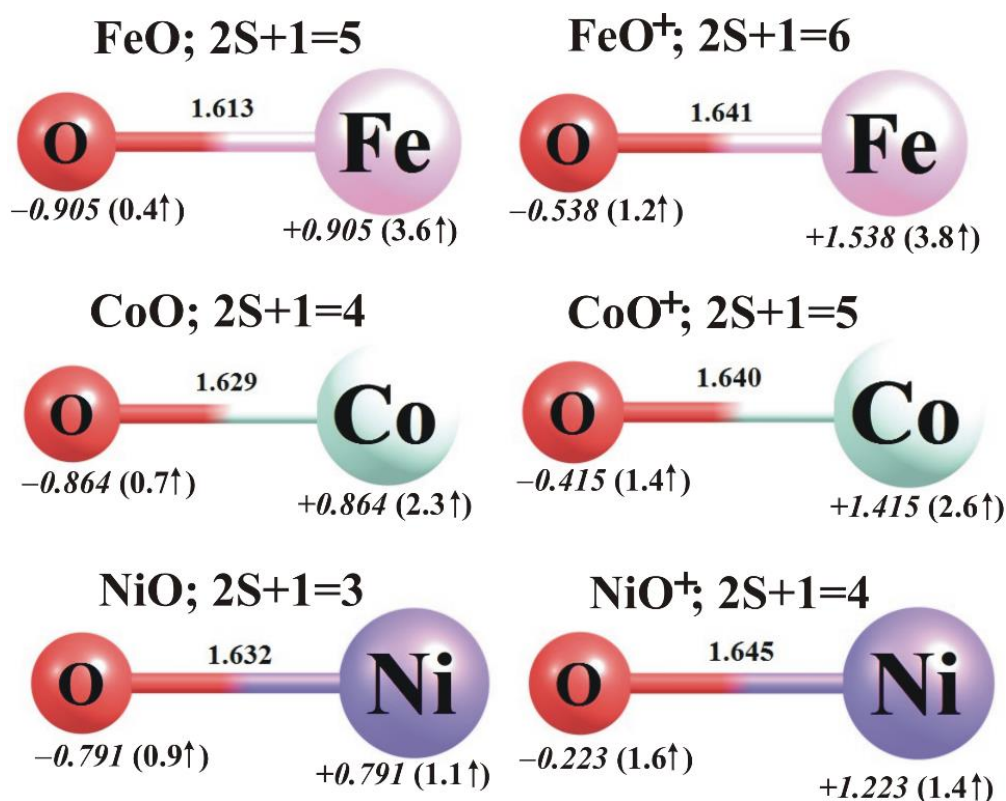
Rozkład ładunków cząstkowych we wszystkich badanych układach obojętnych jak i ich anionach otrzymałem przeprowadzając analizę NBO (ang. natural bond orbital). Zastosowanie powyższej analizy pozwoliło mi określić przede wszystkim rodzaj oddziaływania pomiędzy pierwiastkiem ziem alkalicznych (**M'**) a wodorkiem borowca (**MH₃**), udział hybryd atomowych w tworzeniu wiązań, a także wyjaśnić stabilność elektronową powstałych anionów (**M'**-**MH₃**)⁻.

4. Dyskusja wyników

Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań, zostały również opisane w trzech publikacjach, stanowiących podstawę mojej pracy doktorskiej i umieszczonych w formie załączników (w rozdziale 7). W trakcie omawiania wyników badań, powoływałem się na informacje zawarte w tych publikacjach. W szczególności chcąc odwołać się do rysunku lub tabeli, korzystałem z następującego wzoru: **PX.r/t/eq**, gdzie **X** oznacza *numer publikacji*, natomiast **r/t/eq** – *rysunek, tabelę, równanie* (na przykład **P1.r1** oznacza *rysunek 1, w publikacji 1*).

4.1. Funkcjonalizacja tlenków metali przejściowych (FeO, CoO, NiO) metalami alkalicznymi (Li, Na) – skutkujące obniżeniem potencjału jonizacji

Jak już wspomniałem powyżej, celem mojej pracy nad funkcjonalizacją tlenków FeO, CoO i NiO atomami litu i sodu było przede wszystkim sprawdzenie czy tego rodzaju modyfikacja sprawi, że powstałe tlenki mieszane będą posiadały oprócz charakterystycznych właściwości magnetycznych, również silne właściwości redukujące (charakterystyczne dla litowców). Wyniki, jakie uzyskałem dla tlenków **MON** i **MON₂** analizowałem pod kątem zmian właściwości tlenku **MO** po wprowadzeniu jednego, a następnie drugiego atomu **N** (**M**=Fe, Co i Ni; **N**=Li, Na). Podstawą moich analiz porównawczych były między innymi, przedstawione na poniższym rysunku 7 (**P1.r1**), parametry (takie jak: odległości **M–O**, multipletowość, ładunki cząstkowe oraz lokalne momenty magnetyczne) charakteryzujące struktury obojętnych tlenków FeO, CoO i NiO oraz ich form kationowych (FeO⁺, CoO⁺ i NiO⁺), uzyskane na poziomie obliczeniowym CCSD(T)/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d)). Natomiast wpływ na właściwości redukcyjne wprowadzanych do struktur tlenków **MO** atomów litowców, był porównywany z obliczonymi wartościami AIP^{(CCSD(T))} wynoszącymi odpowiednio: 8,51 eV dla FeO, 8,36 eV dla CoO i 8,96 eV dla NiO.



Rysunek 7: Struktury równowagowe obojętnych układów FeO, CoO i NiO (po lewej) oraz ich kationów (po prawej) wraz z odpowiadającą im multipletowością. Długości wiązań w (Å), ładunki cząstkowe (zaznaczone kursywą) zlokalizowane na atomach uzyskane w schemacie NBO (ang. natural bond orbital) w (a.u.), a także (w nawiasach) lokalne spinowe momenty magnetyczne w (μ_B) oraz ich orientacja (strzałka).

4.1.1. Struktury równowagowe obojętnych układów: MON i MON₂ (gdzie M = Fe, Co, Ni; N = Li, Na)

Parametry geometryczne oraz inne właściwości (multipletowość, ładunki cząstkowe wynikające z rozkładu gęstości elektronowej, lokalne momenty magnetyczne) charakteryzujące najbardziej stabilne cząsteczki MON i MON₂ zostały zaprezentowane na rysunkach **P1.r2** i **P1.r4**, a odpowiadające im wartości AIP i momenty dipolowe zostały przedstawione w tabeli **P1.t2**. Dodatkowo, na potrzeby niniejszej dyskusji najważniejsze parametry tych cząsteczek, które były poddane analizie porównawczej zostały zebrane w poniższej tabeli 3.

Tabela 3: Długości wiązań $r_{(M-O)}$ i $r_{(O-N)}$ w (Å), ładunki cząstkowe (q w (a.u.)) zlokalizowane na atomach i uzyskane w schemacie NBO (ang. natural bond orbital), lokalne spinowe momenty magnetyczne (μ_s w (μ_B)) wraz z ich orientacją (strzałka), oraz momenty dipolowe (μ w (D)) obliczone dla geometrii równowagowych stanów podstawowych **MON** i **MON₂** (gdzie **M** = Fe, Co, Ni; **N** = Li, Na).

(2S+1)Układ	$r_{(M-O)}$	$r_{(O-N)}$	q_M	q_O	q_N	$\mu_s(M)$	$\mu_s(O)$	μ
⁶ FeOLi	1,77	1,65	+0,63	-1,60	+0,97	4,8↑	0,2↑	6,45
³ CoOLi	1,76	1,61	+0,69	-1,64	+0,95	2,0↑	0,0↑	3,00
² NiOLi	1,74	1,61	+0,71	-1,66	+0,95	1,0↑	0,0↑	2,67
⁶ FeONa	1,74	2,02	+0,58	-1,55	+0,98	4,8↑	0,2↑	7,84
³ CoONa	1,69	2,07	+0,44	-1,38	+0,94	1,8↑	0,2↑	6,47
² NiONa	1,69	2,08	+0,43	-1,37	+0,94	0,8↑	0,2↑	6,45
⁵ FeOLi ₂	1,86	1,70	-0,08	-1,70	+0,89	3,9↑	0,1↑	5,93
⁴ CoOLi ₂	1,88	1,69	-0,10	-1,70	+0,90	2,9↑	0,1↑	5,39
³ NiOLi ₂	1,85	1,69	-0,15	-1,68	+0,91	1,9↑	0,1↑	4,63
⁵ FeONa ₂	1,80	2,10	-0,12	-1,64	+0,88	3,9↑	0,1↑	5,91
⁴ CoONa ₂	1,81	2,09	-0,15	-1,65	+0,90	2,9↑	0,1↑	5,50
³ NiONa ₂	1,79	2,09	-0,21	-1,63	+0,92	1,8↑	0,2↑	4,70

Uzyskane przeze mnie wyniki wskazują, że minimum globalnym na hiperpowierzchni energii potencjalnej wszystkich tlenków **MOLi** oraz **FeONa** odpowiadają struktury liniowe (o symetrii $C_{\infty v}$). W przypadku tlenków **CoONa** i **NiONa** geometriom równowagowym odpowiadają struktury zgięte (o symetrii C_s), w których kąty $\angle \text{MON}$ wynoszą odpowiednio ca. 103° i 101° (patrz rysunek **P1.r2**). Z porównania parametrów geometrycznych **MON** z odpowiednim **MO** wynika, że przyłączenie atomu litowca (**N**) do tlenku **MO** prowadzi do wydłużenia wiązania **M–O** w otrzymanych tlenkach **MON**. W szczególności, dla **FeON**, **CoON** i **NiON** wzrost długości wiązania **M–O** wynosił odpowiednio 0,13–0,15 Å, 0,06–0,13 Å i 0,06–0,11 Å (tabela 3 i rysunek 7).

Przeprowadzona analiza NBO (ang. natural bond orbital) wykazała, że wydłużanie wiązań pomiędzy atomami **M–O** w układach **MON** względem odpowiedniego tlenku metalu **MO** w wyniku przyłączenia atomu litowca, wiąże się ze zmianą rozkładu gęstości elektronowej w otrzymanej funkcjonalizowanej cząsteczce. Dodatek atomu Li lub Na do

badanych tlenków metali przejściowych, prowadzi do wzrostu cząstkowego ładunku ujemnego na tlenie w zakresie od 0,52 do 0,87 a.u. oraz do redukcji cząstkowego ładunku dodatniego na metalu przejściowym o około 0,08 – 0,43 a.u (tabela 3 i rysunek 7 powyżej). Łatwo zauważyć (patrz tabela 3), że suma ładunków cząstkowych zlokalizowanych na fragmencie **MO** jest bliska $-1,0$ a.u., natomiast na atomie **N** jest on odpowiednio dodatni (ok. $+1,0$ a.u.), co wskazuje na silnie jonowy charakter badanych tlenków mieszanych, które można traktować jako parę jonową $(\text{MO})^- \text{N}^+$. Zmiany rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce, znajdują również odzwierciedlenie w momentach dipolowych (μ) otrzymanych mieszanych tlenków **MON**. Jak wynika z obliczeń (przedstawionych w tabeli 3 oraz **P1.t2**) we wszystkich przypadkach są one stosunkowo duże i mieszczą się w granicach $2,7\text{--}7,8$ D. Porównanie momentów dipolowych badanych **MON** z odpowiednimi wartościami tlenków **MO** (patrz tabela 2 oraz **P1.t1**) wskazuje na to, że przyłączenie atomu litu lub sodu do FeO powoduje wzrost momentu dipolowego (o $1,18\text{--}2,57$ D), a w przypadku tlenków CoO i NiO, polarność cząsteczek zwiększa się jedynie w wyniku modyfikacji atomem sodu (o ok. $1,8$ i $1,7$ D). Natomiast wprowadzenie atomu Li do tlenków CoO i NiO, prowadzi do obniżenia wartości momentów dipolowych CoOLi i NiOLi (w porównaniu do form niezmodyfikowanych) o $1,67$ i $2,08$ D.

Przyłączenie atomów litowców do tlenków metali przejściowych może też mieć wpływ na właściwości magnetyczne badanych układów, co można zauważyć porównując multipletowości **MO** i **MON**. Jak wynika z moich obliczeń, wprowadzenie litowca do tlenku FeO prowadzi do otrzymania układów FeON o multipletowości ($M=6$) wyższej, a w przypadku tlenków CoO i NiO do otrzymania układów CoON ($M=3$) i NiON ($M=2$) o obniżonej multipletowości (w stosunku do multipletowości niezmodyfikowanych tlenków; patrz tabela 3 oraz **P1.r1** i **P1.r2**). Z tymi zmianami sprzężone są przede wszystkim modyfikacje lokalnych spinowych momentów magnetycznych atomów Fe, Co i Ni występujących w badanych tlenkach. W szczególności, przyłączenie atomu Li lub Na do FeO skutkuje zwiększeniem lokalnego spinowego momentu magnetycznego o $1,2 \mu_B$ na atomie Fe, a w przypadku CoO i NiO do spadku odpowiednio o $0,3\text{--}0,5 \mu_B$ i $0,1\text{--}0,3 \mu_B$ na atomach Co i Ni, prowadząc tym samym do zmian w całkowitej liczbie spinowej S spinowego momentu pędu, z którym jest sprzężony spinowy moment magnetyczny.

Z przeprowadzonych przeze mnie obliczeń stabilności układów **MON₂** (po dodaniu drugiego atomu litowca do tlenku **MON**) wynika, że ich najbardziej stabilne struktury są płaskie (o symetrii C_{2v}), w których oba atomy **N** (Li lub Na) przyłączone są do atomu tlenu

(tworząc kąty $\angle NON$ rozwarte we wszystkich przypadkach, w zakresie: $\sim 161^\circ$ – 175° ; patrz **P1.r4**). Z porównania parametrów geometrycznych MON_2 i MON (przedstawionych w tabeli 3 i na rysunkach **P1.r2** i **P1.r4**) wynika, że wprowadzenie drugiego atomu litowca do badanych tlenków MON prowadzi do dalszego wydłużenia wiązania $M-O$ i nieznacznego zwiększenia odległości $O-N$. W układach $FeON_2$, $CoON_2$ i $NiON_2$ długość wiązania $M-O$ i $O-N$ jest dłuższa o odpowiednio 0,06–0,12 Å i 0,01–0,08 Å (w porównaniu do analogicznych odległości w $FeON$, $CoON$ i $NiON$).

Analiza ładunków cząstkowych (zebranych w tabeli 3) zlokalizowanych na atomach w układach MON_2 wskazuje na znaczny wzrost gęstości elektronowej na podjednostce MO wraz z przyłączeniem drugiego atomu N do tlenku MON . Zmiany te prowadzą do zwiększenia ujemnego cząstkowego ładunku na tlenku MO do około $-1,8$ a.u., gdzie odpowiedni ładunek dodatni znajduje się na obu atomach N . Silnie polarny charakter cząsteczek MON_2 znajduje swoje odzwierciedlenie w dużych wartościach momentów dipolowych (4,63–5,93 D) charakteryzujących te układy. Warto dodać, że momenty dipolowe tlenków MON_2 są większe lub porównywalne do wielkości momentów dipolowych odpowiednich tlenków MO . Natomiast z porównania momentów dipolowych MON i MON_2 wynika, że te ostatnie mają charakter na ogół mniej polarny (o około 0,52–1,93 D), z wyjątkiem struktur $CoOLi_2$ oraz $NiOLi_2$, których momenty dipolowe wzrastają o około 2,4 i 2,0 D (w porównaniu do μ obliczonych dla $CoOLi$ i $NiOLi$).

Na szczególną uwagę, w przypadku stanów podstawowych $FeON_2$, $CoON_2$ i $NiON_2$ zasługuje fakt, że układy te charakteryzują się dokładnie taką samą multipletowością (odpowiednio kwintetową, kwartetową i trypletową) jak odpowiadające im niezmodyfikowane tlenki (tabela 3 oraz rysunek 7). Można więc powiedzieć, że po przyłączeniu dwóch atomów litowca do badanych tlenków metali przejściowych ich właściwości magnetyczne nie ulegną zmianie. Subtelne zmiany widać jedynie w lokalnych spinowych momentach magnetycznych, które uległy nieznacznemu zwiększeniu (o 0,3–0,8 μ_B) na atomach Fe, Co i Ni (w $FeON_2$, $CoON_2$ i $NiON_2$ w porównaniu do FeO , CoO i NiO ; tabela 3 i rysunek 7).

Rozpatrując stabilność termodynamiczną badanych tlenków MON i MON_2 można wnioskować, że wszystkie analizowane struktury geometryczne ich stanów podstawowych są stabilne względem reakcji fragmentacji (odrywania N , M lub N_2 ; dokładnie opisanych w **podrozdziale 3.1. Metod badawczych**). Obliczone przeze mnie dodatnie wartości

entalpii swobodnych (ΔG_r^{298}) przyjmują wartości z zakresu 25–159 kcal/mol, co oznacza brak podatności badanych układów **MON** i **MON₂** na fragmentację.

4.1.2. Struktury równowagowe kationów: **MON⁺** i **MON₂⁺** (gdzie **M** = Fe, Co, Ni; **N** = Li, Na)

Ważnym etapem badań nad tlenkami żelaza, kobaltu i niklu funkcjonalizowanych atomami litowców była identyfikacja ich najbardziej stabilnych form kationowych. Miało to związek z przyjętym sposobem obliczania wartości potencjałów jonizacji (jako wartość adiabatyczną). Ponieważ spodziewałem się uzyskać cząsteczki o stosunkowo silnych własnościach redukujących (niskich potencjałach jonizacji) celowe było również wykonanie podobnej (jak dla układów obojętnych) charakterystyki struktury stanu podstawowego (analiza populacyjna, czy określenie lokalnego spinowego momentu magnetycznego), żeby wiadomo było jakim zmianom ulegnie układ w procesie jonizacji lub w wyniku utworzenia związku z akceptorem elektronu. Najważniejsze parametry kationów **MON⁺** i **MON₂⁺**, które były poddane analizie porównawczej zostały zebrane w poniższej tabeli 4 (jak również znajdują się na rysunkach **P1.r3** i **P1.r5**).

*Tabela 4: Długości wiązań $r_{(M-O)}$ i $r_{(O-N)}$ w (Å), ładunki cząstkowe (q w (a.u.)) zlokalizowane na atomach i uzyskane w schemacie NBO (ang. natural bond orbital), lokalne spinowe momenty magnetyczne (μ_s w (μ_B)) oraz ich orientacja (strzałka), uzyskane dla geometrii równowagowych stanów podstawowych **MON⁺** i **MON₂⁺** (gdzie **M** = Fe, Co, Ni; **N** = Li, Na).*

^(2S+1) Kation	$r_{(M-O)}$	$r_{(O-N)}$	q_M	q_O	q_N	$\mu_s(M)$	$\mu_s(O)$
⁵ FeOLi ⁺	1,67	1,73	+1,40	-1,39	+0,98	3,7↑	0,3↑
⁴ CoOLi ⁺	1,64	1,74	+1,28	-1,27	+0,98	2,5↑	0,5↑
³ NiOLi ⁺	1,70	1,74	+1,17	-1,15	+0,98	1,4↑	0,6↑
⁵ FeONa ⁺	1,66	2,10	+1,33	-1,32	+0,99	3,6↑	0,4↑
⁴ CoONa ⁺	1,67	2,13	+1,23	-1,22	+0,99	2,5↑	0,5↑
³ NiONa ⁺	1,69	2,12	+1,12	-1,11	+0,99	1,4↑	0,6↑
⁶ FeOLi ₂ ⁺	1,85	1,74	+0,75	-1,70	+0,98	4,9↑	0,1↑
³ CoOLi ₂ ⁺	1,80	1,72	+0,70	-1,65	+0,97	1,9↑	0,1↑
² NiOLi ₂ ⁺	1,77	1,73	+0,83	-0,80	+0,49	0,9↑	0,1↑
⁶ FeONa ₂ ⁺	1,80	2,12	+0,67	-1,64	+0,98	4,9↑	0,1↑
³ CoONa ₂ ⁺	1,75	2,12	+0,60	-1,56	+0,98	1,9↑	0,1↑
² NiONa ₂ ⁺	1,74	2,11	+0,75	-0,72	+0,49	0,9↑	0,1↑

Jonizacja tlenków **MON** prowadzi do stabilnych geometrycznie kationów **MON⁺** o strukturze liniowej (symetria $C_{\infty v}$). Analiza porównawcza parametrów geometrycznych (tabela 3 i 4) wskazuje na to, że reakcja **MON**→**MON⁺** prowadzi do nieznacznego skrócenia wiązania **M–O** (o 0,05–0,12 Å) i jednoczesnego niewielkiego zwiększenia odległości **O–N** (o 0,04–0,12 Å) w otrzymanych kationach **MON⁺**. W cząsteczkach **CoONa** i **NiONa** odrywanie elektronu, oprócz małych zmian odległości między atomami, powoduje również zmianę kąta walencyjnego na półpełny (transformacja ze zmianą symetrii w $C_{\infty v}$).

Jak wynika z porównania rozkładu ładunków cząstkowych w **MON** i **MON⁺** procesowi jonizacji ulega przede wszystkim część **MO**, ponieważ na tej części cząsteczki widać największe zmiany w ładunkach cząstkowych. W szczególności, dodatni cząstkowy ładunek atomu **M** wzrasta o około 0,46–0,77 a.u. (jest bardziej dodatni), a cząstkowy ładunek na tlenie również rośnie (jest mniej ujemny) o ca. 0,16–0,51 a.u., podczas gdy zmiany wartości cząstkowych ładunków zlokalizowanych na atomach metali alkalicznych są niewielkie (mniejsze niż 0,05 a.u.; w stosunku do obojętnych układów **MON**). Ponieważ ładunki cząstkowe zlokalizowane na atomach litowców są zawsze bliskie wartości +1,0 a.u., każdy z kationów można traktować jako układ w którym kation **N⁺** jest związany z obojętną cząsteczką **MO** (jako parę **MO/N⁺**). Ponadto, w wyniku reakcji **MON**→**MON⁺** multipletowość ulega obniżeniu do kwintetowej (dla **FeON⁺**) i podwyższeniu do kwartetowej (**CoON⁺**) i trypletowej (**NiON⁺**). W konsekwencji, prowadzi to do spadku (o 1,1–1,2 μ_B) lokalnego spinowego momentu magnetycznego na atomie Fe oraz nieznacznego wzrostu (o 0,1–0,2 μ_B) na atomie O w układach **FeON⁺**, zaś w przypadku **CoON⁺** oraz **NiON⁺** lokalny spinowy moment magnetyczny ulega zwiększeniu na atomach metali przejściowych oraz tlenie niemal o podobne wartości, o odpowiednio ca. 0,4–0,7 μ_B i 0,3–0,6 μ_B (względem analogicznych wartości ich obojętnych form; patrz tabela 3 i 4). Warto również zwrócić uwagę na fakt, że kationy **MON⁺** w swych stanach podstawowych charakteryzują się dokładnie taką samą degeneracją spinową jak obojętne niezmodyfikowane tlenki (**M=5, 4 i 3**; odpowiednio dla **FeO**, **CoO** i **NiO**) co jest zgodne z analizą populacyjną i wnioskiem, że badane kationy można rozpatrywać jako układy oddziałujących ze sobą **MO** i **N⁺**.

Jonizacja układów **MON₂** prowadzi do kationów **MON₂⁺**, w których geometriach odległości wiązań **M–O** ulegają skróceniu i jednoczesnym wydłużeniu dla **O–N**. Zmiany te są stosunkowo niewielkie i nie przekraczają $\Delta r=0,08$ Å. Największej zmianie ulegają kąty $\angle NON$, które zmniejszają się o ca. 26°–36° w wyniku przemiany z formy **MON₂** w **MON₂⁺** (rysunki **P1.r4** i **P1.r5**). Jak wynika z analizy rozkładu ładunków cząstkowych,

obserwowane zmiany w kątach $\angle NON$ związane są przede wszystkim z tym, że elektron odrywany jest głównie od części **MO**, przy czym ładunek na atomie **M** przyjmuje dodatnie wartości (+0,75 – +0,83 a.u.), w związku z czym zmniejszenie kąta $\angle NON$ jest korzystne z uwagi na możliwość pokonania czynnika odpychania kulombowskiego (pomiędzy dodatnio naładowanymi **M** i **N**; rysunki **P1.r4** i **P1.r5**). Suma ładunków cząstkowych na cząsteczkach FeO i CoO w badanych kationach $FeON_2^+$ i $CoON_2^+$ wynosi około –1,0 a.u., a każdy z dwóch atomów **N** posiada dodatni ładunek cząstkowy bliski +1,0 a.u., można więc je rozpatrywać jako pary $(FeO)^-N_2^{2+}$ i $(CoO)^-N_2^{2+}$. Inaczej jest w przypadku kationów $NiON_2^+$, gdzie po jonizacji gęstość elektronowa przesunęła się również na atomy litowców, więc związki te można rozpatrywać jako układ obojętnej cząsteczki NiO (gdyż suma ładunków cząstkowych jest bliska 0 a.u.) i kationu N_2^+ (suma ładunków cząstkowych zlokalizowanych na dwóch **N** jest bliska +1,0 a.u.; rysunek **P1.r5**).

Jak wynika z moich obliczeń, w reakcji $MON_2 \rightarrow MON_2^+$ multipletowość ulega podwyższeniu do sektetowej (dla $FeON_2^+$) i obniżeniu do trypletowej ($CoON_2^+$) i dubletowej ($NiON_2^+$). Warto tutaj zwrócić uwagę na fakt, że kationy MON_2^+ charakteryzują się dokładnie taką samą multipletowością jak odpowiadające im obojętne tlenki **MON**, a co za tym idzie metale przejściowe w obu rodzajach tych związków (zarówno w kationach MON_2^+ jak i w obojętnych **MON**) charakteryzują się podobnym lokalnym spinowym momentem magnetycznym. Natomiast z porównania momentów magnetycznych MON_2 i MON_2^+ wynika, że lokalny spinowy moment magnetyczny atomu Fe rośnie, zaś w przypadku Co i Ni maleje o $1,0 \mu_B$ w procesie $MON_2 \rightarrow MON_2^+$.

Podobnie jak w przypadku układów obojętnych (**MON** i MON_2) zbadalem stabilność termodynamiczną badanych kationów MON^+ i MON_2^+ , obliczając entalpię swobodną (ΔG_r^{298}) możliwych reakcji fragmentacji (opisanych w **podrozdziale 3.1. Metod badawczych**). Wszystkie obliczone przeze mnie ΔG_r^{298} , są dodatnie i względnie wysokie (29–280 kcal/mol dla MON^+ i 42–164 kcal/mol dla MON_2^+), co wskazuje na stosunkowo dużą trwałość badanych kationów.

4.1.3. Potencjały jonizacji cząsteczek MON i MON₂ (gdzie M = Fe, Co, Ni; N = Li, Na)

W tabeli 5 zostały przedstawione wartości adiabatycznych potencjałów jonizacji (AIP) oszacowane metodą CCSD(T) w bazie 6-311+G(3df) dla geometrii równowagowych (opisanych powyżej) uzyskanych na poziomie B3LYP/6-311+G(d).

Tabela 5: adiabatyczne potencjały jonizacji (AIP w (eV)) charakteryzujące układy MO, MON i MON₂ obliczone na poziomie CCSD(T)/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d).

Proces jonizacji	AIP ^{CCSD(T)}
⁵ FeO → ⁶ FeO ⁺	8,51
⁴ CoO → ⁵ CoO ⁺	8,36
³ NiO → ⁴ NiO ⁺	8,96
⁶ FeOLi → ⁵ FeOLi ⁺	5,88
³ CoOLi → ⁴ CoOLi ⁺	5,53
² NiOLi → ³ NiOLi ⁺	6,16
⁶ FeONa → ⁵ FeONa ⁺	5,38
³ CoONa → ⁴ CoONa ⁺	5,51
² NiONa → ³ NiONa ⁺	5,95
⁵ FeOLi ₂ → ⁶ FeOLi ₂ ⁺	4,85
⁴ CoOLi ₂ → ³ CoOLi ₂ ⁺	4,70
³ NiOLi ₂ → ² NiOLi ₂ ⁺	4,42
⁵ FeONa ₂ → ⁶ FeONa ₂ ⁺	4,44
⁴ CoONa ₂ → ³ CoONa ₂ ⁺	4,18
³ NiONa ₂ → ² NiONa ₂ ⁺	3,96

Jak już wspomniałem, układy MON i MON₂ możemy traktować, jako tlenek MO (M=Fe, Co i Ni), do którego przyłączono jeden lub dwa atomy litu lub sodu (N). Z tego względu, otrzymane wartości AIP są porównywane przede wszystkim z AIP tlenków MO (FeO, CoO i NiO). Analiza danych, zamieszczonych w powyższej tabeli 5, wskazuje jednoznacznie, że przyłączenie jednego atomu litu lub sodu do MO prowadzi do znacznego obniżenia (o około 2,63–2,83 eV i 2,85–3,13 eV) wartości AIP MOLi i MONa w stosunku do niezmodyfikowanych tlenków MO. Można więc stwierdzić, że funkcjonalizacja tlenków FeO, CoO i NiO atomem litu i sodu, powoduje wzrost własności redukcyjnych tlenku

o prawie 34–37 %. Ponadto widać również, że przyłączenie kolejnego (drugiego) atomu **N** (Li lub Na), powoduje dalsze obniżenie wartości AIP zarówno w stosunku do **MON** (o kolejne 0,83–1,99 eV) jak i w porównaniu do niezmodyfikowanych tlenków **MO** (o 3,66–5,00 eV). Sumaryczny wzrost zdolności redukcyjnych modyfikowanych tlenków FeO, CoO i NiO jest znaczny i wynosi 44–56 %. Warto tutaj zwrócić uwagę na fakt, że otrzymane wartości AIP badanych **MON₂** (4,85–3,96 eV) są we wszystkich przypadkach niższe od potencjałów jonizacji atomów litu (5,39 eV)⁴⁷ i sodu (5,14 eV)⁴⁷ występujących w budowie tych związków, a zatem można je zaklasyfikować do wspomianej wcześniej grupy superatomów o właściwościach superalkalicznych. Ponadto, przyłączenie jednego lub dwóch atomów **N** (Li, Na) do **MO**, nie zmienia właściwości magnetycznych powstałych **MON** i **MON₂**, w tym sensie, że tlenki mieszane pozostają wysokospinowe, a lokalne spinowe momenty magnetyczne zachowują swoją orientację ($\uparrow$). Można więc przypuszczać, że domieszkowanie tlenków **MO** atomami litowców prowadzi do otrzymania związków, których właściwości redukujące uległy znacznym zmianom, przy czym właściwości magnetyczne samych tlenków zostały zachowane.

4.1.4. Podsumowanie

Na podstawie obliczeń przeprowadzonych (metodą CCSD(T)/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G*) dla układów **MON** i **MON₂** oraz ich kationów (**MON⁺** i **MON₂⁺**) można stwierdzić, że we wszystkich badanych tlenkach (zarówno obojętnych jak i kationowych) atom tlenu pełni rolę atomu centralnego, a otrzymane struktury są stabilne zarówno geometrycznie jak i termodynamicznie (względem np.: odrywania **N**, **N₂** czy **N⁺** i **N₂O⁺**). Najważniejszy wniosek, który można sformułować dla badanych tlenków **MON** i **MON₂** jest taki, że dzięki wprowadzeniu litowców, następuje znaczny wzrost ich zdolności redukcyjnych w porównaniu do niezmodyfikowanych tlenków **MO** (FeO, CoO i NiO). W szczególności, wprowadzenie jednego atomu litowca do struktur tlenków żelaza (II), kobaltu (II) i niklu (II) obniża potencjał jonizacji tlenku o 2,6–3,1 eV, natomiast przyłączenie kolejnego atomu litowca powoduje spadek AIP o kolejne 1–2 eV. Według moich obliczeń, spośród wszystkich zbadanych przeze mnie układów, tlenkiem o najniższym potencjale jonizacji (najlepszy reduktor) jest NiONa₂, którego oszacowana wartość AIP=3,96 eV (dla porównania, eksperymentalna wartość IP niezmodyfikowanego NiO wynosi 8,77 eV¹⁴⁵). Warto również dodać, że wszystkie zbadane modyfikowane tlenki **MON₂** charakteryzują się

potencjałami jonizacji (4,85–3,96 eV) mniejszymi niż potencjał jonizacji atomu Na (5,14 eV), dlatego formalnie można je zaklasyfikować do grupy związków nazywanych superalkaliami. Ciekawą obserwacją jest również fakt, że modyfikowanie tlenków FeO, CoO i NiO jednym, a następnie dwoma atomami litu lub sodu nie powoduje zaniku całkowitego momentu magnetycznego tlenków. Z przeprowadzonych przeze mnie obliczeń wynika, że atomy Fe, Co i Ni w tlenkach MON i MON_2 charakteryzują się lokalnym spinowym momentem magnetycznych w granicach ca. 0,8–4,9 μ_B z tą samą orientacją, co w niezmodyfikowanym tlenku. Można więc stwierdzić, że funkcjonalizacja tego rodzaju zmienia znacznie właściwości redukcyjne tlenku (żelaza, kobaltu i niklu), przy czym nie zmienia ich właściwości magnetycznych.

4.2. Funkcjonalizacja tlenków metali ziem alkalicznych (BeO, MgO, CaO) tlenkami metali alkalicznych (Li₂O, Na₂O, K₂O) – skutkująca zmianą właściwości kwasowo-zasadowych

Tlenki metali ziem alkalicznych (MO) są bardzo często wykorzystywane w katalizie heterogenicznej^{173–176}. Jako katalizatory posiadają dwa aktywne centra (do których może przyłączyć się substrat) – M^{2+} oraz O^{2-} . Jon M^{2+} działa jak kwas Lewisa natomiast część anionowa O^{2-} pełni rolę zasady (w myśl teorii Brønsteda). Mój kolejny projekt badawczy polegał na sprawdzeniu czy możliwa jest ocena ilościowa zmiany właściwości kwasowo-zasadowych tlenków ziem alkalicznych modyfikowanych tlenkami alkalicznymi. Przedmiotem moich badań były więc tlenki typu MON_2O , w których $\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$ zaś $\text{N}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Zasadowość (GPB) badanych układów MON_2O postanowiłem wyrazić poprzez obliczoną wartość entalpii swobodnej reakcji $\text{MON}_2\text{OH}^+ \rightarrow \text{MON}_2\text{O} + \text{H}^+$ natomiast kwasowość (GPE) jako obliczoną wartość entalpii swobodnej reakcji $\text{MON}_2\text{OH}_2 \rightarrow \text{MON}_2\text{OH}^+ + \text{H}^-$. Metody obliczeniowe i bazy funkcyjne użyte do oszacowania ilościowego własności kwasowo-zasadowych zostały opisane w **podrozdziale 3.2. (Metod badawczych)**.

4.2.1. Struktury równowagowe tlenków: MO , $[\text{MO}]\text{H}^+$, $[\text{MO}]\text{H}_2$ oraz $(\text{MO})_2$, $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$, $[(\text{MO})_2]\text{H}_2$ (gdzie $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$)

Eksperymentalnie zmierzone wartości powinowactwa do protonu (PA) i zasadowość (GPB) dostępne są w literaturze jedynie dla tlenków MgO i CaO . Źródłem tych danych jest tylko jedna publikacja¹⁵⁸, dlatego też w celu wykonania analizy zmian kwasowo-zasadowych tlenków MO po odpowiedniej modyfikacji tlenkami N_2O , postanowiłem wykonać obliczenia wszystkich wartości (powinowactw do protonu (PA) i anionu wodorowego (HA) oraz zasadowości (GPB) i kwasowości (GPE)) charakteryzujących właściwości kwasowo-zasadowe tlenków niezmodyfikowanych (MO) oraz ich dimerów ($(\text{MO})_2$). Geometrie równowagowe badanych tlenków zostały zaprezentowane na rysunkach **P2.r1** oraz **P2.r2**. Z uzyskanych przeze mnie obliczeń wynika, że odległości między metalem ziemi alkalicznej (M) i atomem tlenu (O) w tlenkach BeO , MgO i CaO wynoszą odpowiednio: 1,35 Å, 1,74 Å i 1,84 Å. Wiązania te w wyniku protonowania (atomu tlenu), ulegają niewielkiemu skróceniu o 0,03 Å i 0,04 Å w przypadku BeO i MgO oraz nieznacznemu wydłużeniu (o 0,06 Å) w przypadku CaO , (patrz **P2.r1**). Analiza powierzchni energii potencjalnej cząsteczek MOH_2 wykazała, że w wyniku przyłączenia anionu wodorowego (H^-) do MOH^+ utworzą się struktury typu $\text{H}-\text{O}-\text{M}-\text{H}$ charakteryzujące się symetrią $\text{C}_{\infty\text{v}}$ (HOCaH i HOMgH) oraz C_s (w cząsteczce HOBBeH atomy $\text{H}-\text{Be}-\text{O}$ tworzą kąt równy ca. 147° przez co jest ona nieznacznie zgięta). Wprowadzenie anionu (H^-) do badanych tlenków, prowadzi do dalszego wydłużania wiązań $\text{M}-\text{O}$ (w stosunku do analogicznego wiązania w MOH^+) o 0,08, 0,06 oraz 0,12 Å dla odpowiednio $\text{M}=\text{Be}$, Mg oraz Ca (rysunek **P2.r1**).

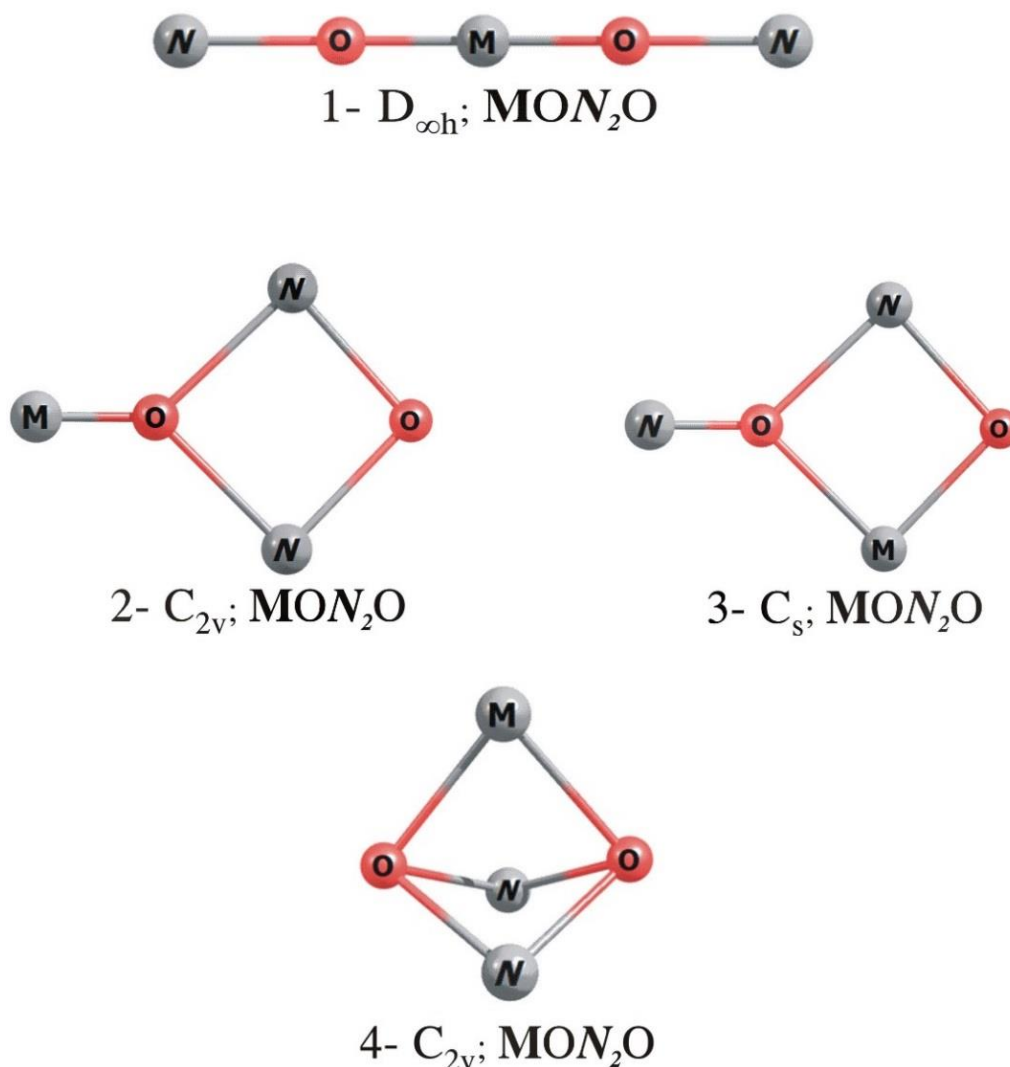
Przeprowadzone przeze mnie obliczenia dotyczące dimerów tlenków metali ziem alkalicznych wykazały, że najbardziej stabilne izomery $(\text{MO})_2$ to struktury rombowa o symetrii $\text{D}_{2\text{h}}$ (przedstawione na rysunku **P2.r2**). W wyniku dimeryzacji odległości między metalem ziemi alkalicznej (M) i atomem tlenu (O) zwiększają się (o około 0,14 i 0,22 Å) w stosunku do analogicznych wiązań w monomerach (w MO). Zgodnie z oczekiwaniami, jon H^+ przyłącza się do jednego z atomów tlenu w przypadku każdego z badanych dimerów $(\text{MO})_2$ prowadząc do struktur równowagowych o charakterystycznym kształcie przypominającym latawiec (i symetrii $\text{C}_{2\text{v}}$). Protonowanie dimerów prowadzi również do nieznacznych zmian w odległościach $\text{M}-\text{O}$ i niewielkiego odkształcenia struktury rombu. W szczególności, odległość pomiędzy atomem tlenu, do którego przyłączył się proton i metalem (M) nieznacznie się zwiększa (o ok. 0,08–0,16 Å) zaś niesprotonowane wiązania

M–O, ulegają niewielkiemu (o 0,05–0,07 Å) skróceniu (w porównaniu do analogicznych wiązań w dimerach (**MO**)₂). Najbardziej intuicyjnym miejscem przyłączenia anionu (H[–]) w [(**MO**)₂]H⁺ jest jeden z atomów metali (**M**), podobnie jak to miało miejsce w przypadku MOH⁺. Z analizy uzyskanych przeze mnie obliczeń przeprowadzonych dla struktur [(**MO**)₂]H₂ wynika, że tylko w przypadku układu [(BeO)₂]H₂ najbardziej stabilny izomer odpowiada strukturze w której drugi atom H jest związany z atomem Be. W pozostałych dwóch przypadkach ([MgO]₂]H₂ i [CaO]₂]H₂) taki rodzaj struktury nie jest stabilny termodynamicznie względem izomerów, w których oba atomy wodoru są związane z atomami tlenu. Można to wytłumaczyć tym, że w trakcie optymalizacji (relaksacji geometrycznej) dochodzi do reorganizacji gęstości elektronowej w cząsteczkach [(MgO)₂]H₂ i [CaO]₂]H₂ w taki sposób, że większą stabilnością charakteryzują się izomery o symetrii D_{2h}, w których oba atomy wodoru są związane z atomami tlenu rombego (**MO**)₂ (jak przedstawiono na rysunku **P2.r2**). Warto również zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku [(BeO)₂]H₂ minimum geometryczne odpowiada formie łańcuchowej H–O–Be–O–Be–H zgiętej pod kątem 133° (w części H–O–Be), w której długości wiązań Be–O są krótsze o 0,14 Å i 0,02 Å w stosunku do analogicznych wiązań w [(BeO)₂]H⁺. Natomiast minimum globalnym [(MgO)₂]H₂ i [CaO]₂]H₂ odpowiadają struktury, w których część rombowa dimeru pozostaje zachowana, przy czym odległości **M**–O ulegają niewielkim zmianom (>0,2 Å), a kąty wewnętrzne nieznacznym odkształceniom (>13°; w porównaniu do odpowiednich struktur [(**MO**)₂]H⁺).

Analiza termodynamicznej stabilności [**MO**]H₂ oraz [(**MO**)₂]H₂ względem reakcji dehydrogenacji i dehydratacji wykazała, że są to procesy endoenergetyczne (patrz tabela **P2.t2**). Wszystkie obliczone wartości entalpii swobodnej ΔG_r²⁹⁸ wspomnianych reakcji fragmentacji są względnie wysokie i mieszczą się w granicach odpowiednio 59–87 kcal/mol (dla reakcji dehydrogenacji) oraz 24–110 kcal/mol (dla procesu dehydratacji).

4.2.2. Struktury równowagowe mieszanych tlenków: MON_2O , $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ oraz $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ (gdzie $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$; $\text{N} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Badając powierzchnię energii potencjalnej (PES) tlenków mieszanych MON_2O zauważyłem, że można wyróżnić cztery rodzaje izomerów (schematycznie przedstawionych na poniższym rysunku 8 oraz **P2.r3**). Niezależnie od tego jaka geometria tlenku MON_2O okazała się izomerem o najniższej energii, w badaniu PES $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ oraz $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ uwzględniałem zawsze wszystkie izomery strukturalne tlenków MON_2O (rysunek 8) z H^+ , a następnie z (H^-) w różnych możliwych miejscach przyłączenia. Uzyskane w ten sposób struktury (wraz z parametrami geometrycznymi) najbardziej stabilnych izomerów MON_2O , $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ i $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ zostały przedstawione na rysunkach **P2.r4-r6**.



Rysunek 8: Schematyczne struktury badanych izomerów tlenków MON_2O , (gdzie $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$; $\text{N} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

Jak wynika z moich obliczeń, najbardziej stabilne struktury (przedstawione na rysunku **P2.r4**) tlenków BeOLi_2O i BeONa_2O są liniowe (o symetrii $D_{\infty v}$; struktura 1 na rysunku 8), natomiast minimum globalne tlenku BeOK_2O charakteryzuje się strukturą trójwymiarową i zwartą (o symetrii C_{2v} ; struktura 4 na rysunku 8). W wyniku reakcji protonowania, tworzą się kationy $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$, a ich minimum globalnym odpowiadają struktury (o symetrii C_s), w których występuje czteroczłonowy pierścień BeO_2N zaś atomy H i drugi atom litowca (N) są połączone z atomami tlenu (po przeciwnych stronach pierścienia, **P2.r4**). Proces ten będzie się więc wiązał, w przypadku tlenków BeOLi_2O oraz BeONa_2O z cyklizacją, a w przypadku BeOK_2O z otwarciem struktury przestrzennej i rozmieszczeniem atomów w jednej płaszczyźnie. Anion wodoru, zgodnie z oczekiwaniami, przyłącza się do atomu berylu we wszystkich badanych kationach $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$, tworząc struktury płaskie o symetrii C_s (rysunek **P2.r4**). Długości wiązań Be–H w cząsteczkach $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2$ mieszczą się w granicach 1,416–1,440 Å i są bardzo podobne (dłuższe jedynie o ca. 0,1 Å) do analogicznych długości w BeH_2 (obliczonych na tym samym poziomie obliczeniowym: MP2/aug-cc-pVTZ). Dodatkowo, w strukturach $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2$ można również zauważyć, że utworzyło się nieznacznie (o 0,316, 0,117 i 0,243 Å) wydłużone wiązanie pomiędzy dodanym atomem wodoru, a terminalnym atomem (N) litowca (w stosunku do długości wiązań w wodorkach litowców: Li–H (1,588 Å), Na–H (1,876 Å) oraz K–H (2,169 Å), otrzymanych na tym samym poziomie obliczeniowym).

Analiza powierzchni energii potencjalnej tlenku MgO sfunkcjonalizowanego tlenkami alkalicznymi (N_2O) wykazała, że najbardziej stabilnym cząsteczkom MgON_2O (patrz **P2.r5**) odpowiadają struktury liniowe (symetria $D_{\infty v}$; struktura 1 na rysunku 8). Przyłączenie protonu następuje do jednego z atomów tlenu i prowadzi do utworzenia struktur (charakteryzujących się symetrią C_s) podobnych do tych opisywanych dla kationów $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$, z czteroczłonowym pierścieniem MgO_2N oraz atomami H i drugim (N) związanymi z atomami tlenu (**P2.r5**). Z uzyskanych przeze mnie obliczeń przeprowadzonych dla uwodornionych tlenków $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}_2$ wynika, że najbardziej stabilne izomery $[\text{MgOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$ i $[\text{MgONa}_2\text{O}]\text{H}_2$ przypominają strukturalnie odpowiadające im kationy $[\text{MgOLi}_2\text{O}]\text{H}^+$ i $[\text{MgONa}_2\text{O}]\text{H}^+$ z dodatkowym (drugim) atomem H związanym z atomem Mg. Warto dodać, że odległości pomiędzy atomami Mg i H w $[\text{MgOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$ i $[\text{MgONa}_2\text{O}]\text{H}_2$ są (podobnie jak w uwodornionych tlenkach BeON_2O) dłuższe o około 0,1 Å w stosunku do analogicznej odległości wyznaczonej (na drodze obliczeń) dla wodorku MgH_2 (1,689 Å). Wiązanie pomiędzy atomem wodoru, a terminalnym atomem metalu

alkalicznego (*N*), jest natomiast słabsze niż w uwodornionych tlenkach z udziałem atomu berylu (bo dłuższe o 0,516 i 0,572 Å w porównaniu do $r(\text{Li-H})$ i $r(\text{Na-H})$). Jak zaprezentowano na rysunku **P2.r5** najbardziej stabilny izomer $[\text{MgOK}_2\text{O}]\text{H}_2$ jest inny i przypomina strukturę 4 z rysunku 8, w której dwa atomy wodoru przyłączone są do przeciwległych atomów tlenu. Taka struktura jest najprawdopodobniej wynikiem szybkiej reorganizacji gęstości elektronowej w trakcie relaksacji geometrycznej uwodornionej cząsteczki MgOK_2O .

Najbardziej stabilnymi strukturami mieszanych tlenków CaON_2O (zaprezentowane na rysunku **P2.r6**) są zwarte układy charakteryzujące się symetrią C_{2v} (odpowiadające strukturze 4 na rysunku 8). W wyniku przyłączenia się protonu do jednego z atomów tlenu następuje zerwanie wiązania O-N (od strony przyłączenia H^+) i utworzenie płaskiej geometrii (o symetrii C_s) podobnej do pozostałych omawianych kationów, z udziałem atomu berylu i magnezu. Najbardziej stabilny izomer $[\text{CaOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$ jest płaski (charakteryzuje się symetrią C_s) i przypomina strukturę kationu z dodatkowym atomem wodoru przyłączonym do atomu wapnia (rysunek **P2.r6**). W układzie $[\text{CaOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$ wiązanie pomiędzy atomami H i Ca jest dłuższe jedynie o 0,153 Å w stosunku do analogicznego wiązania w cząsteczce CaH_2 (2,048 Å). Natomiast pomiędzy dodanym atomem H i terminalnym Li występuje słabe wiązanie, charakteryzujące się długością większą o 0,268 Å, względem długości wiązania (wyznaczonym na tym samym poziomie obliczeniowym) w cząsteczce wodoru litu (1,588 Å). Warto jednak zwrócić uwagę na fakt, że w porównaniu do analogicznych struktur $[\text{BeOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$ i $[\text{MgOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$, w przypadku $[\text{CaOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$ wiązanie to (Li-H) jest najmniej wydłużone (w porównaniu do wiązania w wodoru litu), a więc mocniejsze niż w uwodornionych tlenkach BeOLi_2O i MgOLi_2O . Jak zaprezentowano na rysunku **P2.r6** globalnym minimum obojętnych cząsteczek $[\text{CaONa}_2\text{O}]\text{H}_2$ i $[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}_2$ odpowiadają struktury charakteryzujące się symetrią C_{2v} i przypominają odpowiadające im tlenki z dwoma atomami wodoru przyłączonymi do atomów tlenu.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń entalpii swobodnych (ΔG_r^{298}) reakcji fragmentacji $\text{MON}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + \text{N}_2\text{O}$ można wnioskować, że wszystkie badane przeze mnie mieszane tlenki MON_2O są stabilne termodynamicznie. Obliczone przeze mnie ΔG_r^{298} przyjmują wartości z zakresu 92–163 kcal/mol, co oznacza brak podatności badanych układów MON_2O na rozpad. Stabilność termodynamiczną cząsteczek $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ potwierdziłem badając procesy dehydrogenacji i dehydratacji. Wartości ΔG_r^{298} charakteryzujące wspomniane procesy, są dodatnie i zawierają się w przedziale 27–58

kcal/mol (w przypadku reakcji odrywania cząsteczki H₂) oraz 50–84 kcal/mol (dla procesu odrywania H₂O) (patrz tabela **P2.t2**). Warto zauważyć, że dla większości układów [MON₂O]H₂ (wyjątek stanowi [CaONa₂O]H₂) proces dehydrogenacji jest mniej endoenergetyczny, niż w przypadku dehydratacji (o ok. 23– 26 kcal/mol). Pozwala to przypuszczać, że w przypadku zastosowania mieszanych tlenków MON₂O w roli katalizatora, na przykład w reakcji dehydrogenacji węglowodorów, możliwa będzie jego regeneracja i ponowne użycie (nie nastąpi jego zużycie, w sensie rozpadu z odszczepieniem cząsteczki H₂O).

4.2.3. Ilościowa charakterystyka właściwości kwasowo-zasadowych tlenków MON₂O (gdzie M = Be, Mg, Ca; N = Li, Na, K)

W poniższej tabeli 6 (patrz również tabela **P2.t1**) zostały przedstawione wszystkie wartości (powinowactwa do protonu (PA) i zasadowości w fazie gazowej (GPB) badanych tlenków MO, (MO)₂ oraz MON₂O, a także powinowactwa do anionu wodorowego (HA) i kwasowości (GPA) odpowiadających im kationów: MOH⁺, (MO)₂H⁺ oraz [MON₂O]H⁺), potrzebne do przeprowadzenia ilościowego opisu zmian właściwości kwasowo-zasadowych tlenków metali ziem alkalicznych (BeO, MgO, CaO) funkcjonalizowanych tlenkami alkalicznymi (Li₂O, Na₂O, K₂O).

Tabela 6: Wartości powinowactwa do protonu (PA w (kcal/mol)) i zasadowości w fazie gazowej (GPB w (kcal/mol)) badanych tlenków MO, (MO)₂ oraz MON₂O, a także wartości powinowactw do anionu wodorowego (HA w (kcal/mol)) i kwasowości w fazie gazowej (GPA w (kcal/mol)) odpowiadających im kationów: MOH⁺, (MO)₂H⁺ oraz [MON₂O]H⁺. Wyniki uzyskano na poziomie CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ.

Tlenek	PA	GPB	Kation	HA	GPE
BeO	236,3	220,5	[BeO]H ⁺	265,8	265,5
MgO	266,8	242,8	[MgO]H ⁺	226,8	218,1
CaO	302,5	278,2	[CaO]H ⁺	170,3	161,1
(BeO) ₂	220,4	207,9	[(BeO) ₂]H ⁺	253,6	245,3
(MgO) ₂	272,4	259,6	[(MgO) ₂]H ⁺	200,5	193,3
(CaO) ₂	300,8	288,2	[(CaO) ₂]H ⁺	153,8	143,1
BeOLi ₂ O	272,0	259,9	[BeOLi ₂ O]H ⁺	171,8	160,3
BeONa ₂ O	297,1	287,5	[BeONa ₂ O]H ⁺	154,5	140,5
BeOK ₂ O	310,1	298,1	[BeOK ₂ O]H ⁺	142,3	131,4
MgOLi ₂ O	290,7	277,6	[MgOLi ₂ O]H ⁺	166,7	156,9
MgONa ₂ O	309,4	297,7	[MgONa ₂ O]H ⁺	154,8	144,8
MgOK ₂ O	321,7	308,9	[MgOK ₂ O]H ⁺	151,7	138,7
CaOLi ₂ O	320,2	308,9	[CaOLi ₂ O]H ⁺	147,6	138,3
CaONa ₂ O	331,9	320,4	[CaONa ₂ O]H ⁺	144,1	131,6
CaOK ₂ O	333,1	322,2	[CaOK ₂ O]H ⁺	134,9	122,0

Jak wspomniałem wcześniej, eksperymentalne wartości powinowactwa do protonu (PA) i zasadowość w fazie gazowej (GPB) są dostępne jedynie dla tlenków MgO (PA = 236,14 kcal/mol; GPB = 229,30 kcal/mol) i CaO (PA = 284,56 kcal/mol; GPB = 277,80 kcal/mol)¹⁵⁸. Obliczone przeze mnie (przy użyciu metody CCSD(T) i bazy aug-cc-pVTZ dla geometrii równowagowych uzyskanych metodą MP2 w tej samej bazie) wartości PA i GPB dla tlenków MgO i CaO wydają się być przeszacowane o odpowiednio 17,9–30,7 kcal/mol i 0,4–13,5 kcal/mol w stosunku do wartości zmierzonych doświadczalnie. Biorąc pod uwagę fakt, że wyniki eksperymentalne wydają się być przestarzałe i przedstawione są tylko w jednej publikacji, wartości PA i GPB obliczone przeze mnie można uznać za dokładniejsze i reprezentujące najlepsze możliwe wartości PA i GPB dostępne w literaturze dla tlenków MgO i CaO. Jak wynika z tabeli 6 zasadowość (wyrażona przez PA i GPB) rośnie wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka (**M**) w serii BeO < MgO < CaO, natomiast kwasowość (HA i GPE) odpowiadających im sprotonowanych form maleje w szeregu [BeO]H⁺ > [MgO]H⁺ > [CaO]H⁺. Właściwości kwasowo-zasadowe dimerów (**MO**)₂ właściwie się nie zmieniają, to znaczy, że wraz ze wzrostem liczby atomowej **M** rośnie zasadowość (**MO**)₂ (zgodnie z szeregiem (BeO)₂ < (MgO)₂ < (CaO)₂), a kwasowość (**MO**)₂H⁺ zmniejsza się w tym samym szeregu ([BeO]₂)H⁺ > [(MgO)₂]H⁺ > [(CaO)₂]H⁺). Można więc powiedzieć, że im tlenek (**MO**)₂ jest silniejszą zasadą Brønsteda tym słabszy kwas Lewisa utworzy (**MO**)₂H⁺. Dimeryzacja tlenku **MO** na ogół prowadzi do wzrostu jego zasadowości (o około 10–17 kcal/mol), z wyjątkiem tlenku berylu, w przypadku którego dimer charakteryzuje się mniejszą (o ca. 13 kcal/mol) wartością GPB niż jego monomer. Porównanie wartości HA i GPE dimerów (**MO**)₂H⁺ względem MOH⁺ (patrz tabela 6) wskazuje, że zdolność do przyłączenia anionu (H⁻) i związana z tym kwasowość (**MO**)₂H⁺ jest zdecydowanie mniejsza (o odpowiednio 12–26 kcal/mol i 18–25 kcal/mol) niż odpowiedniego MOH⁺. Warto również podkreślić, że tlenki MgO, (MgO)₂, CaO i (CaO)₂ można zaklasyfikować do związków nazywanych „superzasadami”. W literaturze przyjęło się nazywać tak każdy układ, którego powinowactwo do protonu (PA) i związana z tym zasadowość (GPB) przewyższają odpowiednie wartości (PA=245 kcal/mol; GPB=239 kcal/mol)¹⁷⁷ oszacowane dla cząsteczki 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu (nazywanej również gąbką protonową, z ang. *proton sponge*). Wartości PA i GPB wymienionych tlenków zawierają się odpowiednio w przedziałach 267–301 kcal/mol i 243–288 kcal/mol, co potwierdza ich charakter superzasadowy.

Funkcjonalizacja tlenku BeO cząsteczkami N_2O , prowadzi do znacznego wzrostu zasadowości tlenku berylu. Wartości powinowactwa do protonu (PA) i zasadowości w fazie gazowej (GPB) tlenków $BeON_2O$ są znacznie większe (o ok. 36–74 kcal/mol i 39–78 kcal/mol) od odpowiednich wartości oszacowanych dla BeO. Ponadto, zasadowość $BeON_2O$ rośnie w szeregu $BeOLi_2O < BeONa_2O < BeOK_2O$, czyli wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka (N). Z kolei kwasowość wyrażona przez HA i GPE, zgodnie z przewidywaniami zachowuje się odwrotnie, malejąc w szeregu $[BeOLi_2O]H^+ > [BeONa_2O]H^+ > [BeOK_2O]H^+$. Jak zaprezentowano w tabeli 6, obecność tlenku N_2O w cząsteczce z udziałem BeO drastycznie obniża (o ponad 90 kcal/mol) kwasowość sprotonowanych $[BeON_2O]H^+$ w porównaniu do $BeOH^+$. Obliczone wartości PA i GPB tlenków $MgON_2O$ zawierają się w przedziałach odpowiednio 291–322 kcal/mol oraz 278–309 kcal/mol i są większe od wartości PA i GPB oszacowanych dla tlenku MgO o około 24–55 kcal/mol oraz 35–66 kcal/mol. Podobnie jak w przypadku tlenków $BeON_2O$, wzrost stabilności kationów rośnie w szeregu $[MgOLi_2O]H^+ < [MgONa_2O]H^+ < [MgOK_2O]H^+$, a im większa stabilność kationu tym mniejsza jego zdolność akceptorowa anionu (H^-) i związana z tym kwasowość $[MgON_2O]H^+$. Obliczone wartości HA i GPE $[MgON_2O]H^+$ w porównaniu do analogicznych wartości $[MgO]H^+$ są znacznie (o średnio 60–79 kcal/mol) mniejsze, więc są znacznie słabszymi kwasami Lewisa. Właściwości kwasowo-zasadowe tlenków $CaON_2O$ są podobne do omawianych tlenków $BeON_2O$ i $MgON_2O$. W szczególności, zasadowość układów $CaON_2O$ rośnie w szeregu $CaOLi_2O < CaONa_2O < CaOK_2O$, natomiast kwasowość odpowiednich form sprotonowanych maleje w serii $[CaOLi_2O]H^+ > [CaONa_2O]H^+ > [CaOK_2O]H^+$. Wzrost wartości PA i GPB tlenku CaO po funkcjonalizacji N_2O wynosi odpowiednio 18–31 kcal/mol i 31–44 kcal/mol (patrz tabela 6). Natomiast wartości HA i GPE $[CaON_2O]H^+$ są mniejsze o około 23–39 kcal/mol względem analogicznych wartości $[CaO]H^+$. Warto tutaj zwrócić uwagę na fakt, że związek $CaOK_2O$ charakteryzuje się największą zasadowością (PA = 333,1 kcal/mol, GPB = 322,2 kcal/mol) zaś odpowiadający jej kation $[CaOK_2O]H^+$ najmniejszą kwasowością (HA = 134,9 kcal/mol, GPE = 122,0 kcal/mol) spośród wszystkich badanych związków MON_2O i odpowiadających im $[MON_2O]H^+$. Obliczone przez mnie wartości powinowactwa do protonu (PA) oraz zasadowość w fazie gazowej (GPB) wszystkich funkcjonalizowanych tlenków MON_2O , mieszczą się odpowiednio w przedziałach 272,0–333,1 kcal/mol oraz 259,9–322,2 kcal/mol i są większe niż odpowiednie wartości charakteryzujące „gąbkę protonową”, dlatego można je zaklasyfikować do grupy superzasad.

4.2.4. Podsumowanie

Podsumowując badania dotyczące tlenków mieszanych MON_2O , ich sprotonowanych $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ i uwodornionych $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ form można zauważyć, że:

- 1) wszystkie badane układy są termodynamicznie stabilne zarówno względem rozpadu na dwa niezależne tlenki jak i względem dehydrogenacji i dehydratacji;
- 2) proces dehydrogenacji $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ jest w większości przypadków mniej endoenergetyczny (od dehydratacji), dlatego można się spodziewać, że mieszane tlenki będą katalizatorami odnawialnymi i nie ulegną zużyciu (w sensie rozpadu z oderwaniem cząsteczki H_2O);
- 3) obliczone wartości powinowactwa do protonu (PA) i zasadowości w fazie gazowej (GPB) tlenków MON_2O są większe niż odpowiednie wartości charakteryzujące „gąbkę protonową”, co pozwala je zaklasyfikować do grupy superzasad;
- 4) modyfikacja tlenków MO tlenkami N_2O powoduje wzrost zasadowości tlenku MO w granicach od 6 do 26 %;
- 5) kwasowość kationów $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ jest tym mniejsza im trwalszy jest kation, a w porównaniu do kwasowości $[\text{MO}]\text{H}^+$ ich zdolność akceptorowa (H^-) (wyrażona przez wartości HA i GPE), spada do wartości mniejszych o ca. 13 do nawet 51%.

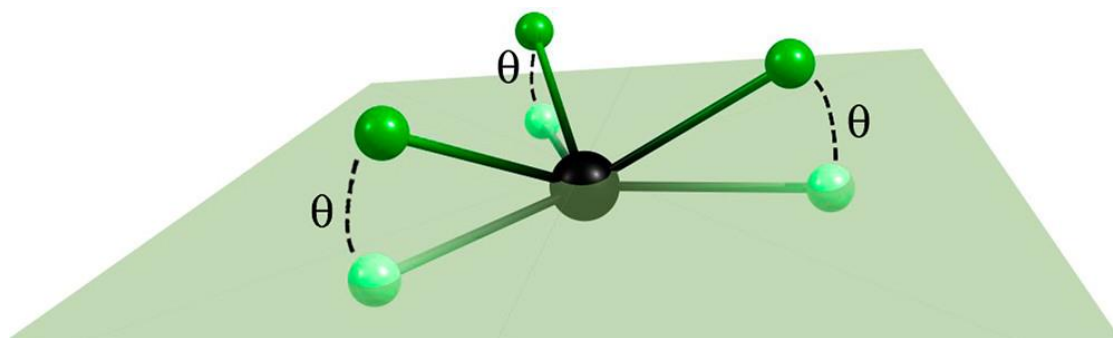
Na koniec warto również dodać, że w katalizowanych tlenkami metali reakcjach dehydrogenacji węglowodorów, wzrost powinowactwa tlenku metalu do protonu zwiększa szybkość etapu polegającego na rozrywaniu wiązania C–H, natomiast niewielka kwasowość katalizatora tlenkowego obniża barierę aktywacyjną procesu, dzięki czemu reakcje z udziałem karboanionu mogą dalej postępować.

4.3. Funkcjonalizacja wodorków borowców (BH_3 , AlH_3 , GaH_3) atomami metali alkalicznych (Mg, Ca) – skutkująca tworzeniem nietypowych wiązań koordynacyjnych poprzez uwspólnienie wolnej pary s^2

Przedstawione wyniki badań w tej części dysertacji (otrzymane przy użyciu CCSD(T)//CCSD/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP), dotyczą związków metali ziem alkalicznych (Mg i Ca) z wodorkami BH_3 , AlH_3 oraz GaH_3 . Wodorki borowców są przedmiotem wielu intensywnych badań, ponieważ posiadają szerokie zastosowanie w syntezie organicznej oraz chemii materiałowej. Na przykład wykorzystywane są w bateriach i nowoczesnych akumulatorach (BH_3), jako dodatek do paliw rakietowych (AlH_3) oraz jako potencjalne związki służące do magazynowania wodoru (BH_3 , AlH_3 i GaH_3 w formie polimerycznej).^{178–182} Możliwość funkcjonalizacji wodorków (MH_3) atomami metali ziem alkalicznych (M'), a więc weryfikacja stabilności połączeń $\text{M}'\text{--MH}_3$ ($\text{M}' = \text{Mg}$, Ca ; $\text{M} = \text{B}$, Al , Ga) jest interesująca z uwagi na to, że oba komponenty kompleksu to układy zamkniętopowłokowe. Dodatkowym celem, jaki sobie wyznaczyłem, było sprawdzenie możliwości wiązania elektronu przez wspomniane kompleksy. Wiadomo bowiem, że możliwość wiązania elektronu przez atomy Mg jest zerowa, a atomy Ca wiążą nadmiarowy elektron bardzo słabo ($\text{EA}(\text{Ca}) \approx 0,02 \text{ eV}$). W przypadku wodorków MH_3 , jak wykazały obliczenia, powinowactwo elektronowe BH_3 jest również niewielkie (ok. $0,02 \text{ eV}$), natomiast w przypadku AlH_3 i GaH_3 wartości EA są nieco większe i wynoszą odpowiednio $0,31$ i $0,26 \text{ eV}$ ¹⁸³. Badanie stabilności elektronowej i termodynamicznej anionów ($\text{M}'\text{--MH}_3$), a przede wszystkim analiza NBO (*ang. natural bond orbital*) oraz zmian geometrycznych związanych z procesem przyłączenia elektronu do układów obojętnych, posłużyła do realizacji wspomnianego celu.

4.3.1. Obojętne cząsteczki $M'-MH_3$ oraz ich aniony $(M'-MH_3)^-$ (gdzie $M' = Mg, Ca$; $M = B, Al, Ga$)

Jak wynika z doniesień literaturowych¹⁸³, struktury obojętnych cząsteczek BH_3 , AlH_3 i GaH_3 są płaskie (o symetrii D_{3h}). W przypadku ich anionów tylko anion BH_3^- pozostaje płaski, natomiast aniony AlH_3^- oraz GaH_3^- przyjmują kształt piramidy trygonalnej. Podczas opisu struktur najbardziej stabilnych obojętnych izomerów $M'-MH_3$ oraz ich anionów $(M'-MH_3)^-$ uwzględniłem kąt odchylenia od płaszczyzny (θ zaznaczony na rysunku 9 i w **P3.r1**) części MH_3 jako dodatkowy parametr geometryczny charakteryzujący badane układy.



Rysunek 9: Definicja kąta θ opisującego odchylenie od geometrii o hybrydyzacji sp^2 w kierunku konfiguracji piramidy trygonalnej (sp^3).

Geometrie równowagowe (i ich parametry geometryczne) najbardziej stabilnych izomerów $M'-MH_3$ i $(M'-MH_3)^-$ zostały przedstawione w publikacji **P3** na rysunkach **2** ($MgMH_3$ i $MgMH_3^-$) i **3** ($CaMH_3$ i $CaMH_3^-$). Jak wynika z moich obliczeń, w cząsteczkach obojętnych z udziałem BH_3 odległości $Mg-B$ (2,384 Å) i $Ca-B$ (2,645 Å) są bliskie (nieznacznie dłuższe, o nie więcej niż 0,13 Å) sumie promieni walencyjnych tych atomów (0,84 Å dla B, 1,41 Å dla Mg i 1,76 Å dla Ca)¹⁸⁴. Podobnie jest w przypadku pozostałych cząsteczek obojętnych z udziałem atomów magnezu ($MgAlH_3$ i $MgGaH_3$) w których odległości między Mg i Al (3,003 Å) lub Ga (2,903 Å) również są bliskie (choć nieco dłuższe, o ca. 0,27–0,38 Å, niż w przypadku $MgBH_3$) sumie promieni walencyjnych tych atomów (promienie walencyjne atomów Al i Ga wynoszą odpowiednio: 1,21 Å i 1,22 Å)¹⁸⁴. W cząsteczkach $CaAlH_3$ i $CaGaH_3$ odległości $Ca-Al$ (2,737 Å) i $Ca-Ga$ (2,713 Å) są z kolei krótsze od sumy promieni walencyjnych atomów, o około 0,23–0,27 Å. Analizując struktury

anionowe można stwierdzić, że nadmiarowy elektron dodany do układów obojętnych $\mathbf{M}'\text{-MH}_3$ nie powoduje znacznych zmian w odległościach międzyatomowych (nie są one większe niż 0,13 Å). Największe zmiany widać natomiast, w zdefiniowanym wcześniej kącie θ . Jak można zauważyć (rysunek **P3.r2**), we wszystkich układach obojętnych MgMH_3 część MH_3 jest tylko nieznacznie odkształcona od płaskiej konfiguracji ($\angle\theta=2,97\text{-}3,90^\circ$). Nadmiarowy elektron powoduje, że to odkształcenie się zwiększa (do wartości $9,73\text{-}15,88^\circ$), przy czym stosunkowo najmniejszej deformacji uległ anion z BH_3 (rysunek **P3.r2**). Warto jednak podkreślić, że kąt θ jest we wszystkich przypadkach dodatni, taki jak oczekiwany w przypadku związków, w których tworzy się wiązanie koordynacyjne (donorowo-akceptorowe). Przykładem takiego układu jest NH_3BH_3 , w którym donorem pary elektronowej (opisywanej orbitalem p) jest amoniak (zasada Lewisa) a akceptorem jest BH_3 (kwas Lewisa). Mechanizm powstawania wiązania koordynacyjnego w NH_3BH_3 jest związany z tym, że płaska cząsteczka BH_3 (o hybrydyzacji sp^2) przyjmuje kształt piramidy trygonalnej (hybrydyzacja sp^3) zginając się w taki sam sposób jak w przypadku badanych przeze mnie układów (kąt θ przyjmuje wartość dodatnią). W przypadku większości kompleksów CaMH_3 jest zupełnie inaczej, z wyjątkiem cząsteczki CaBH_3 (która również charakteryzuje się dodatnią wartością $\angle\theta=2,82^\circ$), w dwóch pozostałych układach obojętnych (CaAlH_3 i CaGaH_3) wartość kąta θ jest ujemna i wynosi ca. -35° (rysunek **P3.r3**). Odpowiadające im aniony CaMH_3^- we wszystkich przypadkach charakteryzują się ujemną wartością kąta θ (od $-14,24^\circ$ do $-39,94^\circ$). Warto też dodać, że chociaż wydaje się, że największej deformacji uległ anion CaBH_3^- (w stosunku do CaBH_3) to wartość jego kąta θ ($-14,24^\circ$) jest najmniej ujemna spośród badanych anionów z udziałem atomu Ca.

Stabilność termodynamiczna obojętnych cząsteczek $\mathbf{M}'\text{-MH}_3$ została potwierdzona na drodze analizy najbardziej prawdopodobnych reakcji fragmentacji (wymienionych w **podrozdziale 3.3. Metod badawczych**). Wartości ΔG_r^{298} (zaprezentowane w tabeli **P3.t4**) są dodatnie i zawierają się w przedziale 2,30–232,12 kcal/mol, przy czym najmniej endoenergetycznym procesem jest rozpad na $\mathbf{M}' + \text{MH}_3$ ($\Delta G_r^{298}=2,3\text{-}13,2$ kcal/mol). Oszacowane metodą OVGF i przy użyciu baz aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP wartości wertykalnych energii odrywania elektronu ($\text{VDE}=0,9\text{-}1,3$ eV, tabela **P3.t5**) od anionów $(\mathbf{M}'\text{-MH}_3)^-$ wskazują na ich stosunkowo wysoką stabilność elektronową. Zaprezentowane wyniki stabilności anionów mogą zaskakiwać, ponieważ są znacznie większe niż można by się spodziewać po izolowanych reagentach biorących udział w tworzeniu kompleksów ($\text{EA}(\text{MH}_3)=0,0\text{-}0,3$ eV¹⁸³; natomiast $\text{EA}(\text{Mg/Ca})$ są równe w przybliżeniu $0,0$ eV⁴⁷).

Analiza stabilności termodynamicznej anionów $(\mathbf{M}'-\mathbf{MH}_3)^-$ względem odrywania $\mathbf{M}'$ wykazała, że są one znacznie trwalsze, niż odpowiadające im układy obojętne (o ca. 13,30 – 17,67 kcal/mol; patrz tabela **P3.t7**). Wzrost stabilności termodynamicznej anionu $(\mathbf{M}'-\mathbf{MH}_3)^-$ (w porównaniu do $\mathbf{M}'-\mathbf{MH}_3$) prawdopodobnie spowodowany jest różnicą w wartościach powinowactwa do elektronu (EA) obojętnych kompleksów $\mathbf{M}'-\mathbf{MH}_3$ (zaprezentowanych w **P3.t5**), względem odpowiednich wartości EA (podanych powyżej) izolowanych komponentów kompleksu ($\mathbf{M}'$ i $\mathbf{MH}_3$).

4.3.2. Zagadnienie stabilności obojętnych $\mathbf{M}'-\mathbf{MH}_3$ i ich anionów $(\mathbf{M}'-\mathbf{MH}_3)^-$ (gdzie $\mathbf{M}' = \text{Mg, Ca}$; $\mathbf{M} = \text{B, Al, Ga}$)

W celu wyjaśnienia stabilności badanych cząsteczek (zarówno obojętnych jak i ich anionów), pełniejszego zrozumienia natury wiązania występującego między atomami $\mathbf{M}'$ i $\mathbf{M}$ oraz wytłumaczenia fenomenu powstawania struktur z ujemną wartością kąta θ , przeprowadziłem analizę NBO (*ang. natural bond orbital*). Jak wynika z analizy porównawczej rozkładu ładunków cząstkowych w cząsteczkach $\mathbf{MH}_3$ (zaprezentowanych w tabeli **P3.t1**) i w cząsteczkach $\mathbf{M}'-\mathbf{MH}_3$ (tabela **P3.t2**), przyłączenie atomu metalu ziemi alkalicznej $\mathbf{M}'$ do wodorku $\mathbf{MH}_3$ powoduje redukcję ładunku (o ca. od –0,38 do –0,78 a.u.) głównie na atomach $\mathbf{M}$ (B, Al, Ga), znowu zmiany w ładunkach cząstkowych zlokalizowanych na atomach wodoru są niewielkie ($>|0,09|$ a.u.). Redukcja ładunku zlokalizowanego na atomach B, Al i Ga jest wynikiem powstania wiązania koordynacyjnego (donorowo-akceptorowego) w którym donorem pary elektronowej (opisywanej orbitalem ns^2) są wprowadzane atomy Mg lub Ca. Większe przesunięcie gęstości elektronowej (patrz tabela **P3.t2**) występuje w kompleksach CaMH_3 (w stosunku do MgMH_3) i prawdopodobnie jest związane z tym, że atom Ca charakteryzuje się większą podatnością na jonizację, niż atom Mg ($\text{IP}_{\text{Ca}} = 6,1$ eV a $\text{IP}_{\text{Mg}} = 7,6$ eV)⁴⁷. Fakt, że atom Ca jest lepszym donorem pary elektronowej (niż atom Mg) znajduje swoje odzwierciedlenie w większej stabilności układów CaMH_3 ($\Delta G_r^{298} = 11\text{--}13$ kcal/mol), względem MgMH_3 (2–7 kcal/mol). Jak już wspomniałem wcześniej, kompleksy CaAlH_3 i CaGaH_3 charakteryzują się ujemną wartością kąta θ , nietypową jak na kompleksy donorowo-akceptorowe. Korzystając z wyników przedstawionych w tabeli **P3.t2** oraz wzoru **P3.eq1** postanowiłem obliczyć energię kulombowskiego oddziaływania pomiędzy atomem $\mathbf{M}'$ i atomami H dla wszystkich badanych kompleksów $\mathbf{M}'-\mathbf{MH}_3$. Z przedstawionych w tabeli **P3.t3** wyników moich

obliczeń wynika, że największą energią przyciągania charakteryzują się właśnie układy CaAlH_3 ($-8,96$ eV) i CaGaH_3 ($-7,98$ eV), a w pozostałych kompleksach jest ona dużo mniejsza (w zakresie od $-0,52$ do $-1,43$ eV). Inny rozkład ładunków cząstkowych i w konsekwencji większa energia kulombowskiego przyciągania w tych kompleksach, to efekt większej podatności na jonizację atomu Ca (w stosunku do Mg) i jednocześnie większa zdolność elektronoakceptorowa AlH_3 i GaH_3 (w porównaniu do BH_3). Uzyskane wartości energii oddziaływania między atomem Ca i atomami H w CaAlH_3 i CaGaH_3 mogą stanowić wyjaśnienie tworzenia nietypowych struktur (z ujemnym kątem θ) przez te układy. Niedawno ukazała się publikacja, w której autorzy wykorzystując nasze wyniki, wyjaśnili stabilność nietypowych struktur CaAlH_3 i CaGaH_3 jako efekt uwzględnienia dynamicznej korelacji elektronowej¹⁸⁵. Przeprowadzając obliczenia dla MgAlH_3 i CaAlH_3 na różnych poziomach obliczeniowych (z wykorzystaniem metod: HF, SCGVB, CASSCF, B3LYP, CCSD, CCSD(T)) zauważyli oni, że w przypadku optymalizacji CaAlH_3 , gdy do obliczeń wykorzystywane są metody w których korelacja elektronowa jest uwzględniana w sposób statyczny (HF, SCGVB i CASSCF), to bardziej stabilna jest struktura podobna do MgAlH_3 (z $\angle\theta=4^\circ$), natomiast gdy do optymalizacji geometrii użyje się metod uwzględniających korelację dynamiczną (B3LYP, CCSD, CCSD(T)), to większą stabilnością charakteryzuje się układ w którym występuje ujemna wartość kąta θ (ok. -35°).¹⁸⁵

Analiza ładunków cząstkowych zlokalizowanych na MH_3 przed i po procesie funkcjonalizacji (atomami Mg i Ca) pozwoliła stwierdzić, że układy $\text{M}'\text{-MH}_3$ to kompleksy donorowo-akceptorowe w których donorem pary elektronowej (opisywanej orbitalem ns^2) są atomy M' , a akceptorem atomy M (posiadające nieobsadzony orbital p). Obliczenia NBO (ang. natural bond orbital) pozwoliły ustalić, że orbitale HOMO (przedstawione na rysunkach **P3.r4** i **P3.r5**) cząsteczek MgMH_3 oraz CaBH_3 , to niemalże w całości (blisko 98%) orbitale opisujące wiązania Mg-M i Ca-B utworzone z następujących hybryd: $0,8980(3s)_{\text{Mg}}+0,4399(2p)_{\text{B}}$, $0,9369(3s)_{\text{Mg}}+0,3497(3p)_{\text{Al}}$, $0,9302(3s)_{\text{Mg}}+0,3670(4p)_{\text{Ga}}$ (dla odpowiednio MgBH_3 , MgAlH_3 i MgGaH_3) i $0,8891(4s)_{\text{Ca}}+0,4577(2p)_{\text{B}}$. Orbitale HOMO cząsteczek CaAlH_3 i CaGaH_3 są inne (rysunek **P3.r5**) i utworzone zostały (w blisko 90%) w wyniku kombinacji orbitala $\text{sp}^{0,25}$ pochodzącego od atomów Al lub Ga obsadzonego parą elektronów i pustego orbitala s atomu Ca. Można więc powiedzieć, że układy CaAlH_3 i CaGaH_3 , to również kompleksy donorowo-akceptorowe w których przesunięcie pary elektronowej z atomu Ca na cząsteczki AlH_3 i GaH_3 było na tyle efektywne, że atomy Al i Ga przejęły rolę donora tworząc rodzaj wiązania zwrotnego.

Jak już wcześniej wspomniałem, aniony $(M'-MH_3)^-$ charakteryzują się stosunkowo wysoką stabilnością elektronową ($VDE=0,9-1,3$ eV), a w porównaniu do ich obojętnych form są również bardziej stabilne (patrz tabela **P3.t7**) względem odrywania atomu M' . Ogólna wysoka stabilność anionów $(M'-MH_3)^-$ wynika najprawdopodobniej z faktu, że układy obojętne $M'-MH_3$ posiadają większe wartości powinowactwa do elektronu ($EA=0,7-1,0$ eV), niż ich składniki (M' i MH_3). Z analizy porównawczej rozkładu ładunków cząstkowych zlokalizowanych na atomach (zaprezentowanych w poniższej tabeli 7 i w **P3.t6**) w cząsteczkach obojętnych $M'-MH_3$ i w ich anionach $(M'-MH_3)^-$ wynika między innymi, że przyłączenie nadmiarowego elektronu do kompleksów $MgMH_3$ i $CaBH_3$, prowadzi do redukcji cząstkowego ładunku na atomach metali ziem alkalicznych, do wartości bliskich 0 a.u.

Tabela 7: Ładunki cząstkowe q w (a.u.) zlokalizowane na atomach układów obojętnych $M'-MH_3$ oraz odpowiadających im anionów $(M'-MH_3)^-$ ($M'=Mg, Ca$; $M=B, Al, Ga$) uzyskane w schemacie NBO (ang. natural bond orbital) w (a.u.) oraz ich różnica Δq po przyłączeniu nadmiarowego elektronu.

układ	atom	Ładunek cząstkowy (układ obojętny)	atom	Ładunek cząstkowy (anion)	Δq
MgBH ₃	Mg	+0,503	Mg	+0,072	-0,431
	B	-0,309	B	-0,820	-0,511
	H	-0,065	H	-0,084	-0,019
MgAlH ₃	Mg	+0,300	Mg	+0,036	-0,264
	Al	+0,854	Al	+0,194	-0,660
	H	-0,385	H	-0,410	-0,025
MgGaH ₃	Mg	+0,326	Mg	+0,085	-0,241
	Ga	+0,549	Ga	-0,140	-0,689
	H	-0,292	H	-0,315	-0,023
CaBH ₃	Ca	+0,613	Ca	+0,058	-0,555
	B	-0,405	B	-0,680	-0,275
	H	-0,069	H	-0,126	-0,057
CaAlH ₃	Ca	+0,975	Ca	+0,789	-0,186
	Al	+0,453	Al	-0,046	-0,499
	H	-0,476	H	-0,581	-0,115
CaGaH ₃	Ca	+0,996	Ca	+0,766	-0,230
	Ga	+0,257	Ga	-0,166	-0,423
	H	-0,418	H	-0,534	-0,125

W przypadku anionów CaAlH_3^- i CaGaH_3^- , ładunki zlokalizowane na atomach Ca również uległy redukcji (w wyniku przyłączenia elektronu), ale pozostają znacząco dodatnie (bliskie +0,8 a.u.). Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 7, przyłączenie elektronu do obojętnych cząsteczek $\text{M}'\text{-MH}_3$ skutkuje również znaczną redukcją ładunku zlokalizowanego na atomach borowców, natomiast na atomach wodoru, zmiany te są niewielkie i wynoszą nie więcej niż -0,13 a.u. Przedstawione na rysunkach **P3.r4** i **P3.r5** orbitale SOMO anionów MgMH_3^- i CaMH_3^- wskazują na to, że nadmiarowy elektron jest zdelokalizowany na całą cząsteczkę (zgodnie z rozkładem ładunków, a zwłaszcza ich zmian w procesie przyłączenia elektronu) i ma charakter antywiązący wzdłuż osi wiązania $\text{M}'\text{-M}$.

Wysoką stabilność anionów $(\text{M}'\text{-MH}_3)^-$ można również wyjaśnić w oparciu o zmiany geometryczne związane z procesem przyłączenia elektronu do ich obojętnych, zamkniętopowłokowych odpowiedników $(\text{M}'\text{-MH}_3)$. Jak wcześniej wspomniałem, nadmiarowy elektron powoduje zmianę kąta θ . W przypadku układów MgMH_3^- kąt ten był bardziej dodatni, a w przypadku CaMH_3^- przyjmował on wartości bardziej ujemne (w porównaniu do ich obojętnych form). Warto jednak zaznaczyć, że niezależnie od znaku kąta θ , dodany elektron do obojętnej cząsteczki $\text{M}'\text{-MH}_3$ zwiększał deformację MH_3 od powierzchni planarnej. Wiadomo z wcześniejszych badań teoretycznych¹⁸³, że struktury obojętnych cząsteczek BH_3 , AlH_3 i GaH_3 są płaskie i charakteryzują się znikomym powinowactwem do elektronu ($\text{EA}=0\text{--}0,3$ eV). Stabilność elektronowa anionu BH_3^- , który pozostaje płaski jest niewielka ($\text{VDE}=0,04$ eV), natomiast aniony AlH_3^- oraz GaH_3^- przyjmują kształt piramidy trygonalnej i wiążą elektron mocniej ($\text{VDE}\approx 0,4$ eV). Wykazano również, że jeżeli w anionie BH_3^- kąt θ równałby się (hipotetycznie) ok. 14° to jego stabilność elektronowa wzrosłaby do wartości ca. 0,3 eV. Odpowiednie zwiększenie kąta θ w anionach AlH_3^- oraz GaH_3^- do wartości ca. 40° , powoduje wzrost wartości VDE do odpowiednio 2,4 i 2,9 eV. Można więc powiedzieć, że opisane zmiany geometryczne części MH_3 zwiększają stabilność termodynamiczną anionów $(\text{M}'\text{-MH}_3)^-$ względem ich obojętnych odpowiedników.

4.3.3. Podsumowanie

Z przeprowadzonych przeze mnie obliczeń (na poziomie CCSD(T)/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP) wynika, że wszystkie badane układy $\mathbf{M}'\text{--MH}_3$ (gdzie $\mathbf{M}' = \text{Mg, Ca}$; $\mathbf{M} = \text{B, Al, Ga}$) są stabilne termodynamicznie. Analiza uzyskanych przeze mnie obliczeń pozwoliła stwierdzić, że ich stabilność jest wynikiem tworzenia się wiązania koordynacyjnego w którym donorem pary elektronowej opisywanej orbitalem s jest atom Mg lub Ca, natomiast akceptorem atom borowca (który posiada nieobsadzony orbital p). Tworzenie się tego typu wiązania koordynacyjnego ($ns^2 \rightarrow n'p$) to wyjątek w chemii i rzadko jest opisywany w literaturze naukowej. Interesujący jest również fakt, że stabilność badanych kompleksów rośnie znacznie po przyłączeniu nadmiarowego elektronu. Znacząca stabilność elektronowa (w granicach 0,9 – 1,3 eV) anionów $(\mathbf{M}'\text{--MH}_3)^-$ jest zaskakująca chociażby ze względu na fakt, że metale ziem alkalicznych nie wiążą elektronu (nie tworzą stabilnych elektronowo anionów), a same wodorki borowców charakteryzują się niewielkim powinowactwem do elektronu ($<0,31$ eV). Analiza uzyskanych przeze mnie obliczeń pozwoliła stwierdzić, że tworzenie się wiązania koordynacyjnego $ns^2 \rightarrow n'p$ w układach obojętnych $\mathbf{M}'\text{--MH}_3$ i związane z tym odchylenie od geometrii płaskiej w kierunku konfiguracji piramidy trygonalnej części MH_3 , zwiększa zdolność cząsteczki do związania elektronu i utworzenia silnie związanego anionu molekularnego $(\mathbf{M}'\text{--MH}_3)^-$.

5. Uwagi końcowe

Projektowanie związków chemicznych o nietypowej stechiometrii, w których atomy powiązane są ze sobą za pomocą nieoczekiwanej liczby wiązań chemicznych, mogą prowadzić do utworzenia układów charakteryzujących się wyjątkowymi właściwościami fizykochemicznymi. Jednym ze sposobów modyfikacji właściwości cząsteczki jest jej funkcjonalizacja za pomocą atomu lub grupy atomów (podstawnika). Moim wkładem do badań nad poszukiwaniami nowych, stabilnych układów o nietypowej stechiometrii, była m.in. funkcjonalizacja tlenków FeO, CoO i NiO atomami Li lub Na, oraz cząsteczkami Li₂ bądź Na₂. Najważniejszym wnioskiem wynikającym z badań nad tego typu modyfikacją jest to, że w ten sposób można uzyskać tlenek, który będzie silnym reduktorem z zachowaniem jego właściwości magnetycznych. Wartości potencjałów jonizacji, które uzyskałem dla tlenków FeO, CoO i NiO modyfikowanych (jednym a następnie dwoma) atomami litowców są bardzo niskie i mieszczą się w zakresie 4,85–3,96 eV, co pozwala zaklasyfikować uzyskane układy do grupy superalkaliów. Funkcjonalizacja tlenków BeO, MgO, CaO tlenkami Li₂O, Na₂O, K₂O skutkuje tworzeniem się układów, które można nazywać superzasadami, gdyż ich zasadowość przekracza zasadowość 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu (z ang. *proton sponge*). Wzrostowi zasadowości tych związków towarzyszy jednocześnie znaczny spadek (o nawet 51%) kwasowości mieszanego tlenku (względem niezmodyfikowanych tlenków metali ziem alkalicznych). W reakcjach katalitycznego odwodornienia może mieć to istotne znaczenie ponieważ im silniejsza zasadowość katalizatora tlenkowego tym szybciej wiązanie C–H ulegnie rozerwaniu, natomiast im mniejsza kwasowość tlenku tym większa mobilność powstałego karboanionu, dzięki czemu może on dalej reagować (słabo wiąże się ze sprotonowanym katalizatorem tlenkowym). Z moich obliczeń i analiz wynika również, że połączenie dwóch zamkniętopowłokowych obojętnych układów **M'** oraz **MH₃** (gdzie: **M'**=Mg, Ca; **M**=B, Al, Ga) jest możliwe w wyniku utworzenia się bardzo nietypowego wiązania koordynacyjnego w którym donorem pary elektronowej opisywanej orbitalem *s* jest atom Mg lub Ca, natomiast akceptorem atom borowca (który posiada nieobsadzony orbital *p*). Interesujący jest również fakt, że jak wykazałem, stabilność tego rodzaju kompleksów rośnie znacznie po przyłączeniu nadmiarowego elektronu. Znacząca stabilność elektronowa (w granicach 0,9–1,3 eV) anionów **M'–MH₃[–]** jest zaskakująca chociażby ze względu na fakt, że metale ziem alkalicznych nie tworzą stabilnych elektronowo anionów (lub tworzą bardzo słabo

związane stany anionowe, jak np. atom Ca), a same wodorki borowców charakteryzują się niewielkim powinowactwem do elektronu ($>0,31$ eV).

Mam nadzieję, że wyniki moich badań wskazują na dużą przydatność metod chemii kwantowej do projektowania nowych związków chemicznych o unikalnych właściwościach fizykochemicznych. Wierzę, że zaprezentowane przeze mnie wyniki można traktować jako alternatywną drogę poszerzania rodziny superatomów nie tylko naśladujących właściwości fizykochemiczne pierwiastków układu okresowego czy prostych cząsteczek chemicznych, ale również sposób na ulepszenie konkretnej (wykorzystywanej w katalizie czy też w elektrochemii) właściwości danego układu poprzez jego odpowiednią funkcjonalizację.

6. Literatura cytowana

- 1 J. L. Proust, *Ann. Chim.*, 1797, **23**, 85–101.
- 2 J. P. Suchet, *J. Non. Cryst. Solids*, 1971, **6**, 370–392.
- 3 P. Duhem, in *Mixture and Chemical Combination*, Springer Science & Business Media, B.V., 2002, vol. 223, p. 41.
- 4 J. L. Proust, *Ann. Chim. (Paris)*, 1799, **XXXII**, 26.
- 5 J. Dalton, W. H. Wollaston and T. Thomson in *Foundations of the atomic theory : comprising papers and extracts by John Dalton, William Hyde Wollaston, M.D and Thomas Thomson, M.D., (1802-1808.)*, The Alembic club, Edinburgh , 1899.
- 6 J. B. Richter in *Anfangsgründe der Stöchiometrie: oder, Messkunst chemischer Elemente*, Korn, Breslau , 1792, vol. 3 vol. in-8.
- 7 S. Zamecki, *Kwartalnik Historii Nauki i Techniki*, 1990, **35**, 2–3, 285–312.
- 8 Britannica, The Editors of Encyclopaedia, *law of definite proportions*, *Encyclopedia Britannica*, 2021.
- 9 R. Martins in *A priori components of science: Lavoisier and the law of conservation of mass in chemical reactions*, Extrema: Quamcumque Editum, 2021.
- 10 A. M. Michałowska-Kaczmarczyk, A. G. Asuero and T. Michałowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2015, **45**, 166–188.
- 11 N. T. Kuznetsov and V. M. Novotortsev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **55**, 1668–1679.
- 12 A. D. Pelton, in *Phase Diagrams and Thermodynamic Modeling of Solutions*, Elsevier, 2019, pp. 241–245.
- 13 J. L. Zhang and G. Y. Hong, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition*, Elsevier Inc., Second., 2017, pp. 329–333.
- 14 J. S. Anderson, *Chem. Sci.*, 1984, **93**, 861–904.
- 15 Joseph S. Alper, *J. Chem. Educ.*, 1999, **76**, 1567.
- 16 C. B. Carter and M. G. Norton, in *Ceramic Materials Science and Engineering*, Second., 2013, pp. 187–189.
- 17 H. J. Joyce, J. L. Boland, C. L. Davies, S. A. Baig and M. B. Johnston, *Semicond. Sci. Technol.*, 2016, **31**, 103003.
- 18 G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 762–785.
- 19 N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc. Lond.*, 1962, **218**, 218.

- 20 J. I. Musher, *A Journal of the German Chemical Society*, 1969, **8**, 54–68.
- 21 G. L. Miessler, P. J. Fisher and D. A. Tarr, in *Inorganic Chemistry*, Pearson Education International, fifth., 2008, vol. **41**, pp. 46–49.
- 22 B. A. Jackson, J. Harshman and E. Miliordos, *J. Chem. Educ.*, 2020, **97**, 3638–3646.
- 23 M. S. Schmøkel, S. Cenedese, J. Overgaard, M. R. V. Jørgensen, Y. S. Chen, C. Gatti, D. Stalke and B. B. Iversen, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 8607–8616.
- 24 R. J. Gillespie and B. Silvi, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **233**, 53.
- 25 J. Jeevanandam, U. K. J. Ling, A. Barhoum, S. Y. Chan and M. K. Danquah, in *Fundamentals of Bionanomaterials*, Elsevier, first., 2022, pp. 1–3.
- 26 A. A. John, A. P. Subramanian, M. V. Vellayappan, A. Balaji, S. K. Jaganathan, H. Mohandas, T. Paramalinggam, E. Supriyanto and M. Yusof, *RSC. Adv.*, 2015, **5**, 39232–39244.
- 27 R. Afshari and A. Shaabani, *ACS. Comb. Sci.*, 2018, **20**, 499–528.
- 28 H. Rauscher, K. Rasmussen and B. Sokull-Klüttgen, *Chem. Ing. Tech.*, 2017, **89**, 224–231.
- 29 S. Wagner, A. Gondikas, E. Neubauer, T. Hofmann and F. von der Kammer, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2014, **53**, 12398–12419.
- 30 M. Li, T. Chen, J. J. Gooding and J. Liu, *ACS. Sens.*, 2019, **4**, 1732–1748.
- 31 Z. Wang, T. Hu, R. Liang and M. Wei, *Front. Chem.*, 2020, **8**, 320.
- 32 L. Gloag, M. Mehdipour, D. Chen, R. D. Tilley and J. J. Gooding, *Advanced Materials*, 2019, **31**, 1904385.
- 33 X. Liang, N. Li, R. Zhang, P. Yin, C. Zhang, N. Yang, K. Liang and B. Kong, *NPG Asia Mater*, 2021, **13**, 8.
- 34 Y. Yao, L. Zeng, S. Hu, Y. Jiang, B. Yuan and Y. Yu, *Small*, 2017, **13**, 1603513.
- 35 J. Jeevanandam, Y. S. Chan and Y. H. Ku, *Appl. Biol. Chem.*, 2018, **61**, 197–208.
- 36 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Phys. Rev. Lett*, 2000, **404**, 666–669.
- 37 M. Jedrzejczak-Silicka, M. Trukawka, K. Piotrowska and E. Mijowska, in *Biochemical Toxicology - Heavy Metals and Nanomaterials*, IntechOpen, 2020, pp. 1–4.
- 38 J. Xiang, Z. Liu and T. Song, *ChemistrySelect*, 2018, **3**, 8973–8979.
- 39 A. Sheng, S. Khuje, J. Yu, T. Parker, J. Y. Tsai, L. An, Y. Huang, Z. Li, C. G. Zhuang, L. Kester, Q. Yan and S. Ren, *ACS Appl. Nano. Mater.*, 2022, **5**, 4028–4037.

- 40 P. N. Sudha, K. Sangeetha, K. Vijayalakshmi and A. Barhoum in *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends*, Elsevier Inc., 2018, pp. 349–353.
- 41 K. Harano, T. Satoh and H. Sumiya, *Diam. Relat. Mater.*, 2012, **24**, 78–82.
- 42 T. Y. Poh, N. Ali, M. Mac Aogáin, M. H. Kathawala, M. I. Setyawati, K. Ng and S. H. Chotirmall, *Part. Fibre. Toxicol.*, 2018, **15**, 1.
- 43 M. Cieślak-Golonka, *Wiadomości Chemiczne*, 2016, **70**, 563.
- 44 S. N. Khanna and P. Jena, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 13705–13716.
- 45 A. W. Castleman and S. N. Khanna, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 2664–2675.
- 46 P. Jena and Q. Sun, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 5782–5783.
- 47 D. R. Lide in *CRC Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, **85**, 2004.
- 48 G. L. Gutsev and A. I. Boldyrev, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **92**, 262–266.
- 49 E. Rehm, A. I. Boldyrev and P. Schleyer, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4834–4842.
- 50 K. Yokoyama, N. Haketa, H. Tanaka, K. Furukawa and H. Kudo, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **330**, 339–346.
- 51 O. M. Nešković, M. V. Veljković, S. R. Veličković, L. T. Petkovska and A. A. Perić-Grujić, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, **17**, 212–214.
- 52 K. Yokoyama, N. Haketa, M. Hashimoto, K. Furukawa, H. Tanaka and H. Kudo, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **320**, 645–650.
- 53 S. Veličković, V. Djordjević, J. Cvetičanin, J. Djustebek, M. Veljković and O. Nešković, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, **20**, 3151–3153.
- 54 S. R. Veličković, V. J. Koteski, J. N. Belošević Čavor, V. R. Djordjević, J. M. Cvetičanin, J. B. Djustebek, M. V. Veljković and O. M. Nešković, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **448**, 151–155.
- 55 S. R. Veličković, F. M. Veljković, A. A. Perić-Grujić, B. B. Radak and M. V. Veljković, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, **25**, 2327–2332.
- 56 F. M. Veljković, J. B. Djustebek, M. V. Veljković, S. R. Veličković and A. A. Perić-Grujić, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2012, **26**, 1761–1766.
- 57 F. M. Veljković, J. B. Djustebek, M. V. Veljković, A. A. Perić-Grujić and S. R. Veličković, *Journal of Mass Spectrometry*, 2012, **47**, 1495–1499.
- 58 K. Yokoyama, H. Tanaka and H. Kudo, *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**, 4312–4315.

- 59 J. Viallon, M. A. Lebeault, F. Lépine, J. Chevaleyre, C. Jonin, A. R. Allouche and M. Aubert-Frécon, *European Physical Journal D*, 2005, **33**, 405–411.
- 60 M. Gutowski and J. Simons, *J. Phys. Chem*, 1994, **98**, 8326–8330.
- 61 O. Hampe, G. M. Koretsky, M. Gegenheimer, C. Huber, M. M. Kappes and J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 7085–7095.
- 62 J. Tong, Y. Li, D. Wu and Z. J. Wu, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **575**, 27–31.
- 63 Z. Zhang and H. Chen, *Physics Letters A*, 2019, **383**, 125952.
- 64 Y. Li, D. Wu, Z. Li and C. Sun, *J. Comput. Chem.*, 2007, **28**, 1677–1684.
- 65 W. M. Sun and D. Wu, *Chemistry - A European Journal*, 2019, **25**, 9568–9579.
- 66 G. L. Gutsev and A. J. Boldyrev, *Chem. Phys.*, 1981, **56**, 277–283.
- 67 P. Skurski, in *Superatoms: Principles, Synthesis and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., First, 2021, pp. 53–84.
- 68 M. M. Wu, H. Wang, Y. J. Ko, Q. Wang, Q. Sun, B. Kiran, A. K. Kandalam, K. H. Bowen and P. Jena, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2011, **50**, 2568–2572.
- 69 Y. Li, S. Zhang, Q. Wang and P. Jena, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 054309.
- 70 Li. P. Ding, X. Y. Kuang, P. Shao, M. M. Zhong and Y. R. Zhao, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 104304.
- 71 L. P. Ding, P. Shao, C. Lu, F. H. Zhang, Y. Liu and Q. Mu, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 7928–7935.
- 72 Y. Jiang, Z. Li, J. Zhang and Z. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 2131–2136.
- 73 M. Enlow and J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 5373–5379.
- 74 S. Giri, B. Z. Child and P. Jena, *Chem. Phys. Chem.*, 2014, **15**, 2903–2908.
- 75 B. Z. Child, S. Giri, S. Gronert and P. Jena, *Chemistry - A European Journal*, 2014, **20**, 4736–4745.
- 76 I. Anusiewicz, S. Freza, C. Sikorska and P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **493**, 234–237.
- 77 I. Anusiewicz and P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **440**, 41–44.
- 78 C. Sikorska, S. Smuczyńska, P. Skurski and I. Anusiewicz, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7348–7354.
- 79 I. Anusiewicz, *Aust. J. Chem.*, 2008, **61**, 712–717.
- 80 Y. Shi, S. Bian, Y. Ma, Y. Wang, J. Ren and X. Kong, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 187–193.

- 81 M. Czapla and P. Skurski, *Int. J. Quantum Chem.*, 2018, **118**, e25494.
- 82 S. Freza and P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **487**, 19–23.
- 83 S. Smuczyńska and P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **443**, 190–193.
- 84 M. Willis, M. Götz, A. K. Kandalam, G. F. Ganteför and P. Jena, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2010, **49**, 8966–8970.
- 85 I. Anusiewicz, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 6511–6516.
- 86 P. Koirala, K. Pradhan, A. K. Kandalam and P. Jena, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 1310–1318.
- 87 X. Bin Wang, C. F. Ding, L. S. Wang, A. I. Boldyrev and J. Simons, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 4763–4771.
- 88 M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama and K. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 235–238.
- 89 M. S. Lee and D. G. Kanhere, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 125427.
- 90 R. E. Leuchtner, A. C. Harms and A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 2753–2754.
- 91 D. E. Bergeron, A. W. J. Castleman, T. Morisato and S. N. Khanna, *Science*, 2004, **304**, 84.
- 92 X. Li, H. Wu, X.-B. Wang and L.-S. Wang, *Phys Rev Lett*, 1998, **81**, 1909.
- 93 T. Andersen, H. K. Haugen and H. Hotop, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1999, 28, 1511.
- 94 M. Akutsu, K. Koyasu, J. Atobe, N. Hosoya, K. Miyajima, M. Mitsui and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 12073–12076.
- 95 A. Mathew and T. Pradeep, *Particle and Particle Systems Characterization*, 2014, **31**, 1017–1053.
- 96 Z. Foltynowicz, B. Czajka, A. Maranda and L. Wachowski, *Materiały Wysokoenergetyczne*, 2017, **9**, 18–39.
- 97 J. J. Ramsden, *Nanotechnol. Percept.*, 2012, **8**, 99–131.
- 98 P. Mi, H. Yanagie, N. Dewi, H. C. Yen, X. Liu, M. Suzuki, Y. Sakurai, K. Ono, H. Takahashi, H. Cabral, K. Kataoka and N. Nishiyama, *Journal of Controlled Release*, 2017, **254**, 1–9.
- 99 R. F. Barth, P. Mi and W. Yang, *Cancer Commun.*, 2018, **38**, 1–15.
- 100 J. Wang, M. Y. Ju, X. Wang, Y. N. Ma, D. Wei and X. Chen, *J. Organ. Chem.*, 2021, **86**, 5305–5316.

- 101 S. D. Rychnovsky and B. M. Bax, *Pergamon Tetrahedron Letters*, 2000, **41**, 3593.
- 102 D. E. Bikiel, F. Di Salvo, G. L. Mariano, F. Doctorovich and D. A. Estrin, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 5286–5292.
- 103 H. Elsen, C. Färber, G. Ballmann and S. Harder, *Angewandte Chemie*, 2018, **130**, 7274–7278.
- 104 H. C. Brown, P. M. Weissman and N. Min Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1458–1463.
- 105 A. Puglisi, A. L. Lee, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 1871–1874.
- 106 G. Olah and D. Meidar, *Journal de Chimie-New Journal of Chemistry*, 1979, **3**, 269–273.
- 107 V. T. Kamble, B. P. Bandgar, N. S. Joshi and V. S. Jamode, *Synlett*, 2006, **17**, 2719–2722.
- 108 G. Olah, G. Surya Prakash, Á. Molnár and J. Sommer in *Superacid Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, second., 2009.
- 109 K. Ghandi, *Green and Sustainable Chemistry*, 2014, **04**, 44–53.
- 110 M. K. Shukla, H. Tiwari, R. Verma, W. L. Dong, S. Azizov, B. Kumar, S. Pandey and D. Kumar, *Pharmaceutics*, 2023, **15**, 702.
- 111 R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, J. C. D Brand, W. C. Horning and B. Thornby, *J. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5083.
- 112 M. Czapla and P. Skurski, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 12868–12875.
- 113 M. Czapla and P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **630**, 1–5.
- 114 M. Freemantle, *Chem. Eng. News.*, 1998, **76**, 32–37.
- 115 J. A. Ibers and W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 1748–1752.
- 116 M. Jansen, C. Feldmann and W. Müller, *anorg. allg. Chem*, 1992, **611**, 7–10.
- 117 S. Sarkar, T. Ash, T. Debnath and A. K. Das, *Struct Chem*, 2019, **30**, 1221–1231.
- 118 M. Czapla, S. Freza and P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **619**, 32–35.
- 119 C. Sikorska, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**, 18739–18749.
- 120 H. Park and G. Meloni, *Dalton Transactions*, 2017, **46**, 11942–11949.
- 121 W. M. Sun, X. L. Zhang, K. Y. Pan, J. H. Chen, D. Wu, C. Li, Y. Li and Z. Li, *Chemistry - A European Journal*, 2019, **25**, 4358–4366.
- 122 A. K. Srivastava, *Chem. Phys. Lett.*, 2018, **695**, 205–210.
- 123 E. Garmire, *Opt. Express*, 2013, **21**, 30532–30544.

- 124 Y. Li, D. Wu and Z. Li, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9773–9778.
- 125 S. Giri, S. Behera and P. Jena, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 638–645.
- 126 H. Yang, Y. Li, D. Wu and Z. R. Li, *Int. J. Quantum Chem.*, 2012, **112**, 770–778.
- 127 S. J. Wang, Y. Li, Y. F. Wang, D. Wu and Z. R. Li, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 12903–12910.
- 128 A. K. Srivastava, A. Kumar and N. Misra, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, **682**, 20–25.
- 129 A. K. Srivastava, A. Kumar and N. Misra, *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, 2016, **84**, 524–529.
- 130 Maurizio Prato, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1097–1109.
- 131 P. Zhao, D. S. Liu, Y. Zhang, Y. Su, H. Y. Liu, S. J. Li and G. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 7968–7974.
- 132 P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 206–211.
- 133 Y. Yan, A. Remhof, D. Rentsch, A. Züttel, S. Giri and P. Jena, *Chemical Communications*, 2015, **51**, 11008–11011.
- 134 P. Schouwink, F. Morelle, Y. Sadikin, Y. Filinchuk and R. Černý, *Energies (Basel)*, 2015, **8**, 8286–8299.
- 135 D. A. Knight, R. Zidan, R. Lascola, R. Mohtadi, C. Ling, P. Sivasubramanian, J. A. Kaduk, S. J. Hwang, D. Samanta and P. Jena, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 19905–19915.
- 136 A. K. Srivastava and N. Misra, *Electrochem. Commun.*, 2016, **68**, 99–103.
- 137 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. E. Schlegel and et. al., *Gaussian, Inc., Wallingford CT*.
- 138 G. Schaftenaar and J. H. Noordik, *J. Comput. Aided Mol. Des.*, 2000, **14**, 123–134.
- 139 G. A. Andrienko, *ChemCraft, version 1.6 (build 322)*, 2010.
- 140 C. Lee, W. Yang and R. Parr, *Phys. Rev. B.*, 1988, **37**, 785–789.
- 141 A. D. Becke, *Phys. Rev. A.*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 142 R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650–654.
- 143 G. D. Purvis and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 1910–1918.
- 144 R. B. Metz, C. Nicolas, M. Ahmed and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 114313.
- 145 E. R. Fisher, J. L. Elkind, D. E. Clemmer, R. Georgiadis, S. K. Loh, N. Aristov, L. S. Sunderlin and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 2676–2691.
- 146 C. N. Sakellaris and A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 6935–6949.

- 147 C. N. Sakellaris and A. Mavridis, *Journal of Chemical Physics*, 2013, **138**, 054308.
- 148 C. N. Sakellaris, E. Miliordos and A. Mavridis, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 234308.
- 149 J. E. Carpenter and F. Weinhold, *J. Mol. Struc. (Theochem)*, 1988, **169**, 41–62.
- 150 J. P. Foster and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7211–7218.
- 151 A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 899–926.
- 152 A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 4066–4073.
- 153 A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 735–746.
- 154 C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618–622.
- 155 M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **153**, 503–506.
- 156 M. J. Frisch, M. Head-Gordon and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 275–280.
- 157 R. A. Kendall, T. H. Dunning and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796–6806.
- 158 E. Hunter and S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1998, **27**, 413–656.
- 159 J. Čížek in *On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules.*, Advan. Chem. Phys., 2007, pp. 35–89.
- 160 R. J. Bartlett and G. D. Purvis, *Int. J. Quantum. Chem.*, 1978, **14**, 561–581.
- 161 G. D. Purvis and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 1910–1918.
- 162 G. E. Scuseria, C. L. Janssen and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 7382–7387.
- 163 J. G. Hill and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 2017, **147**, 244106.
- 164 V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. A. Nichols, D. Heryadi, D. L. Yeager and J. T. Golab, *Int. J. Quantum Chem.*, 1996, **60**, 29–36.
- 165 J. Simons, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 1218–1230.
- 166 J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 6348–6352.
- 167 D. Rowe, *Rev. Mod. Phys.*, 1968, **40**, 153–166.
- 168 L. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 1975, **8**, 290–303.
- 169 J. Simons, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 3787–3792.
- 170 J. Simons and W. D. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 4899–4907.
- 171 V. G. Zakrzewski and J. V Ortiz, *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, **53**, 583–590.

- 172 V. G. Zakrzewski, O. Dolgounitcheva and J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 8748–8753.
- 173 H. Gorzawski and W. F. Hoelderich, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **144**, 181.
- 174 C. Lopez-Olmos, M. V. Morales, A. Guerrero-Ruiz and I. Rodríguez-Ramos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**, 16626–16636.
- 175 T. F. Dossin, M. F. Reyniers and G. B. Marin, *Appl. Catal. B*, 2006, **62**, 35–45.
- 176 C. Xu, J. K. Bartley, D. I. Enache, D. W. Knight and G. J. Hutchings, *Synthesis*, 2005, **19**, 3468–3476.
- 177 Y. K. Lau, P. Saluja, P. Kebarle and R. W. Alderlb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 23.
- 178 J. A. Weeks, S. C. Tinkey, P. A. Ward, R. Lascola, R. Zidan and J. A. Teprovich, *Inorganics*, 2017, **5**, 83.
- 179 M. Calabro, in *Overview on hybrid propulsion*, EDP Sciences, 2011, pp. 353–374.
- 180 Y. Liu, J. Zhou and P. Jena, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 11056–11061.
- 181 T. Thampan, T. Atwater, C. Cook, J. Novoa and A. C. Sutorik, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 9402–9409.
- 182 V. Nguyen, D. Majumdar, J. Leszczynski and M. T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **584**, 30–36.
- 183 J. Brzeski, M. Czapla, P. Skurski and J. Simons, *Chem. Phys.*, 2017, **482**, 387–392.
- 184 B. Cordero, V. Gómez, A. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán and S. Alvarez, *Royal Society of Chemistry. Dalton Transactions*, 2008, 2832–2838.
- 185 F. E. Penotti, D. L. Cooper and P. B. Karadakov, *J. Phys. Chem. A*, 2021, **125**, 3912–3919.

7. Publikacje

P1

Functionalization of the transition metal oxides FeO, CoO, and NiO with alkali metal atoms decreases their ionization potentials by 3-5 eV

D. Faron, P. Skurski, I. Anusiewicz, *J. Mol. Model.* **25**: 24, 2019; doi.org/10.1007/s00894-018-3901-7.

P2

Tracing the acid-base catalytic properties of MON_2O mixed oxides ($M=Be, Mg, Ca$; $N=Li, Na, K$) by theoretical calculations

D. Faron, P. Skurski, I. Anusiewicz *J. Mol. Mod.* **27**: 210, 2021; doi.org/10.1007/s00894-021-04829-7.

P3

Unusual and Conventional Dative Bond Formation by s^2 Lone Pair Donation from Alkaline Earth Metal Atoms to BH_3 , AlH_3 , and GaH_3

I. Anusiewicz, D. Faron, P. Skurski, J. Simons, *Journal of Physical Chemistry* **124**, 26, 5369–5377, 2020; doi.org/10.1021/acs.jpca.0c03432.

Publikacja P1



Functionalization of the transition metal oxides FeO, CoO, and NiO with alkali metal atoms decreases their ionization potentials by 3–5 eV

Dawid Faron¹ · Piotr Skurski^{1,2} · Iwona Anusiewicz^{1,2} 

Received: 25 September 2018 / Accepted: 11 December 2018 / Published online: 5 January 2019
© The Author(s) 2019

Abstract

The existence and stabilities of various neutral metal oxides of formula MON and MON_2 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$; $N = \text{Li, Na}$) and their corresponding cations MON^+ and MON_2^+ are predicted using density functional theory (B3LYP) with the 6-311 + G(d) basis set. Ab initio calculations carried out at the CCSD(T)/6-311 + G(3df) level of theory reveal that the ionization potentials (IPs) of the oxides MO decrease by ca. 3–5 eV upon functionalization with N to give either MON or MON_2 . The influences of the chemical constitution and local spin magnetic moment (on the transition metal atom) of the oxide or cation on its IP are presented and discussed.

Keywords Mixed oxides · Superalkalis · Strong reducers · Transition metal oxides

Introduction

It is well known that modern computational chemistry utilizing high-performance computers and quantum chemistry software packages is used to analyze the information obtained from chemical experiments and to design new molecular systems with unusual geometries and coordination types that often contradict classical structural theories. The many quantum chemistry programs that are now available (following almost 50 years of continuous development in this field) and recent advances in visualization software have led to a rapid increase in the number of reports on new (non-classical) molecules with desired properties. Examples of such theoretical predictions include easy-to-build molecules whose structures are based on the concepts of hypercoordination and/or hypervalency [1–10]. A hypercoordinated molecule is a compound containing one or more atoms (or any univalent ligand) that exceed(s) typical valence expectations. On the other hand, it is well documented that adding an element to any neutral

closed-shell molecule is a convenient way of altering some of its physicochemical properties, such as its electron affinity, polarizability, or reducing power [11–14]. For example, the addition of a halogen atom (X) to an alkali metal halide (MX) leads to the formation of a strong oxidizer (MX_2). Daughter anions of such oxidizers (so-called superhalogen anions) are known to strongly bind an excess electron (the resulting excess electron binding energy of the superhalogen anion exceeds that of the halogen atoms X) [11]. On the other hand, the addition of a second alkali metal atom M to MX causes the formation of the hypermetalated molecule M_2X with strong reducing properties (stronger than those of the M atom) [13]. It is also worth mentioning that theoretical predictions regarding the stabilities of many of these compounds have been confirmed by subsequent experiments [6, 9, 15, 16]. Hence, it seems that computational investigations of novel superhalogen anions or hypermetalated molecules can provide important results. It should also be noted that superhalogen molecules are crucial constituents of ionic liquids [17] and superacids [18], whereas hypermetalated species are often used in superionic conductors applied during the production of next-generation high-energy batteries [19].

In our previous paper, we reported findings concerning the possible existence of a series of triatomic oxides MON (where $M = \text{Be, Mg, Ca}$; $N = \text{Li, Na, K}$) [20]. In these MON systems, the alkali metal atom N is bound to the neutral closed-shell alkaline earth metal oxide (BeO , MgO , or CaO) via the oxygen atom, so the resulting mixed oxides can be considered to

✉ Iwona Anusiewicz
iwona.anusiewicz@ug.edu.pl

¹ Laboratory of Quantum Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland

² Department of Technical Physics and Applied Mathematics, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

contain hypercoordinated oxygen. According to our findings, all of those MON molecules are thermodynamically stable and characterized by ionization energies that are significantly smaller (by 2–3 eV) than those of their parent (i.e., unmodified) compounds MO [20].

In this contribution, we present the results of our theoretical investigations of the structures and properties of another group of mixed oxides (MON) consisting of transition metal oxides (FeO, CoO, and NiO) functionalized through the attachment of an alkali metal atom ($N = \text{Li}$ or Na). In addition, we determined whether even larger molecules with two alkali metal atoms attached to the metal oxide (MON_2) are geometrically and thermodynamically stable, and how their physicochemical properties change upon functionalization, i.e., in comparison to the corresponding MO and MON molecules. Hence, our goals were to test the electronic and thermodynamic stabilities of hitherto unknown MON and MON_2 systems that exhibit various total spin angular momentum values and to predict the ionization potentials (IPs) of these compounds, which we view as the products obtained through the attachment of one or two alkali metal atoms to the transition metal oxides FeO, CoO, and NiO.

Methods

The equilibrium structures of the molecules and cations MON, MON_2 , MON^+ , and MON_2^+ (where $M = \text{Fe, Co, Ni}$; $N = \text{Li, Na}$) and the harmonic vibrational frequencies of their minimum-energy structures (corresponding to various spin multiplicities) were calculated by applying Becke's three-parameter hybrid method with the LYP (Lee–Yang–Parr) correlation functional (B3LYP) [21, 22] and the 6-311 + G(d) basis set [23]. The coupled-cluster method with single, double, and non-iterative inclusion of triple excitations (CCSD(T)) [24] and the enlarged 6-311 + G(3df) basis set were then used to calculate the final energies of the species at the geometries obtained with the B3LYP method.

Adiabatic ionization potentials (AIPs) were calculated as the energy difference between the neutral molecule (at its ground-state optimized geometry) and the corresponding cation (at its equilibrium structure).

Partial atomic charges and local spin magnetic moments on atoms were obtained from natural atomic orbital populations (NAO) calculated using the natural bond orbital (NBO) analysis scheme [25–29].

In order to avoid erroneous results arising from the implementation of default SCF calculations, the keyword SCF = NoVarAcc was used and two-electron integrals were evaluated (without prescreening) to a tolerance of 10^{-20} a.u. A convergence of 10^{-8} a.u. was used for the RMS density, while the convergence criterion for energy was set to 10^{-7} a.u.

The default cutoff values (as implemented in Gaussian16) for forces and step size, which determine the convergence, were used during the geometry optimization procedures employed. This means that the RMS force criterion was set to 3×10^{-4} a.u., whereas the maximum size for an optimization step (the initial trust radius) was set to 0.30 bohr or radians.

The local spin magnetic moment (obtained from NAO populations based on the NBO scheme) was calculated by including the Pop = NBORead keyword in the input file together with the \$NBO AONLMO \$END card, and was then extracted from the output by calculating the difference between the number of the electrons in the α and β spin representations.

The input files for all the calculations were prepared using the Molden [30] program, which generated either Cartesian or internal coordinates corresponding to the initial structures. The appropriate sets of Gaussian16 keywords and IOp values were then added to the input file to ensure that the desired calculations were performed. In particular, the keyword list included (aside from the method and basis set specifications) SCF = (NoVarAcc, Tight, IntRep), GFInput, Opt (or Freq), Pop = NBORead, and IOp(6/7 = 3).

All calculations were performed with Gaussian16 (rev. A.03) [31], while plots showing molecular structures were generated using the ChemCraft software [32].

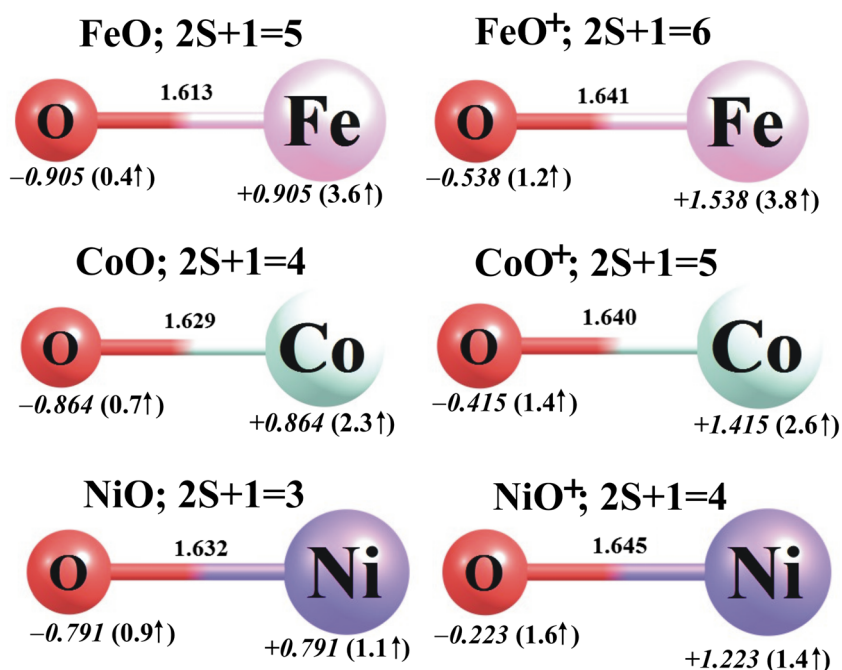
Results

Testing the theoretical treatment applied

In order to determine the usefulness and accuracy of the theoretical treatment applied to calculate the ionization potentials of FeON, CoON, NiON, FeON_2 , CoON_2 , and NiON_2 ($N = \text{Li, Na}$), we decided to perform several test calculations on the unmodified FeO, CoO, and NiO metal oxides, as the basic physicochemical properties of these oxides are well documented in the literature. In particular, our goal was to verify whether the vertical (VIP) and adiabatic (AIP) ionization potentials of FeO, CoO, and NiO determined at the level of theory applied in this contribution agreed with experimentally measured IPs reported previously [33, 34].

The equilibrium structures of the neutral FeO, CoO, and NiO molecules and their corresponding cations are depicted in Fig. 1, while their VIPs and AIPs are collected in Table 1, where the experimental values are also provided for comparison. Since the changes in polarity that occur when the molecules of interest are functionalized are discussed in subsequent sections, we also provide experimental and computationally evaluated dipole moments (μ) of the neutral FeO, CoO, and NiO compounds in Table 1. According to our calculations (based on B3LYP/6-311 + G(d) geometry optimization followed by CCSD(T)/6-311 + G(3df) single point energy

Fig. 1 The B3LYP/6-311 + G(d) ground-state equilibrium structures (bond lengths in Å) of MO (left column) and MO⁺ (right column) molecules (M = Fe, Co, Ni), together with their partial atomic NBO charges in *e* (in *italics*) and local spin magnetic moments in μ_B (in *parentheses*)



evaluation), the lowest-energy electronic states of the neutral FeO, CoO, and NiO correspond to the quintet, quartet, and triplet states, respectively, whereas those of the FeO⁺, CoO⁺, and NiO⁺ cations correspond to the sextet, quintet, and quartet states, respectively. Since these findings are in agreement with previous theoretical and experimental results [33–37], we feel confident that the theoretical treatment applied in this work is sufficient to allow the accurate characterization of the spin multiplicities of the lowest-energy electronic states of MON, MON₂, MON⁺, and MON₂⁺ (M = Fe, Co, Ni; N = Li, Na).

Analysis of the ionization potentials calculated at the CCSD(T)/6-311 + G(3df)//B3LYP/6-311 + G(d) level indicates that the AIPs obtained as the difference between the equilibrium ground-state energies of the neutral and cationic metal oxides are in satisfactory agreement with the experimental results: the values obtained for FeO (8.51 eV), CoO (8.36 eV), and NiO (8.96 eV) differ from the corresponding measured IPs by 0.05, 0.34, and 0.19 eV, respectively (see Table 1). On the other hand, the AIPs calculated at the B3LYP/6-311 + G(d) level (i.e., without the refinement of the final energies achieved by using the CCSD(T) method)

are always overestimated (by up to 0.5 eV in the case of the NiO molecule) and seem to be less reliable (see Table 1). In addition, we provide the AIP*s, which we define as the ionization potentials obtained as the difference in energy between the ground-state neutral FeO, CoO, or NiO molecule at its optimized geometry and the corresponding low-spin cation (i.e., quartet FeO⁺, triplet CoO⁺, or doublet NiO⁺) at its equilibrium geometry. These calculated AIP* values were found to be 0.38–2.16 eV higher than the experimental IPs; see Table 1. Therefore, in the following section describing the adiabatic ionization potentials of MON and MON₂ molecules, we consider the AIPs calculated at the CCSD(T)/6-311 + G(3df)//B3LYP/6-311 + G(d) level to be the most reliable, and we limit our discussion to those results; the AIPs obtained at the B3LYP/6-311 + G(d) level and the AIP* values are provided for comparison only.

MON and MON⁺ systems (M = Fe, Co, Ni; N = Li, Na)

The lowest-energy MON and MON⁺ (M = Fe, Co, Ni; N = Li, Na) structures predicted at the B3LYP/6-311 + G(d) level are

Table 1 The adiabatic ionization potentials (AIP, in eV) of MO (M = Fe, Co, Ni) molecules calculated using their structures optimized at the B3LYP/6-311 + G(d) level and their electronic energies obtained at the

CCSD(T)/6-311 + G(3df) level of theory. The dipole moments (μ) are given in debyes. The experimental results (AIP^{exp} and μ^{exp}) are taken from [33, 34]

Species	AIP ^{exp}	AIP/ AIP*(B3LYP)	AIP/ AIP*(CCSD(T))	μ^{exp}	μ
FeO	8.56 ± 0.01	8.860/9.458	8.507/8.940	4.5 ± 0.03	5.270
CoO	8.69 ± 0.2	8.769/10.120	8.355/9.335	4.5 ± 0.1	4.679
NiO	8.77 ± 0.18	9.270/10.930	8.964/10.010	4.5 ± 0.2	4.746

shown in Figs. 2 and 3, while their ionization potentials, dipole moments (μ), and harmonic vibrational frequencies are collected in Table 2.

According to our findings, the lowest-energy isomers of all of the neutral MOLi molecules considered here have linear structures with $C_{\infty v}$ symmetry, while the lowest-energy isomers of all of the MONa systems are either linear (FeONa) or bent (CoONa and NiONa); see Fig. 2. We found that the linear structures of the CoONa and NiONa systems are not geometrically stable, and they each possess one (degenerate) imaginary frequency ($26i$ and $15i$ cm^{-1} , corresponding to the Co–O–Na and Ni–O–Na bending modes, respectively). As indicated in Figs. 2 and 3, the most stable FeON molecules present high-spin (sextet) states, whereas the lowest-energy structures of the NiON and CoON compounds correspond to low-spin (doublet and triplet, respectively) states. We also observed that the high-spin (quartet and quintet) states of the NiON and CoON molecules at their linear geometries are higher in energy than their corresponding global minima (doublet and triplet states), respectively, by ca. 9–12 kcal/mol and 3–11 kcal/mol (depending on the N atom considered).

Since the MON structures can be regarded as consisting of an alkali metal atom N (Li or Na) bound to a transition metal oxide MO (FeO, CoO or NiO), we compared the M–O bond lengths, NBO partial atomic charges, and local spin magnetic moments of the MON species with those of the corresponding MO oxides. As shown in Figs. 1 and 2, introducing an N atom into any MO molecule always leads to the elongation of the M–O bond. In particular, the Fe–O, Co–O, and Ni–O bonds in FeON, CoON, and NiON are longer than the corresponding M–O distances in FeO, CoO, and NiO by 0.129–0.152 Å,

0.057–0.129 Å, and 0.056–0.112 Å, respectively. Clearly, these bond elongations are the result of changes in the electron density distribution caused by the attachment of the alkali metal atom to the metal oxide.

The introduction of an alkali metal atom (Li or Na) into any of the FeO, CoO, and NiO molecules affects the electron density distribution in the metal oxide. NBO analysis of the MON molecules indicates that the attachment of either Li or Na atoms to the MO system leads to a decrease in the positive charge (of 0.078–0.427 e) on the M atom with respect to the corresponding MO molecule, and causes the oxygen atom to become more negatively charged (see Figs. 1 and 2 for a comparison). As a result, the partial atomic charges on the MO subunit in each MON system sum to ca. $-1 e$ (i.e., $-(0.939\text{--}0.978 e)$), which corresponds to the positive charge on the attached alkali atom. Hence, each MON system studied should be considered a strongly interacting MO^-/N^+ ionic pair. These changes in electron density distribution undoubtedly manifest themselves as differences in the predicted dipole moments of the MO molecules and their corresponding MON compounds. Indeed, the dipole moment (μ) of FeO increases by 1.180 and 2.567 D when a Li or Na atom is attached, respectively (see Tables 1 and 2). As far as CoO and NiO systems are concerned, their polarities decrease and increase, respectively, upon the introduction of the alkali atom because the resulting MON structures ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) are linear for $N = \text{Li}$ and bent for $N = \text{Na}$. Thus, adding a lithium atom to CoO or NiO results in a reduction in μ of 1.671 and 2.078 D, respectively, whereas adding a sodium atom to either CoO or NiO increases the dipole moment by 1.793 and 1.703 D, respectively.

Fig. 2 The ground-state equilibrium structures (bond lengths in Å) of the neutral MON species ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $N = \text{Li}, \text{Na}$) calculated at the B3LYP/6-311 + G(d) level, together with their partial atomic NBO charges in e (in *italics*) and local spin magnetic moments in μ_B (in *parentheses*)

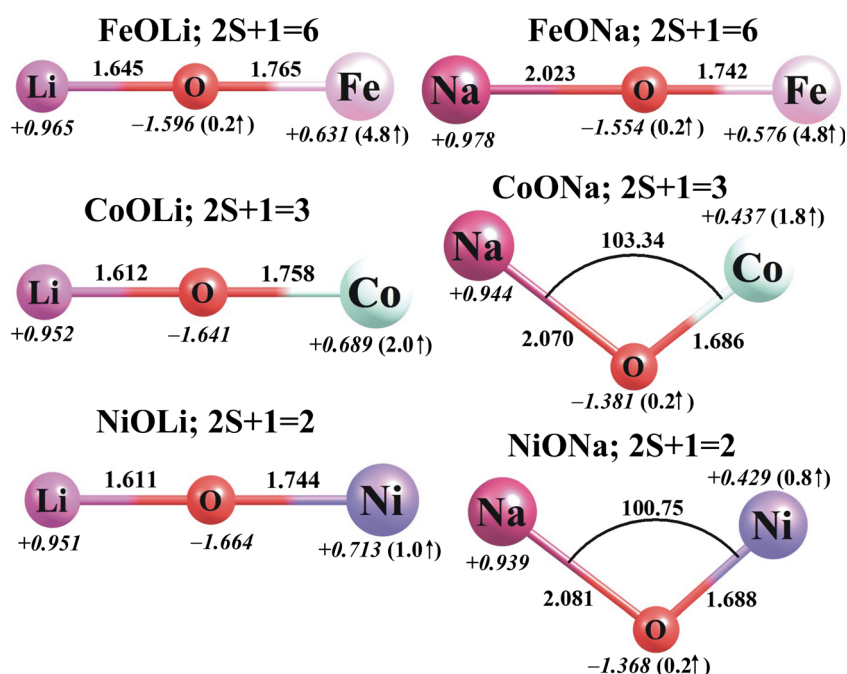
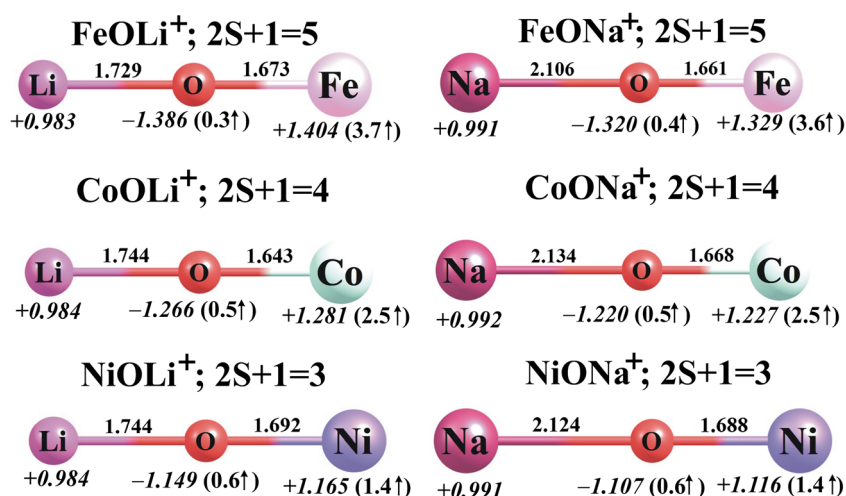


Fig. 3 The ground-state equilibrium structures (bond lengths in Å) of the cationic MON^+ species ($M = \text{Fe, Co, Ni}$; $N = \text{Li, Na}$) calculated at the B3LYP/6-311 + G(d) level, together with their partial atomic NBO charges in e (in *italics*) and local spin magnetic moments in μ_B (in *parentheses*)



Adding an alkali metal atom N to the metal oxides considered here also affects the local spin magnetic moments of the transition metal atoms (calculated as the difference between the number of the electrons in the α representation and the number of electrons in the β spin representation; values are presented in Figs. 1 and 2). In particular, the local spin magnetic moment on iron increases by $1.2 \mu_B$ in FeON , whereas the local spin magnetic moment on cobalt decreases by only $0.3\text{--}0.5 \mu_B$ in CoON and the local spin magnetic moment on nickel decreases by only $0.1\text{--}0.3 \mu_B$ in NiON .

Ionization of the MON systems leads to the corresponding MON^+ cations, whose equilibrium structures were found to be linear ($C_{\infty v}$ symmetry) in all cases; see Fig. 3. Therefore, the geometries of the MON^+ cations are similar to those of their neutral parents except for CoONa^+ and NiONa^+ , whose neutral parents are bent and exhibit C_s symmetry. Moreover, the $M\text{--}O$ and $O\text{--}N$ bonds change in length slightly following ionization: the $M\text{--}O$ distances shorten by less than $0.11 \text{ \AA}$ while the $N\text{--}O$ bonds elongate by $0.04\text{--}0.13 \text{ \AA}$. As far as the multiplicities of the lowest-energy MON^+ systems are concerned, we found that the ground states of the FeON^+ , CoON^+ , and NiON^+ cations correspond to quintet, quartet, and triplet multiplicities, respectively. The nearest spin states (which have higher multiplicities in the cases of FeON^+ and CoON^+ and lower in the case of NiON^+) were found to be $32\text{--}39 \text{ kcal/mol}$ higher in energy than the corresponding ground states. As shown in Figs. 2 and 3, the local spin magnetic moment on Fe decreases by $1.1\text{--}1.2 \mu_B$, whereas the local spin magnetic moments on Co and Ni increase by $0.5\text{--}0.7$ and $0.4\text{--}0.6 \mu_B$, respectively, upon transitioning from the ground state of MON to that of MON^+ .

A comparison of the partial atomic charges calculated for the neutral and positively charged systems indicates that the $MON \rightarrow MON^+$ process causes a substantial increase (of $+0.452\text{--}0.773 e$) in the positive charge localized on the M atom, which approximately neutralizes the partial negative charge on the neighboring oxygen atom in the resulting

cations; see Figs. 2 and 3. Since the positive charge assigned to the Li or Na atom remains close to $+1.0 e$ in all MON^+ cations, one may conclude that the MON^+ cations resemble the corresponding FeO , CoO , and NiO oxides with a Li^+ or Na^+ ion attached. Considering that all of the MON^+ cations have been shown to be thermodynamically stable (accounting for the fragmentation processes that lead to the loss of the alkali metal ion; see the following section), our results indicate that the attachment of either Li^+ or Na^+ to any of the FeO , CoO , and NiO oxides should be a favorable process at room temperature.

The stability of each neutral MON system was verified by calculating the Gibbs free energies ($\Delta G_{298,r}$) for two dissociation channels at $T = 298.15 \text{ K}$: loss of the alkali metal atom N ($MON \rightarrow MO + N$), and detachment of the transition metal atom M ($MON \rightarrow NO + M$). For each MON^+ cation, we considered three fragmentation paths: (i) $MON^+ \rightarrow MO + N^+$; (ii) $MON^+ \rightarrow NO + M^+$; and (iii) $MON^+ \rightarrow NO^+ + M$. The positive $\Delta G_{298,r}$ values (which were within the ranges of $39\text{--}159 \text{ kcal/mol}$ and $29\text{--}280 \text{ kcal/mol}$ for the reactions involving MON and MON^+ , respectively) indicate that all of the MON and MON^+ systems considered are indeed thermodynamically stable and not susceptible to fragmentation at room temperature.

As explained above, we view each MON molecule as the MO oxide functionalized by the attachment of an alkali metal atom N . Hence, a comparison of the ionization potentials of the MON species to those of the corresponding MO molecules allows us to establish the effects caused by this functionalization. According to our calculations, the AIP value decreases significantly upon the attachment of an alkali metal atom N to any of FeO , CoO , or NiO . In particular, the AIPs of the resulting functionalized oxides FeON ($5.88\text{--}5.38 \text{ eV}$), CoON ($5.53\text{--}5.51 \text{ eV}$), and NiON ($6.16\text{--}5.95 \text{ eV}$) were found to be ca. $2.6\text{--}3.1 \text{ eV}$ lower than those of the corresponding unfunctionalized oxides (see the AIPs(CCSD(T)) values of the MO and MON molecules gathered in Tables 1

Table 2 The adiabatic ionization potentials (AIP in eV) of MON and MON_2 (M = Fe, Co, Ni; N = Li, Na) molecules, as calculated using the structures optimized at the B3LYP/6-311 + G(d) level and the electronic energies obtained at the CCSD(T)/6-311 + G(3df) level of theory. Dipole moments (μ) are given in debyes. Unscaled B3LYP harmonic vibrational frequencies (in cm^{-1}) are also provided

Species	AIP/ AIP*(B3LYP)	AIP/ AIP*(CCSD(T))	μ	Vibrational frequencies
FeOLi	5.858/–	5.881/–	6.450	$\nu_{1,2} = 110$ (π) $\nu_3 = 580$ (σ) $\nu_4 = 966$ (σ)
CoOLi	5.967/7.459	5.527/7.087	3.008	$\nu_{1,2} = 113$ (π) $\nu_3 = 539$ (σ) $\nu_4 = 993$ (σ)
NiOLi	6.357/7.779	6.162/7.192	2.668	$\nu_{1,2} = 115$ (π) $\nu_3 = 542$ (σ) $\nu_4 = 997$ (σ)
FeONa	5.392/–	5.376/–	7.837	$\nu_{1,2} = 79$ (π) $\nu_3 = 339$ (σ) $\nu_4 = 807$ (σ)
CoONa	5.632/7.375	5.512/7.059	6.472	$\nu_1 = 83$ (a') $\nu_2 = 439$ (a') $\nu_3 = 754$ (a')
NiONa	5.997/7.395	5.948/6.827	6.449	$\nu_1 = 94$ (a') $\nu_2 = 443$ (a') $\nu_3 = 741$ (a')
FeOLi ₂	5.281/5.862	4.848/5.929	5.926	$\nu_1 = 98$ (b_1) $\nu_2 = 144$ (b_2) $\nu_3 = 181$ (a_1) $\nu_4 = 554$ (a_1) $\nu_5 = 668$ (a_1) $\nu_6 = 853$ (b_2)
CoOLi ₂	4.728/–	4.699/–	5.390	$\nu_1 = 100$ (b_1) $\nu_2 = 148$ (b_2) $\nu_3 = 174$ (a_1) $\nu_4 = 502$ (a_1) $\nu_5 = 677$ (a_1) $\nu_6 = 885$ (b_2)
NiOLi ₂	4.791/–	4.424/–	4.634	$\nu_1 = 114$ (b_1) $\nu_2 = 154$ (b_2) $\nu_3 = 189$ (a_1) $\nu_4 = 503$ (a_1) $\nu_5 = 675$ (a_1) $\nu_6 = 880$ (b_2)
FeONa ₂	4.864/5.674	4.438/5.638	5.905	$\nu_1 = 69$ (b_1) $\nu_2 = 91$ (a_1) $\nu_3 = 101$ (b_2) $\nu_4 = 294$ (a_1) $\nu_5 = 515$ (b_2) $\nu_6 = 620$ (a_1)
CoONa ₂	4.431/–	4.184/–	5.501	$\nu_1 = 68$ (b_1) $\nu_2 = 84$ (a_1) $\nu_3 = 95$ (b_2) $\nu_4 = 294$ (a_1) $\nu_5 = 528$ (b_2) $\nu_6 = 582$ (a_1)
NiONa ₂	4.394/–	3.960/–	4.704	$\nu_1 = 71$ (b_1) $\nu_2 = 92$ (a_1) $\nu_3 = 107$ (b_2) $\nu_4 = 292$ (a_1) $\nu_5 = 527$ (b_2) $\nu_6 = 582$ (a_1)

and 2). Given that the AIPs of the unmodified (MO) metal oxides span the range 8.355–8.964 eV, the ionization potential decreases by ca. 31–37%, and must therefore be considered substantial.

MON_2 and MON_2^+ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$; $N = \text{Li, Na}$)

The lowest-energy structures found for the neutral MON_2 molecules and their corresponding MON_2^+ cations ($M = \text{Fe, Co, Ni}$; $N = \text{Li, Na}$) are depicted in Figs. 4 and 5, respectively, whereas the ionization potentials, dipole moments (μ), and harmonic vibrational frequencies of all the MON_2 systems considered here are collected in Table 2.

Our calculations revealed that the lowest-energy isomers of the neutral MON_2 species are of C_{2v} symmetry and

correspond to deformed T-shaped structures with both alkali metal atoms bound to the oxygen atom (see Fig. 4). A comparison of the MON and MON_2 structures indicates that the attachment of the second alkali metal atom to the MON oxide leads to further, albeit small, increases in the $M\text{--O}$ and $N\text{--O}$ distances. In other words, the $M\text{--O}$ and $N\text{--O}$ bonds in MON_2 systems are longer than those in their corresponding MON molecules by 0.06–0.12 and 0.01–0.08 Å, respectively.

The lowest-energy states of CoON_2 and NiON_2 possess multiplicities of four and three, respectively, whereas FeON_2 molecules are most stable with a multiplicity of five, which means that the lowest-energy states of CoON_2 and NiON_2 systems correspond to a higher total spin angular momentum quantum number S than for the corresponding MON molecules, while those of FeON_2 correspond to a lower quantum

Fig. 4 The ground-state equilibrium structures (bond lengths in Å) of the neutral MON_2 species ($M = \text{Fe, Co, Ni}$; $N = \text{Li, Na}$) calculated at the B3LYP/6-311 + G(d) level, together with their partial atomic NBO charges in e (in *italics*) and local spin magnetic moments in μ_B (in *parentheses*)

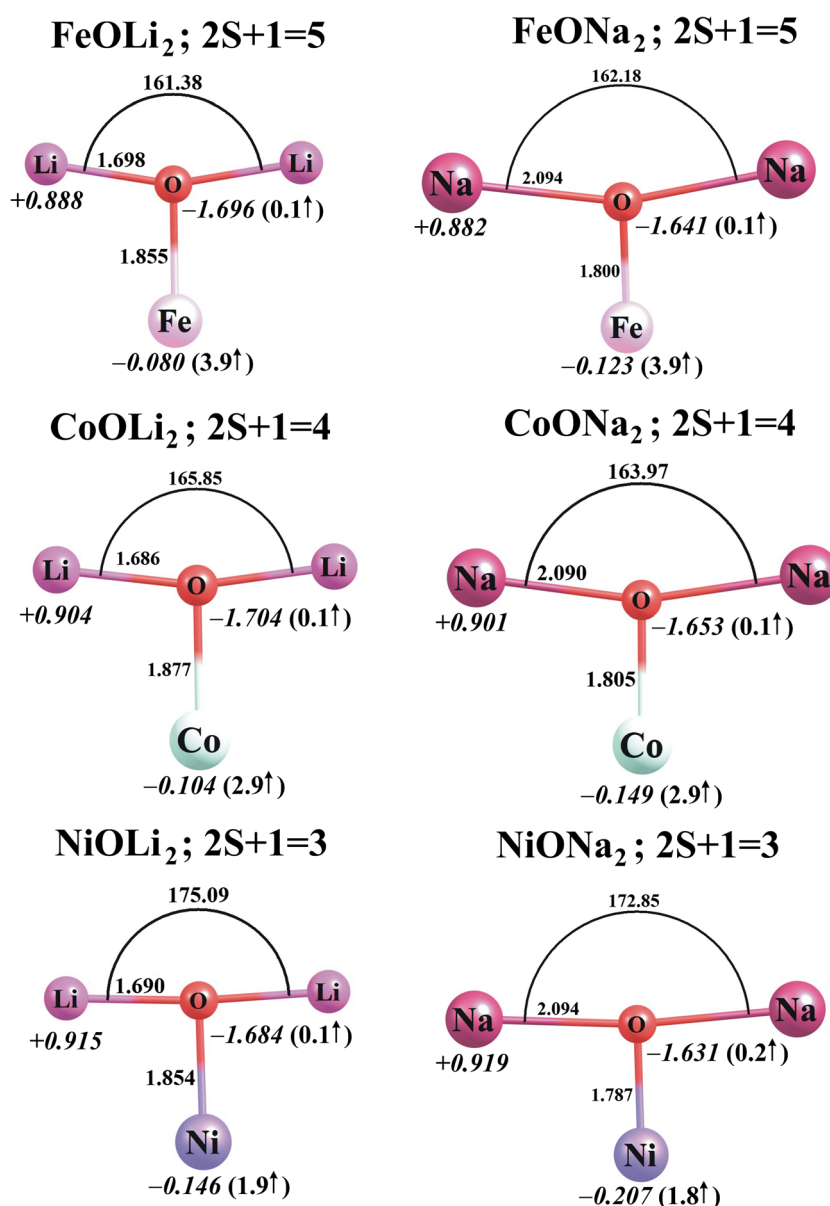
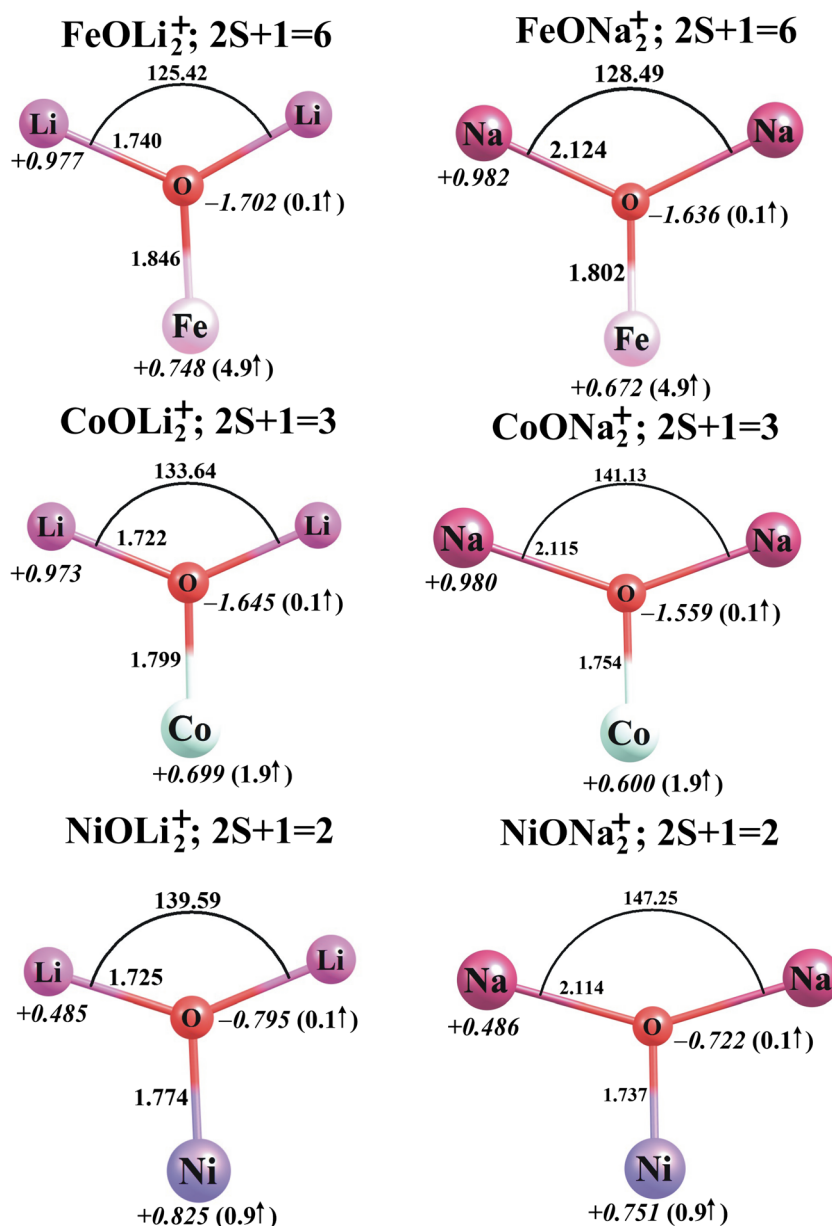


Fig. 5 The ground-state equilibrium structures (bond lengths in Å) of the cationic MON_2^+ species ($M = \text{Fe, Co, Ni}$; $N = \text{Li, Na}$) calculated at the B3LYP/6-311 + G(d) level, together with their partial atomic NBO charges in e (in *italics*) and local spin magnetic moments in μ_B (in *parentheses*)



number S than for the corresponding FeON molecules. This increase or decrease in the multiplicity of the MON_2 molecule upon the attachment of the second alkali metal atom is consistent with the change in the local spin magnetic moment on the transition metal atom. In particular, the local spin magnetic moment on the iron in FeON_2 decreases by $0.9 \mu_B$ in comparison to FeON , whereas that on the cobalt in CoON_2 and that on the nickel in NiON_2 increase by $0.8\text{--}1.1 \mu_B$ with respect to the corresponding values for CoON and NiON . It is also worth mentioning that the second lowest energy structures of FeON_2 and CoON_2 are of a higher multiplicity (seven and six, respectively) and are much higher in total energy (by ca. $15\text{--}29 \text{ kcal/mol}$ as calculated at the B3LYP/6-311 + G(d) level) than the corresponding ground states. However, the singlet states

obtained for NiOLi_2 and NiONa_2 are only ca. 3 and 5 kcal/mol higher in energy than their triplet states. This suggests that there is likely to be competition between the triplet and singlet states of NiON_2 , even at room temperature.

Population analysis of the MON_2 molecules indicates that the attachment of the second alkali metal atom to a neutral MON molecule leads to a significant reduction in the partial charge on the transition metal atom (of $0.586\text{--}0.859 e$). As a consequence, the MO fragment becomes more negative (compared to the MO fragment in MON), and its partial atomic charges sum to $-(1.764\text{--}1.839 e)$, while the partial atomic charges on both alkali metal atoms are positive, ranging from $+0.882 e$ to $+0.919 e$; see Figs. 2 and 4. The attachment of the second alkali metal atom to MON molecules changes their

electron density distributions, which in turn alters their dipole moments. Namely, FeOLi_2 and FeONa_2 are less polar (by 0.524 and 1.932 D, respectively) than the corresponding FeON compounds, and a similar effect is predicted for CoONa_2 and NiONa_2 , whose dipole moments are reduced (by 0.971 and 1.745 D, respectively) in comparison to CoONa and NiONa ; see Table 2. On the contrary, the dipole moments of CoOLi_2 and NiOLi_2 are larger (by 2.382 and 1.966 D, respectively) than those of the corresponding systems containing only one alkali metal atom. Since the MON_2 molecules are structurally more similar to each other than the MON compounds are (the structures of the latter are either linear or bent), their polarities are rather similar. Indeed, the dipole moments of all MON_2 molecules considered here span the range 4.634–5.926 D.

Ionization of the C_{2v} -symmetry neutral MON_2 molecules leads to structurally analogous C_{2v} -symmetry MON_2^+ cations in which both alkali metal atoms remain bound to the oxygen atom (see Fig. 5). In fact, the loss of an electron from any of the neutral MON_2 species causes only small changes in the M–O and O–N bond lengths (<0.08 Å), whereas the N–O–N valence angle is strongly affected and its value decreases by ca. 23–36°. The lowest-energy states of the FeON_2^+ , CoON_2^+ , and NiON_2^+ cations are sextet, triplet, and doublet states, respectively. The energetically closest spin states of the MON_2^+ cations were found to lie 14–33 kcal/mol above their corresponding ground states. It is worth noting that the ground states of MON_2^+ systems have the same multiplicities as the corresponding neutral MON molecules, so they possess very similar local magnetic moments at their transition metal sites (see Figs. 3 and 5 for a comparison). This in turn means that the magnetic moment on Fe increases whereas those on Co and Ni decrease by about $1 \mu_B$ upon the process $\text{MON}_2 \rightarrow \text{MON}_2^+$.

Analysis of differences in partial atomic charges for the $\text{FeON}_2/\text{FeON}_2^+$ and $\text{CoON}_2/\text{CoON}_2^+$ pairs indicates that ionization of FeON_2 or CoON_2 primarily involves a decrease in electron density at the transition metal atom. The partial atomic charge on Fe or Co becomes 0.749–0.828 e more positive, whereas the charges on the oxygen and alkali metal atoms change only slightly (by less than 0.1 e) with ionization; see Figs. 4 and 5 for comparison. In contrast, the change in the charge distribution is very different for the $\text{NiON}_2 \rightarrow \text{NiON}_2^+$ ionization process: there are significant increases in the partial charges on nickel (of 0.96–0.97 e) and oxygen (of 0.89–0.91 e) atoms, whereas the charges on the alkali metal atoms are reduced by ca. 0.43 e each; see Figs. 4 and 5.

As far as the thermodynamic stability of each neutral MON_2 system is concerned, we examined three possible dissociation channels: (i) loss of an alkali metal atom ($\text{MON}_2 \rightarrow \text{MON} + N$), (ii) detachment of the N_2 molecule ($\text{MON}_2 \rightarrow \text{MO} + N_2$), and (iii) fragmentation leading to the separation of the M atom from the N_2O molecule ($\text{MON}_2 \rightarrow M + N_2O$).

Similarly, we considered three reaction paths (i.e., $\text{MON}_2^+ \rightarrow \text{MON} + N^+$, $\text{MON}_2^+ \rightarrow \text{MO} + N_2^+$, and $\text{MON}_2^+ \rightarrow M + N_2O^+$) for each MON_2^+ cation to check its thermodynamic stability. According to our estimates, the MON_2 compounds considered here and their daughter MON_2^+ cations are stable to the fragmentation paths described above (as indicated by large positive $\Delta G_{298,r}$ values of 25–146 kcal/mol and 42–164 kcal/mol for the reactions involving MON_2 and MON_2^+ , respectively).

A comparison of the results collected in Tables 1 and 2 indicates that the ionization potentials of transition metal oxides of formula MO can be decreased markedly by attaching two alkali metal atoms (N_2). In particular, the AIPs of the resulting FeON_2 , CoON_2 , and NiON_2 were found to be equal to 4.44–4.85 eV, 4.18–4.70 eV, and 3.96–4.42 eV, respectively, which means that they are 0.8–2.0 eV lower than those calculated for the corresponding FeON , CoON , and NiON molecules. Hence, functionalization of the transition metal oxides by attaching two alkali metal atoms leads to major decreases in their ionization potentials (as the AIPs of the unmodified oxides MO are 3.6–5.0 eV larger than those of the MON_2). Finally, it should also be mentioned that all of the MON_2 molecules considered in this work exhibit superalkali characteristics, which means that their ionization potentials (3.96–4.85 eV) are smaller than the ionization potentials of Na (5.14 eV) and Li (5.39 eV).

Summary

Based on our theoretical calculations, we postulate the existence and thermodynamic stability of a series of neutral MON and MON_2 compounds ($M = \text{Fe, Co, Ni}$ and $N = \text{Li, Na}$) and their corresponding MON^+ and MON_2^+ cations. Computations performed at the CCSD(T)/6-311 + G(3df) level of theory on the structures optimized at the B3LYP/6-311 + G(d) level revealed that:

- (i) Adding one or two Li or Na atoms to the transition metal oxides FeO, CoO, and NiO leads to the formation of thermodynamically stable molecules
- (ii) The molecules FeOLi , FeOLi_2 , FeONa , FeONa_2 , CoOLi , CoOLi_2 , CoONa , CoONa_2 , FeOLi , FeOLi_2 , FeONa , and FeONa_2 are characterized by remarkably small ionization potentials of 5.38–6.16 eV for MON and 3.96–4.85 eV for MON_2
- (iii) Comparison of the adiabatic ionization potentials of singly substituted systems (MON) to those of the corresponding unmodified transition metal oxides MO indicates that the former are much lower (by 2.6–3.1 eV, which corresponds to 31–37% lower) than the latter
- (iv) Attachment of a second alkali metal atom to MON causes the ionization potential to drop even further, as the resulting compounds MON_2 have AIPs that are 3.6–

5.0 eV smaller than those of the corresponding MO molecules

- (v) Relatively large local spin magnetic moments of 0.8–4.9 μ_B at the transition metal are predicted when neutral or cationic transition metal oxides are decorated with one or two alkali metal atoms.

Acknowledgments This research was supported by the funding from the Horizon 2020 FET-PROACTIVE project MAGENTA (grant no. 731976) and partially by the Polish Ministry of Science and Higher Education (grant no. DS 530-8375-D499-18).

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

References

- Yang LM, Ganz E, Chen ZF, Wang ZX, Schleyer PV (2015) Four decades of the chemistry of planar hypercoordinate compounds. *Angew Chem Int Edit* 54(33):9468–9501. <https://doi.org/10.1002/anie.201410407>
- Schleyer PR (1983). In: Löwdin P-O, Pullman A (eds) *New horizons of quantum chemistry*. D. Reidel, Dordrecht, pp 95–109
- Schleyer PV, Würthwein EU, Pople JA (1982) Effectively hypervalent first-row molecules. 1. Octet rule violations by OLi_3 and OLi_4 . *J Am Chem Soc* 104(21):5839–5841. <https://doi.org/10.1021/ja00385a072>
- Gutsev GL, Boldyrev AI (1981) DVM- $X\alpha$ calculations on the ionization potentials of MX_{k+1}^{k+1-} complex anions and the electron affinities of MX_{k+1} superhalogens. *Chem Phys* 56(3):277–283. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80150-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80150-4)
- Schleyer PV, Würthwein EU, Kaufmann E, Clark T, Pople JA (1983) Effectively hypervalent molecules. 2. CLi_5 , CLi_6 , and the related effectively hypervalent first-row molecules, $CLi_{5-n}H_n$ and $CLi_{6-n}H_n$. *J Am Chem Soc* 105(18):5930–5932. <https://doi.org/10.1021/ja00356a045>
- Elliott BM, Koyle E, Boldyrev AI, Wang XB, Wang LS (2005) MX_3^- superhalogens ($M = Be, Mg, Ca$; $X = Cl, Br$): a photoelectron spectroscopic and ab initio theoretical study. *J Phys Chem A* 109(50):11560–11567. <https://doi.org/10.1021/jp054036v>
- Pradhan K, Gutsev GL, Jena P (2010) Negative ions of transition metal-halogen clusters. *J Chem Phys* 133(14). <https://doi.org/10.1063/1.3489117>
- Sikorska C, Smuczynska S, Skurski P, Anusiewicz I (2008) BX_4^- and AlX_4^- superhalogen anions ($X = F, Cl, Br$): an ab initio study. *Inorg Chem* 47(16):7348–7354. <https://doi.org/10.1021/ic800863z>
- Wang XB, Ding CF, Wang LS, Boldyrev AI, Simons J (1999) First experimental photoelectron spectra of superhalogens and their theoretical interpretations. *J Chem Phys* 110(10):4763–4771. <https://doi.org/10.1063/1.478386>
- Yang J, Wang XB, Xing XP, Wang LS (2008) Photoelectron spectroscopy of anions at 118.2 nm: observation of high electron binding energies in superhalogens MCl_4^- ($M = Sc, Y, La$). *J Chem Phys* 128(20). <https://doi.org/10.1063/1.2938390>
- Gutsev GL, Bartlett RJ, Boldyrev AI, Simons J (1997) Adiabatic electron affinities of small superhalogens: LiF_2 , $LiCl_2$, NaF_2 , and $NaCl_2$. *J Chem Phys* 107(10):3867–3875. <https://doi.org/10.1063/1.474764>
- Gutsev GL, Boldyrev AI (1982) DVM- $X\alpha$ calculations on the electronic structure of super-alkali cations. *Chem Phys Lett* 92(3):262–266. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)80272-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)80272-8)
- Rehm E, Boldyrev AI, Schleyer PV (1992) Ab initio study of superalkalis—first ionization potentials and thermodynamic stability. *Inorg Chem* 31(23):4834–4842. <https://doi.org/10.1021/ic00049a022>
- Zakrzewski VG, Vonniesen W, Boldyrev AI, Schleyer PV (1992) Green function calculations of ionization energies of hyperalkali molecules. *Chem Phys Lett* 197(1–2):195–199. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)86046-K](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)86046-K)
- Peterson KI, Dao PD, Castleman AW (1983) Photoionization studies of Na_2Cl and Na_2O and reactions of metal clusters. *J Chem Phys* 79(2):777–783. <https://doi.org/10.1063/1.445828>
- Velickovic S, Djordjevic V, Cveticanin J, Djustebek J, Veljkovic M, Neskovic O (2006) Ionization energies of Li_nX ($n = 2, 3$; $X = Cl, Br, I$) molecules. *Rapid Commun Mass Sp* 20(20):3151–3153. <https://doi.org/10.1002/rcm.2712>
- Brennecke JF, Rogers RD, Seddon KR (2007) *Ionic liquids IV: not just solvents anymore*. American Chemical Society, Washington, DC
- Olah GA (2005) Crossing conventional boundaries in half a century of research. *J Org Chem* 70(7):2413–2429. <https://doi.org/10.1021/jo040285o>
- Fang H, Jena P (2017) Li-rich antiperovskite superionic conductors based on cluster ions. *Proc Natl Acad Sci USA* 114(42):11046–11051. <https://doi.org/10.1073/pnas.1704086114>
- Nowiak G, Skurski P, Anusiewicz I (2016) Attaching an alkali metal atom to an alkaline earth metal oxide (BeO , MgO , or CaO) yields a triatomic metal oxide with reduced ionization potential and redirected polarity. *J Mol Model* 22(4). <https://doi.org/10.1007/s00894-016-2955-7>
- Lee CT, Yang WT, Parr RG (1988) Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37(2):785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38(6):3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- Krishnan R, Binkley JS, Seeger R, Pople JA (1980) Self-consistent molecular-orbital methods. 20. Basis set for correlated wavefunctions. *J Chem Phys* 72(1):650–654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
- Purvis GD, Bartlett RJ (1982) A full coupled-cluster singles and doubles model—the inclusion of disconnected triples. *J Chem Phys* 76(4):1910–1918. <https://doi.org/10.1063/1.443164>
- Carpenter JE, Weinhold F (1988) Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure. *J Mol Struct* 46:41–62
- Foster JP, Weinhold F (1980) Natural hybrid orbitals. *J Am Chem Soc* 102(24):7211–7218. <https://doi.org/10.1021/ja00544a007>
- Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F (1988) Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor–acceptor viewpoint. *Chem Rev* 88(6):899–926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
- Reed AE, Weinhold F (1983) Natural bond orbital analysis of near-Hartree–Fock water dimer. *J Chem Phys* 78(6):4066–4073. <https://doi.org/10.1063/1.445134>
- Reed AE, Weinstock RB, Weinhold F (1985) Natural population analysis. *J Chem Phys* 83(2):735–746. <https://doi.org/10.1063/1.449486>
- Schaftenaar G, Noordik JH (2000) Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J*

- Comput Aid Mol Des 14(2):123–134. <https://doi.org/10.1023/A:1008193805436>
31. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. (2016) Gaussian 16, revision A.03. Gaussian, Inc., Wallingford
 32. Andrienko GA (2010) ChemCraft, version 1.6 (build 322). <https://www.chemcraftprog.com/download.html>
 33. Metz RB, Nicolas C, Ahmed M, Leone SR (2005) Direct determination of the ionization energies of FeO and CuO with VUV radiation. J Chem Phys 123:114313. <https://doi.org/10.1063/1.2032947>
 34. Fisher ER, Elkind JL, Clemmer DE, Georgiadis R, Loh SK, Aristov N, Sunderlin LS, Armentrout PB (1990) Reactions of fourth-period metal ions (Ca^+ – Zn^+) with O_2 : metal-oxide ion bond energies. J Chem Phys 93(4):2676–2691. <https://doi.org/10.1063/1.458906>
 35. Sakellaris CN, Mavridis A (2012) Electronic structure and bonding of cobalt monoxide, CoO, and its ions CoO^+ and CoO^- : an ab Initio study. J Phys Chem A 116(25):6935–6949. <https://doi.org/10.1021/jp303906s>
 36. Sakellaris CN, Mavridis A (2013) First principles exploration of NiO and its ions NiO^+ and NiO^- . J Chem Phys 138(5):054308. <https://doi.org/10.1063/1.4789416>
 37. Sakellaris CN, Miliordos E, Mavridis A (2011) First principles study of the ground and excited states of FeO, FeO^+ , and FeO^- . J Chem Phys 134(23):234308. <https://doi.org/10.1063/1.3598529>

Publikacja P2



Tracing the acid-base catalytic properties of MON_2O mixed oxides ($\text{M} = \text{Be, Mg, Ca}$; $\text{N} = \text{Li, Na, K}$) by theoretical calculations

Dawid Faron¹ · Piotr Skurski¹ · Iwona Anusiewicz¹

Received: 19 April 2021 / Accepted: 16 June 2021 / Published online: 26 June 2021
© The Author(s) 2021

Abstract

The stability and acid-base properties of MON_2O mixed oxides (where $\text{M} = \text{Be, Mg, Ca}$; $\text{N} = \text{Li, Na, K}$) are studied by using ab initio methods. It is demonstrated that (i) the basicity of such designed systems evaluated by estimation of electronic proton affinity and gas-phase basicity (defined as the electronic and Gibbs free energies of deprotonation processes for $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$) were found significant (in the ranges of 272–333 and 260–322 kcal/mol, respectively); (ii) in each series of $\text{MOLi}_2\text{O}/\text{MONa}_2\text{O}/\text{MOK}_2\text{O}$, the basicity increases with an increase of the atomic number of alkali metal involved; (iii) the Lewis acidity of the corresponding $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ determined with respect to hydride anion (assessed as the electronic and Gibbs free energies of H^- detachment processes for $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$) decreases as the basicity of the corresponding oxide increases. The thermodynamic stability of all $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ systems is confirmed by estimating the Gibbs free energies for the fragmentation processes yielding either H_2 or H_2O .

Keywords Mixed oxides · Gas-phase basicity · Gas-phase electrophilicity · Proton affinity · Hydride affinity

Introduction

The alkaline earth metal oxides are classical base catalysts where oxide ions behave as bases whereas the metal cations serve as Lewis acids. They catalyse a variety of organic reactions, e.g. isomerization of olefins[1], aldol condensation[2–6], transesterification reactions [7–11], the Knoevenagel condensation[12, 13], the Michael addition[14–16], dehydrogenation reactions[17–19] and many other processes which require the cleavage of the C–H bond and the formation of carbanion intermediates[20, 21]. For modern industrial applications, a good catalyst is the catalyst which is relatively inexpensive, easily accessible and, most importantly, environmental friendly. In many existing processes which use homogeneous catalysts, the removal of catalysts after the reaction is usually a difficult task and a large amount of liquid waste is produced. Among the different fields of catalysis, the heterogeneous catalysis utilizing metal oxides is very prominent in the context of improving industrial processes that fulfil the needs of sustainable

technologies (regulated by environmental issues)[22]. In the case of solid catalysts, many important parameters or features act on catalytic properties, such as (i) atomic composition (i.e. the presence of transition metals or main group elements only), (ii) the structure of crystalline phase, (iii) the surface morphology (i.e. isotropic, anisotropic or amorphous) and (iv) structural defects[23]. As stated above, the solid alkaline earth metal oxides (MO) are bifunctional which means they possess two active sites (i.e. the M^{2+} cation and the O^{2-} anion). Therefore, the catalytic activity may be also attributed to acid-base strength of MO. The acid-base strength is especially important in the organic reactions mentioned above. Namely, the stronger the basic site of the metal oxide catalyst, the faster the cleavage of the C–H bond, while the low Lewis acidity strength reduces the activation barrier related to the formation of carbanion-catalyst complex which in turn increases its reactivity. In this contribution, we present our theoretical study of the structure and acid-base properties of MON_2O mixed oxides (where $\text{M} = \text{Be, Mg, Ca}$; $\text{N} = \text{Li, Na, K}$). Our goal was to investigate whether the potential catalytic properties (in terms of theoretically predicted acid-base properties) of alkaline earth metal oxides can be enhanced by combining with alkali metal oxides. The introduction of different metals (i.e. alkali or alkali earth metals) into the structure of solid transition metal catalyst (including transition metal oxides) is one of the ways to enhance either the selectivity

✉ Iwona Anusiewicz
iwona.anusiewicz@ug.edu.pl

¹ Laboratory of Quantum Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland

or activity of the catalyst[24]. The promotion effect of dopants depends on the metal used and usually improves the active sites of a catalyst by changing its physicochemical properties. For instance, during the N_2O decomposition reaction, strong promotion effects of alkali metals on cobalt-cerium composite oxide were observed [25]. The high catalytic activity was attributed to the redox ability of active Co^{2+} site induced by alkali metal. This is consistent with our results reported for mixed nonstoichiometric MON oxides (where $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$; $\text{N} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [26]. We found that the introduction of alkali metal to alkaline earth metal oxide substantially affects the electron density distribution in the MO system (by reducing the partial charge on alkali earth metal atom) and rises the reductive ability (by ca. 2–3 eV with respect to the unmodified oxide).

In considering the potential applicability of base catalysts (pure or modified), it is convenient to be able to characterize their activity in terms of the number of sites and the strength thereof. It is being experimentally accomplished by the use of numerous technics, such as the usage of acid-base indicators, X-ray diffraction, photoelectron spectroscopy or thermal analysis [23]. On the other hand, the intrinsic basicity of any molecule can be estimated theoretically by performing ab initio calculations. The calculated values of proton affinity (PA) and the negative of the Gibbs free energy of protonation reaction (known as gas-phase basicity, GPB) have been determined for a large number of species and are available through the NIST chemistry webbook[27]. It is worth noting that among the neutral systems one of the strongest basis proposed thus far is the bidentate proton chelator “proton sponge” (1,8-bis(dimethylamine)naphthalene) whose PA and GPB were estimated to be equal to ca. 245 and 239 kcal/mol, respectively[28]. In fact, many chemists adopt those values as the threshold values while classifying compounds as “superbases” (defined as compounds whose proton affinity and gas-phase basicity are both larger than that of the “proton sponge”). As far as the second (acidic) site is concerned, its strength might be estimated by its vulnerability to accept the electron pair (as this site is to promote the carbanion). Therefore, in our contribution, we decided to relate such property to hydride anion bounding strength. Namely, we calculated the hydride affinity (HA) and the Gibbs free energy of hydride anion detachment process (so-called gas-phase electrophilicity, GPE) by analogy with the PA and GPB values. To the best of our knowledge, this is the first report containing a systematic study of the acid-base properties of MON_2O mixed oxides and their physicochemical properties with respect to chemical composition.

Methods

The equilibrium structures of the MO , $(\text{MO})_2$, MON_2O , $[\text{MO}]\text{H}^+$, $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$ and $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$, $[\text{MO}]\text{H}_2$,

$[(\text{MO})_2]\text{H}_2$ and $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ (where $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$; $\text{N} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) molecules and the corresponding harmonic vibrational frequencies were calculated using the second-order Møller-Plesset perturbational method (MP2)[29–31] with the aug-cc-pVTZ basis set[32, 33]. The electronic energies of the systems studied were then refined by employing the coupled-cluster method with single, double and noniterative triple excitations (CCSD(T))[34–37] and the same basis set. During the geometry optimizations followed by harmonic vibrational frequency calculations carried out by employing the MP2 method and while refining the electronic energies using the CCSD(T) method, all orbitals in the core and valence shells have been correlated.

The electronic proton affinity (PA, defined as the negative of the electronic energy change in the reaction $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$) of MO , $(\text{MO})_2$ and MON_2O and electronic hydride affinity (HA, defined as the negative of the electronic energy change in the reaction $\text{BH}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{BH}_2$) of the MOH^+ , $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$, $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ were estimated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ theory level. The corresponding gas-phase basicity (GPB, defined as the negative of the Gibbs free energy of protonation reaction) of MO , $(\text{MO})_2$ and MON_2O and gas-phase electrophilicity (GPE, defined as the negative of the Gibbs free energy of hydride anion attachment) of the $[\text{MO}]\text{H}^+$, $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$, $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ were evaluated using the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ electronic energies and the zero-point energy corrections, thermal corrections (at $T = 298.15\text{K}$) and entropy contributions estimated with the MP2 method and the aug-cc-pVTZ basis set (in each case, the Gibbs free energy of a proton was also accounted for).

Thermodynamic stability related to the most likely fragmentation paths for all studied species was established accordingly, by using the CCSD(T) electronic energies and the MP2 zero-point energies, thermal corrections and entropy contributions (at $T = 298.15\text{K}$).

All calculations were performed with the GAUSSIAN16 program (Rev. C.01)[38], while the plots showing the molecular structures were generated with the CHEMCRAFT program[39]

Results

The $[\text{MO}]\text{H}^+$, $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$, $[\text{MO}]\text{H}_2$ and $[(\text{MO})_2]\text{H}_2$ systems ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$)

The lowest energy structures of MO , $[\text{MO}]\text{H}^+$, $[\text{MO}]\text{H}_2$, $(\text{MO})_2$, $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$ and $[(\text{MO})_2]\text{H}_2$ species ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$) are shown in Figs. 1 and 2, whereas the electronic proton affinity and gas-phase basicity of monomeric (MO) and dimeric $(\text{MO})_2$ alkaline earth metal oxides as well as hydride affinity and gas-phase electrophilicity of the protonated forms of those oxides are gathered in Table 1. According to our

findings, the lowest energy isomers of the $[\text{MO}]\text{H}^+$ cations correspond to the linear $C_{\infty v}$ -symmetry structures with the hydrogen atom bonded to the oxygen atom, while the analysis of the most stable structures obtained for $[\text{MO}]\text{H}_2$ indicates that hydride anion attaches in all cases to the opposite side of $[\text{MO}]\text{H}^+$ molecule (i.e. to the **M** atom, see Fig. 1). The H^- attachment to $[\text{MgO}]\text{H}^+$ or $[\text{CaO}]\text{H}^+$ affects the structures only slightly as the resulting neutral $[\text{MgO}]\text{H}_2$ and $[\text{CaO}]\text{H}_2$ molecules are linear ($C_{\infty v}$ -symmetry). In contrast, the addition of H^- to the $[\text{BeO}]\text{H}^+$ cation leads to the bent C_s -symmetry structure of $[\text{BeO}]\text{H}_2$ (with the Be–O–H valence angle of 146.62°).

The calculated PAs and GPBs for alkaline earth metal oxides show a systematic growth with an increase of atomic number of **M** (i.e. the largest PA and GPB values correspond to CaO), see Table 1. The experimental PAs and GPBs are available only for MgO (PA = 236.14 kcal/mol; GPB = 229.30 kcal/mol) and CaO (PA = 284.56 kcal/mol; GPB = 277.80 kcal/mol) [27]. The comparison of those values with our calculated PAs and GPBs may indicate that the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ theoretical treatment somewhat overestimates the proton affinity and gas-phase basicity of MgO and CaO by 17.9–30.7 and 0.4–13.5 kcal/mol, respectively. However, it is worth to mention that the experimental data available for magnesium and calcium oxides are based on a single report only (describing the measurements performed in 1962) and might be unreliable as such. Hence, we believe that our PA

and GPB values are likely more accurate and represent the best estimates of these quantities available.

As far as the hydride affinities and gas-phase electrophilicities of $[\text{MO}]\text{H}^+$ are concerned, our calculations indicate that the HA and GPE decrease in the $[\text{BeO}]\text{H}^+ / [\text{MgO}]\text{H}^+ / [\text{CaO}]\text{H}^+$ series (i.e. the lowest HA and GPE correspond to $[\text{CaO}]\text{H}^+$). Clearly, the basicity of **MO** is associated with the electrophilicity of $[\text{MO}]\text{H}^+$, as the values gathered in Table 1 affirm (i.e. the larger the basicity of **MO** ($\text{CaO} > \text{MgO} > \text{BeO}$), the smaller the electrophilicity (with respect to H^-) of the corresponding $[\text{MO}]\text{H}^+$ ($[\text{CaO}]\text{H}^+ < [\text{MgO}]\text{H}^+ < [\text{BeO}]\text{H}^+$).

The most stable isomers of $(\text{MO})_2$ correspond to the rhombic D_{2h} -symmetry structures, see Fig. 2. The **M**–O distances in the **MO** dimers are longer than those in the corresponding monomers by 0.141, 0.143 and 0.211 Å for **M** = Be, Mg and Ca, respectively. The lowest energy isomers of $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$ correspond to the kite-shaped C_{2v} -symmetry structures with the proton attached to one of the oxygen atoms. As shown in Fig. 2, the **M**–O bonds involving the protonated oxygen atom are slightly longer (by ca. 0.08–0.16 Å) than those in the neutral $(\text{MO})_2$ systems, whereas the remaining **M**–O separations in $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$ are somewhat smaller (by ca. 0.05–0.07 Å) than the **M**–O distances in the corresponding dimeric oxides.

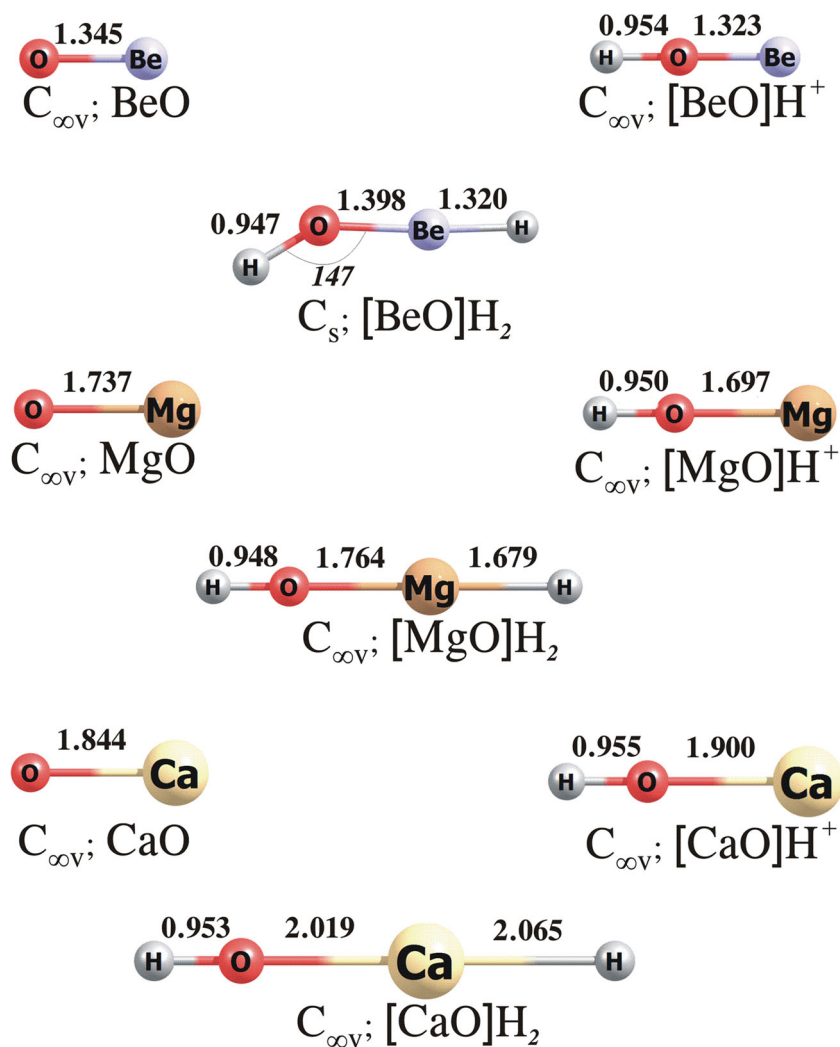
The attachment of H^- to $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$ systems may lead to the formation of either C_s -symmetry chain-like $\text{H}-\text{O}-\text{M}-\text{O}-\text{M}-\text{H}$ isomer or D_{2h} -symmetry rhombic isomer of $[(\text{MO})_2]\text{H}_2$. As we verified, the most stable isomer of $[(\text{BeO})_2]\text{H}_2$ corresponds to the chain structure with the Be–O–H valence angle of 133.13° (while the rhombic structure is higher in energy by 67.7 kcal/mol), and the lowest energy isomers of $[(\text{MgO})_2]\text{H}_2$ and $[(\text{CaO})_2]\text{H}_2$ correspond to the rhombic structures (whereas the energies of the corresponding chain structures are larger by 4.3 and 16.6 kcal/mol, respectively), see Fig. 2.

Similar to our predictions formulated for the **MO** monomers, our calculations performed for the $(\text{MO})_2$ systems indicate that the larger the basicity of $(\text{MO})_2$ the smaller the electrophilicity (with respect to H^-) of its corresponding protonated $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$ form. In particular, the calculated PA and GPB values for $(\text{MO})_2$ increase (from 220 to 301 and from 208 to 288 kcal/mol, respectively) with an increase of the atomic number of **M**, whereas the calculated HAs and GPEs of $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$ decrease (from 254 to 154 and from 245 to 143 kcal/mol, respectively) with the **M** atomic number, see Table 1. In order to verify whether the dimerization affects the basicity and electrophilicity of **MO** systems, we compared the PA, GPB, HA and GPE values of $(\text{MO})_2$ to those of their corresponding **MO** species. We found that (i) the dimerization of BeO decreases the basicity as well as the electrophilicity of its protonated form (as the PA and GPB of $(\text{BeO})_2$ are smaller by 12.6–15.9 kcal/mol and the HA and GPE of $[(\text{BeO})_2]\text{H}^+$ are smaller by 12.2–20.2 kcal/mol than the corresponding values calculated for BeO and $[\text{BeO}]\text{H}^+$), (ii) the dimerization

Table 1 The electronic proton affinities (PA in kcal/mol), gas-phase basicities (GPB in kcal/mol) of the **MO**, $(\text{MO})_2$ and MON_2O as well as the electronic hydride affinity (HA in kcal/mol) and gas-phase electrophilicity (GPE in kcal/mol) of the corresponding protonated forms (i.e. MOH^+ , $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$ and $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$; where **M** = Be, Mg, Ca; **N** = Li, Na, K). The results are obtained at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ level

Species	PA	GPB	Species	HA	GPE
BeO	236.3	220.5	$[\text{BeO}]\text{H}^+$	265.8	265.5
MgO	266.8	242.8	$[\text{MgO}]\text{H}^+$	226.8	218.1
CaO	302.5	278.2	$[\text{CaO}]\text{H}^+$	170.3	161.1
$(\text{BeO})_2$	220.4	207.9	$[(\text{BeO})_2]\text{H}^+$	253.6	245.3
$(\text{MgO})_2$	272.4	259.6	$[(\text{MgO})_2]\text{H}^+$	200.5	193.3
$(\text{CaO})_2$	300.8	288.2	$[(\text{CaO})_2]\text{H}^+$	153.8	143.1
BeOLi_2O	272.0	259.9	$[\text{BeOLi}_2\text{O}]\text{H}^+$	171.8	160.3
BeONa_2O	297.1	287.5	$[\text{BeONa}_2\text{O}]\text{H}^+$	154.5	140.5
BeOK_2O	310.1	298.1	$[\text{BeOK}_2\text{O}]\text{H}^+$	142.3	131.4
MgOLi_2O	290.7	277.6	$[\text{MgOLi}_2\text{O}]\text{H}^+$	166.7	156.9
MgONa_2O	309.4	297.7	$[\text{MgONa}_2\text{O}]\text{H}^+$	154.8	144.8
MgOK_2O	321.7	308.9	$[\text{MgOK}_2\text{O}]\text{H}^+$	151.7	138.7
CaOLi_2O	320.2	308.9	$[\text{CaOLi}_2\text{O}]\text{H}^+$	147.6	138.3
CaONa_2O	331.9	320.4	$[\text{CaONa}_2\text{O}]\text{H}^+$	144.1	131.6
CaOK_2O	333.1	322.2	$[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}^+$	134.9	122.0

Fig. 1 The equilibrium structures of the MO, [MO]H⁺ and [MO]H₂ (where M = Be, Mg, Ca) obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ level



of MgO increases the basicity as it leads to larger (by 5.6–16.8 kcal/mol) values of PA and GPB, while the HA and GPE values of the corresponding [(MgO)₂]H⁺ are lower (by ca. 25 kcal/mol) than those predicted for [MgO]H⁺, (iii) the dimerization of CaO decreases the PA only slightly (by 2 kcal/mol) and increases the GPB by 10 kcal/mol, whereas the HA and GPE values decrease (by 17–18 kcal/mol) with respect to those calculated for [CaO]H⁺ (see Table 1). Finally, it should also be mentioned that MgO, (MgO)₂, CaO and (CaO)₂ can be classified as superbases, which means that their PAs (in the range of 267–302 kcal/mol) and GPBs (spanning the 243–288 kcal/mol range) are higher than those predicted for the “proton sponge” whose PA and GPB are equal to 245 and 239 kcal/mol, respectively.

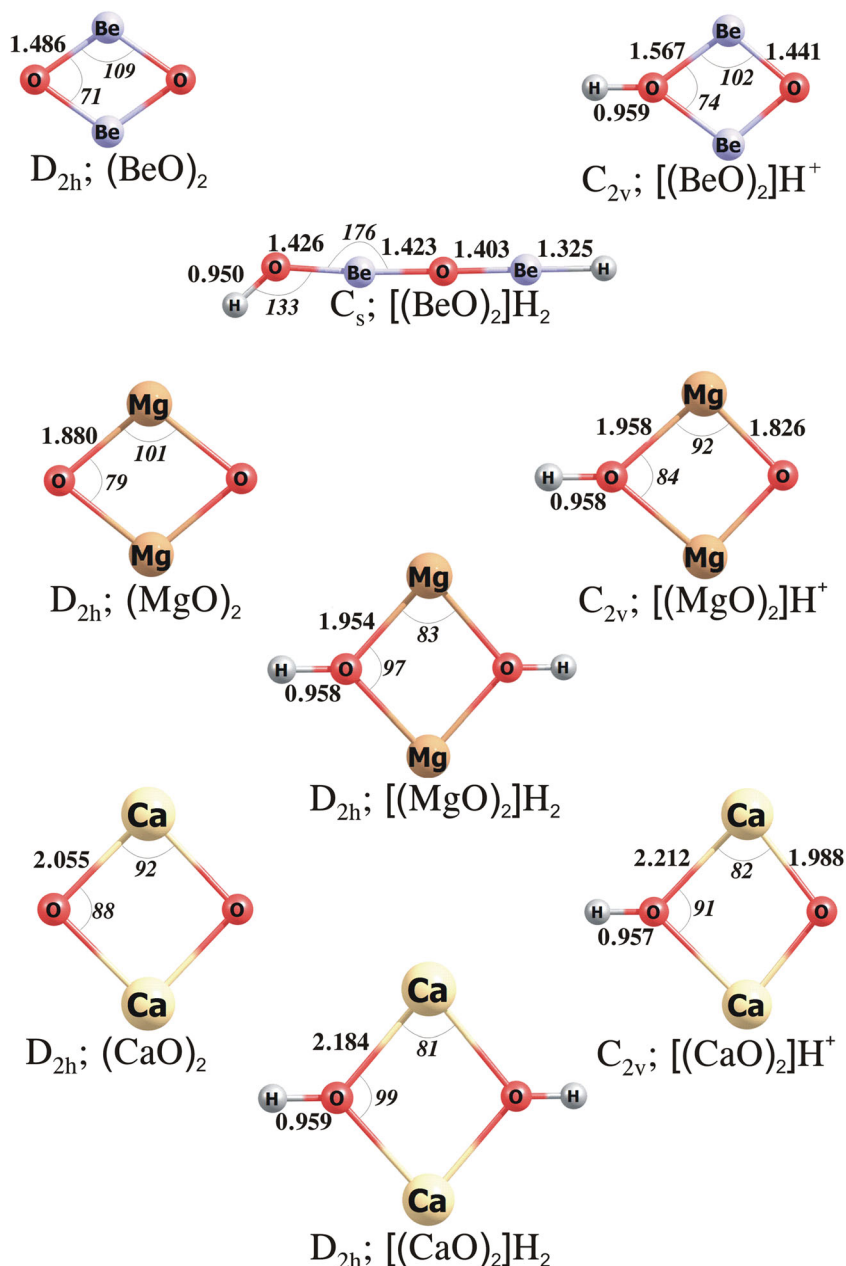
Since various metal oxides are used as catalysts in dehydrogenation reactions, we verified the thermodynamic stability of each neutral [MO]H₂ and [(MO)₂]H₂ system by examining two dissociation channels, namely, the detachment of H₂ and H₂O (see Table 2). In fact, determining the susceptibility of these compounds to liberate molecular hydrogen or water

molecule provides an insight not only into the thermodynamic stability of the [MO]H₂ and [(MO)₂]H₂ systems but also on the recovery processes of the studied oxides (when serving as catalysts in dehydrogenation processes). The positive ΔG_r^{298} values (spanning the 24–87 kcal/mol range and the 38–110 kcal/mol range for the reactions involving [MO]H₂ and [(MO)₂]H₂, respectively; see Table 2) indicate that the [MO]H₂ and [(MO)₂]H₂ systems are stable against the detachment of either H₂ or H₂O.

The MON₂O oxides and their protonated and hydrogenated forms (M = Be, Mg, Ca; N = Li, Na, K)

An extensive exploration of the ground-state MON₂O potential energy surface of the neutral BeOLi₂O, BeONa₂O, BeOK₂O, MgOLi₂O, MgONa₂O, MgOK₂O, CaOLi₂O, CaONa₂O and CaOK₂O systems matching the MON₂O formula (where M and N stand for alkaline earth metal and alkali metal, respectively) led to four constitutional isomers for each compound considered, see Fig. 3. For each

Fig. 2 The equilibrium structures of the $(\text{MO})_2$, $[(\text{MO})_2]\text{H}^+$ and $[(\text{MO})_2]\text{H}_2$ (where $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$) obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ level



molecule, we verified the thermodynamic stability of its lowest energy isomer by confirming that the ΔG_r^{298} values calculated for the most likely fragmentation path (i.e. $\text{MON}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + \text{N}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$; $\text{N} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) are positive (92–163 kcal/mol). Therefore, we conclude that the mixed MON_2O oxides, once formed, should be stable in gas phase and not susceptible to decomposition yielding MO and N_2O . While exploring the configuration space of the $[(\text{MON}_2\text{O})]\text{H}^+$ and $[(\text{MON}_2\text{O})]\text{H}_2$, we performed a random structure search using the previously obtained stationary-point geometries of the MON_2O oxides with a proton or two hydrogen atoms attached as the initial structures.

Namely, in order to determine the lowest energy isomeric structures of $[(\text{MON}_2\text{O})]\text{H}^+$ and $[(\text{MON}_2\text{O})]\text{H}_2$, various possibilities of attaching the proton or two hydrogen atoms to $[(\text{MON}_2\text{O})]$ were examined by treating them as the starting structures during the independent geometry optimization procedure. Since our main goal was to predict the basicity of MON_2O systems and electrophilicity of their protonated forms as well as to compare those features to the corresponding values predicted for the unmodified MO systems, only the lowest energy isomers of BeON_2O , MgON_2O and CaON_2O and their protonated and hydrogenated forms are presented and discussed in the following sections.

Table 2 The Gibbs free energies (ΔG_r^{298} in kcal/mol) of the fragmentation reactions (at $T = 298.15$ K) considered in this work. The results are obtained at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ level

Fragmentation path	ΔG_r^{298}
$[\text{BeO}]\text{H}_2 \rightarrow \text{BeO} + \text{H}_2$	87.4
$[\text{MgO}]\text{H}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2$	79.3
$[\text{CaO}]\text{H}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2$	58.8
$[(\text{BeO})_2]\text{H}_2 \rightarrow [\text{BeO}]_2 + \text{H}_2$	59.6
$[(\text{MgO})_2]\text{H}_2 \rightarrow [\text{MgO}]_2 + \text{H}_2$	59.4
$[(\text{CaO})_2]\text{H}_2 \rightarrow [\text{CaO}]_2 + \text{H}_2$	37.8
$[\text{BeOLi}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{BeOLi}_2\text{O} + \text{H}_2$	26.6
$[\text{BeONa}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{BeONa}_2\text{O} + \text{H}_2$	34.4
$[\text{BeOK}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{BeOK}_2\text{O} + \text{H}_2$	35.8
$[\text{MgOLi}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{MgOLi}_2\text{O} + \text{H}_2$	40.9
$[\text{MgONa}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{MgONa}_2\text{O} + \text{H}_2$	48.9
$[\text{MgOK}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{MgOK}_2\text{O} + \text{H}_2$	53.9
$[\text{CaOLi}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{CaOLi}_2\text{O} + \text{H}_2$	53.6
$[\text{CaONa}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{CaONa}_2\text{O} + \text{H}_2$	58.4
$[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{CaOK}_2\text{O} + \text{H}_2$	50.6
$[\text{BeO}]\text{H}_2 \rightarrow \text{Be} + \text{H}_2\text{O}$	77.8
$[\text{MgO}]\text{H}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$	23.8
$[\text{CaO}]\text{H}_2 \rightarrow \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$	28.3
$[(\text{BeO})_2]\text{H}_2 \rightarrow \text{Be}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	110.0
$[(\text{MgO})_2]\text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	79.1
$[(\text{CaO})_2]\text{H}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	60.1
$[\text{BeOLi}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{BeOLi}_2 + \text{H}_2\text{O}$	84.5
$[\text{BeONa}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{BeONa}_2 + \text{H}_2\text{O}$	73.8
$[\text{BeOK}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{BeOK}_2 + \text{H}_2\text{O}$	81.1
$[\text{MgOLi}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{MgOLi}_2 + \text{H}_2\text{O}$	55.2
$[\text{MgONa}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{MgONa}_2 + \text{H}_2\text{O}$	49.6
$[\text{MgOK}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{MgOK}_2 + \text{H}_2\text{O}$	57.1
$[\text{CaOLi}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{CaOLi}_2 + \text{H}_2\text{O}$	60.6
$[\text{CaONa}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{CaONa}_2 + \text{H}_2\text{O}$	52.3
$[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{CaOK}_2 + \text{H}_2\text{O}$	52.2

BeON_2O , $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2$ ($N = \text{Li, Na, K}$)

As revealed by our calculations, the most stable isomers of BeOLi_2O and BeONa_2O correspond to linear $D_{\infty h}$ -symmetry structures (labelled **1** in Fig. 3), whereas the lowest energy isomer of BeOK_2O corresponds to the non-planar compact C_{2v} -symmetry structure resembling the system labelled **4** in Fig. 3 (see also Fig. 4 where these global minima are depicted). The second lowest energy isomers (i.e. the compact C_{2v} -symmetry BeOLi_2O and BeONa_2O and linear $D_{\infty h}$ -symmetry BeOK_2O) are higher in energy than the corresponding global minima by ca. 21, 8 and 4 kcal/mol, respectively.

Proton attachment to one of the oxygen atoms of linear BeOLi_2O and BeONa_2O structures leads to the bending of

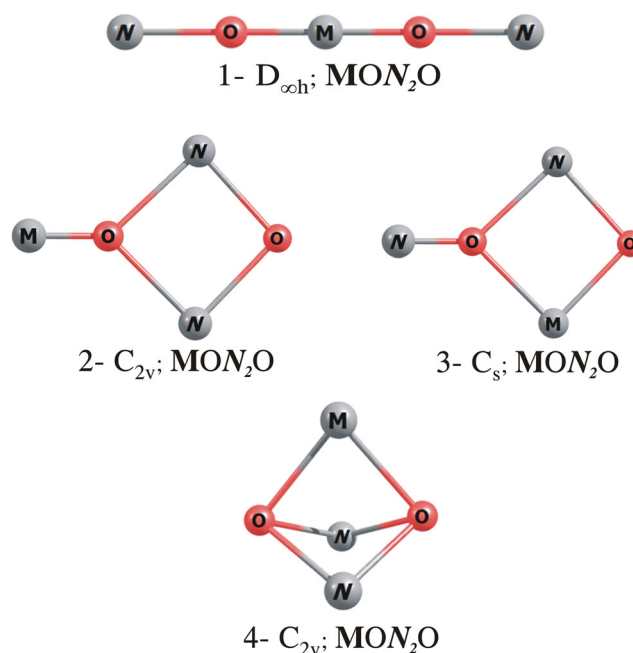


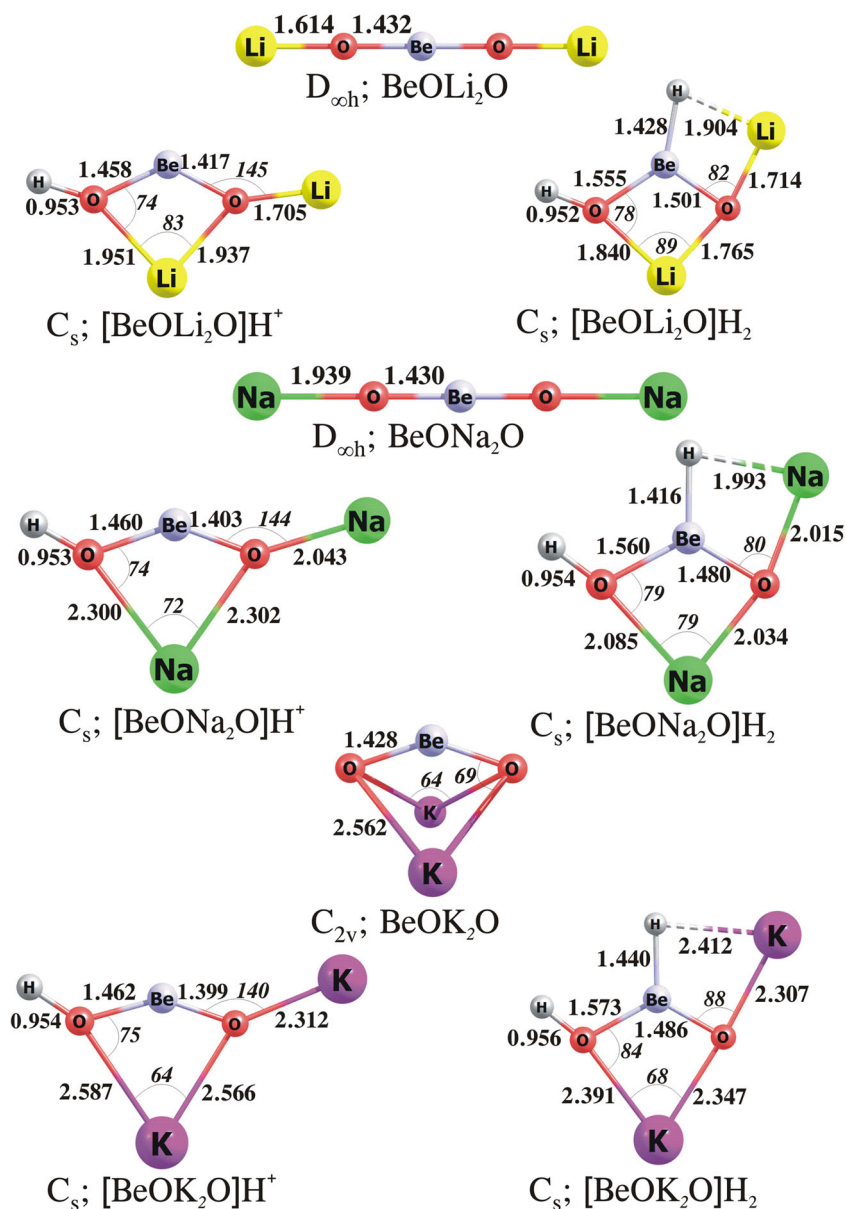
Fig. 3 The schematic structures of MON_2O mixed oxides isomers (where $M = \text{Be, Mg, Ca}$; $N = \text{Li, Na, K}$)

the protonated fragment (the resulting Be-O-Li and Be-O-Na valence angles in $[\text{BeOLi}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{BeONa}_2\text{O}]\text{H}^+$ are equal to 129° and 133° , respectively); however, we verified that these bent structures do not correspond to the global minima as their energies are larger by ca. 5 kcal/mol than those predicted for the C_s -symmetry isomers containing a four-member MO_2N ring with the remaining H and N atoms bonded to the oxygens (see Fig. 4). As it turned out, the lowest energy isomer of the $[\text{BeOK}_2\text{O}]\text{H}^+$ cation depicted in Fig. 4 corresponds to the similar C_s -symmetry structure as those of $[\text{BeOLi}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{BeONa}_2\text{O}]\text{H}^+$.

As far as the hydrogenated forms of BeON_2O are concerned, our calculations indicate that the lowest energy isomers of $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2$ resemble the most stable C_s -symmetry structures of $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$ cations with the additional hydrogen atom attached to beryllium atom. The Be-H bond lengths in the $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2$ systems span the 1.416–1.440 Å range and are slightly longer (by ca. 0.1 Å) than those in BeH_2 (as predicted at the same theory level). As it can be seen from Fig. 4, the addition of H^- to the $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$ systems shortens the N-O bonds (by 0.111–0.268 Å) in the four-membered ring and elongates the Be-O bonds (by 0.077–0.111 Å). Also, the terminal Li, Na and K atoms form the N-H bonds with the nearest H atoms, yet their lengths are larger by 0.316, 0.117 and 0.243 Å with respect to the Li-H, Na-H and K-H bond lengths in the corresponding alkali metal hydrides (as predicted at the same theory level).

As explained above, we view each MON_2O molecule as the alkaline earth metal oxide (MO) modified by the alkali

Fig. 4 The equilibrium structures of the BeON_2O , $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$, $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2$ (where $N = \text{Li, Na, K}$) obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ level



metal oxide (N_2O). Hence, the comparison of the PA and GPB of BeON_2O species as well as the HA and GPE of $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$ cations to those of the corresponding BeO and $[\text{BeO}]\text{H}^+$ systems allows us to establish the effects caused by this modification. According to our findings, the PA and GPB values increase significantly upon the attachment of the N_2O to the beryllium oxide. In particular, the PAs and GPBs of the resulting BeOLi_2O , BeONa_2O and BeOK_2O were found to be higher than those of the corresponding BeO by ca. 36–74 and 39–78 kcal/mol, respectively (see Table 1). Moreover, the resulting PAs (272–310 kcal/mol) and GPBs (260–298 kcal/mol) of BeON_2O systems are larger than the corresponding values of 245 and 239 kcal/mol characterizing the PA and GPB of the “proton

sponge”. Hence, we conclude that all BeON_2O oxides considered might be classified as superbases. On the other hand, a basicity increase of BeO (when modified by the attachment of N_2O) is associated with the electrophilicity decrease of $[\text{BeO}]\text{H}^+$ (when modified with N_2O). In particular, the calculated HAs and GPEs of $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$ span the 142–172 and 131–160 kcal/mol range, respectively, which means that the electrophilicity decreases by ca. 35–49% when the protonated beryllium oxide is mixed with an alkali metal oxide. It is also worth noting that the basicity increase (achieved by attaching N_2O to BeO) and the electrophilicity decrease (attained by attaching N_2O to $[\text{BeO}]\text{H}^+$) change in the same direction (i.e. with an increase of the atomic number of N). As a result, we obtained the largest PA/GPB

values and the lowest HA/GPE values for BeOK_2O and its protonated form, respectively (see Table 1).

Finally, we verified the thermodynamic stability of each $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2$ system by examining two possible dissociation channels: dehydration ($[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{BeON}_2 + \text{H}_2\text{O}$) and dehydrogenation ($[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{BeON}_2\text{O} + \text{H}_2$). Since the ΔG_r^{298} values determined for these processes turned out to be large and positive (in the 27–84 kcal/mol range), we are confident that all the $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2$ molecules studied are thermodynamically stable. Interestingly, the comparison of the ΔG_r^{298} values obtained for the fragmentations yielding H_2O are larger than those predicted for the fragmentations yielding H_2 which indicates that the latter path should be considered more likely when the decomposition of $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}_2$ systems is concerned, as the second column in Table 2 affirms.

The MgON_2O , $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}_2$ systems ($N = \text{Li, Na, K}$)

The most stable structures of MgON_2O , $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}_2$ involving various alkali metal atoms N are presented in Fig. 5. As predicted by our calculations, the lowest energy isomers of MgOLi_2O , MgONa_2O and MgOK_2O mixed oxides correspond to the linear $D_{\infty h}$ -symmetry NO-Mg-ON structures with the magnesium atom localized in the centre bridging two OLi , ONa or OK subunits. The attachment of H^+ to these compounds leads to the formation of the $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$ cations whose most stable isomers depicted in Fig. 5 correspond to the structures containing a four-membered MgO_2N ring with the remaining H and N atoms bonded to the oxygens. In fact, these global minima of the $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$ cations closely resemble those found for the $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$ systems (cf. Figs. 4 and 5). We also confirmed that the relative energies of other isomeric structures of the $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$ cations (which are not shown in Fig. 5) exceed 8 kcal/mol, thus rendering them uncompetitive near room temperatures.

The structures adopted by the lowest energy isomers of $[\text{MgOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$ and $[\text{MgONa}_2\text{O}]\text{H}_2$ resemble those of the corresponding $[\text{MgOLi}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{MgONa}_2\text{O}]\text{H}^+$ cations with the H^- attached to the magnesium atom and thus involved in the formation of either Li-H or Na-H bond, see Fig. 5. The Mg-O , O-H , Li-O and Na-O distances in $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}_2$ ($N = \text{Li, Na}$) differ from those in the $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$ systems only slightly as the predicted differences do not exceed 0.15 Å. The lengths of the $N\text{-H}$ bonds (2.1–2.4 Å) involving terminal N atoms are substantially larger than those predicted (at the same theory level) for the corresponding isolated alkali metal hydrides (1.588 and 1.876 Å for the Li-H and Na-H , respectively) which indicates relatively weak $N\text{-H}$ interactions. In contrast, the lowest energy isomer of $[\text{MgOK}_2\text{O}]\text{H}_2$ adopts the compact C_{2v} -symmetry structure with two hydrogen atoms bonded to the oxygens (see Fig. 5). As far as the second lowest

energy isomers of $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}_2$ ($N = \text{Li, Na, K}$) are concerned, we found the C_{2v} -symmetry structure of $[\text{MgONa}_2\text{O}]\text{H}_2$ and C_s -symmetry structure of $[\text{MgOK}_2\text{O}]\text{H}_2$ having their energies only slightly larger (by ca. 2 kcal/mol) than those of their corresponding global minima (thus rendering them competitive near room temperatures) and the C_{2v} -symmetry structure of $[\text{MgOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$ having its relative energy of ca. 12 kcal/mol.

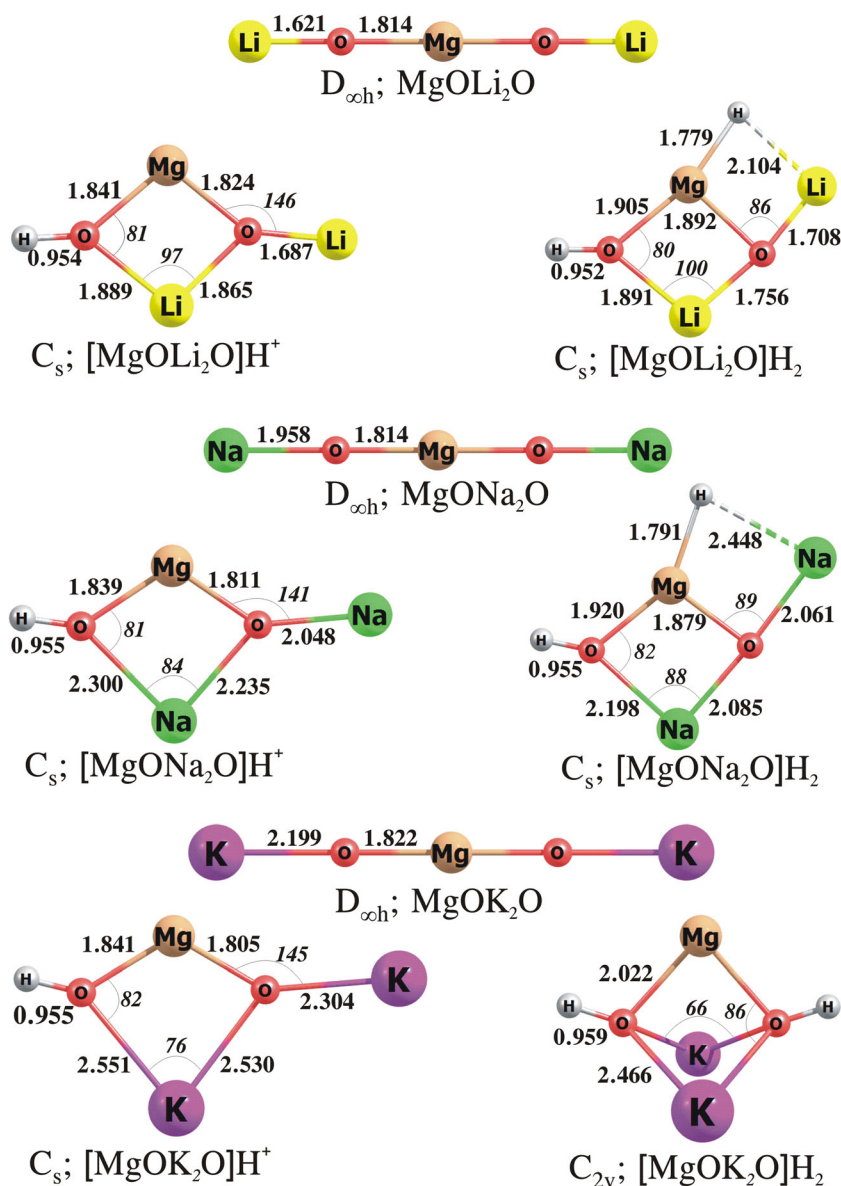
The data collected in Table 1 indicate that the proton affinity and gas-phase basicity increase when the magnesium oxide is modified by alkali metal oxides. In particular, the PA and GPB values predicted for MgON_2O systems span the 291–322 and 278–309 kcal/mol, respectively, whereas the PA of 266.8 kcal/mol and the GPB of 242.8 kcal/mol were calculated for the unmodified MgO . It is also worth to mention that the introduction of alkali metal oxide to magnesium oxide is more effective (with regard to the basicity increase) than the dimerization of MgO , as the PAs and GPBs of MgON_2O are larger by ca. 18–49 kcal/mol than those of $(\text{MgO})_2$. As far as the hydride affinity and gas-phase electrophilicity of $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$ are concerned, we confirmed that the more basic MgON_2O the less electrophilic its corresponding protonated form. In the series of $\text{MgOLi}_2\text{O}/\text{MgONa}_2\text{O}/\text{MgOK}_2\text{O}$, the MgOK_2O molecule was identified as the most basic (having its PA = 321.7 kcal/mol and GPB = 308.9 kcal/mol), and thus its protonated $[\text{MgOK}_2\text{O}]\text{H}^+$ form exhibits the lowest (among the MgO -based mixed oxides considered) values of HA (151.7 kcal/mol) and GPE (138.7 kcal/mol), see Table 1. The corresponding $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}_2$ compounds were all found stable with respect to the fragmentations yielding either H_2 or H_2O , as indicated by positive Gibbs free energies calculated for those processes (see ΔG_r^{298} values gathered in Table 2).

The CaON_2O , $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}_2$ systems ($N = \text{Li, Na, K}$)

Our calculations revealed that the lowest energy isomers of CaOLi_2O , CaONa_2O and CaOK_2O correspond to the compact C_{2v} -symmetry structures, see Fig. 6. We also found that the H^+ attachment to these structures results in substantial geometry reorganization as the most stable isomers of the $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}^+$ cations resemble their corresponding $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$ systems (described in the preceding section, see Figs. 4–6 for comparison). Namely, each $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}^+$ ($N = \text{Li, Na, K}$) structure is planar (C_s -symmetry) and contains a tetragonal CaO_2N frame with the additional H and N bonded to the oxygen atoms, see Fig. 6.

The lowest energy isomer of $[\text{CaOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$ resembles the most stable structure of $[\text{CaOLi}_2\text{O}]\text{H}^+$ cation with the H^- anion attached to calcium atom via the elongated (2.201 Å) Ca-H bond (as the Ca-H bond length of 2.048 Å was determined for the CaH_2 molecule). On the other hand, the most stable

Fig. 5 The equilibrium structures of the MgON_2O , $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$, $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}_2$ (where $N = \text{Li, Na, K}$) obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ level



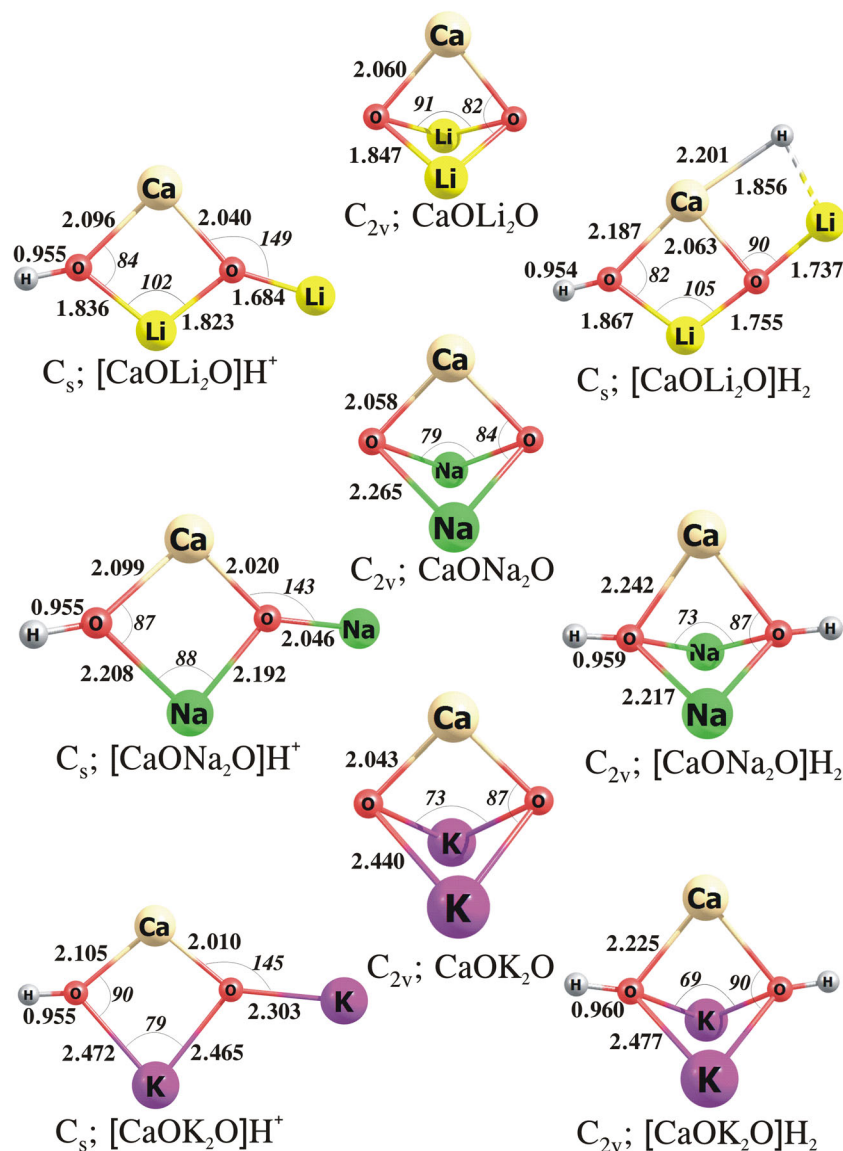
isomers of $[\text{CaONa}_2\text{O}]\text{H}_2$ and $[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}_2$ correspond to the C_{2v} -symmetry compact structures with two hydrogen atoms bonded to oxygens (see Fig. 6). We should also mention that the energy of another isomer of $[\text{CaONa}_2\text{O}]\text{H}_2$ (adopting the C_s -symmetry structure) is larger than the energy of the global minimum by only 0.8 kcal/mol; hence, both these isomers are likely co-existing near room temperatures. In contrast, the relative energy of the second most stable isomer of the $[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}_2$ compound is considerably larger (8.8 kcal/mol).

The results collected in Table 1 indicate that the introduction of an alkali metal oxide to calcium oxide causes the basicity increase of the latter system. Namely, the PA and GPB values predicted for CaON_2O ($N = \text{Li, Na, K}$) are higher by ca. 18–31 and 31–44 kcal/mol than those calculated for the isolated CaO molecule. Next, our calculations revealed that as the proton affinity and basicity of CaON_2O systems increase

(with an atomic number of N), the hydride affinity and the electrophilicity of the corresponding $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}^+$ cations decrease (similar trends were observed for BeO - and MgO -based mixed oxides, see the preceding sections). In particular, the PA and GPB determined for the CaON_2O mixed oxides increase with an increase of the atomic number of N (i.e. the highest PA and GPB values correspond to CaOK_2O), whereas the HA and GPE values predicted for the $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}^+$ cations decrease in the same direction (i.e. the lowest HA and GPE correspond to $[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}^+$, see Table 1). It is also worth noting that the $[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}^+$ is characterized by the lowest HA (134.9 kcal/mol) and the lowest GPE (122.0 kcal/mol) among all $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ cations studied.

Taking into account all the most stable isomers of the $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ (where $\text{M} = \text{Be, Mg, Ca}$; $N = \text{Li, Na, K}$) systems, it is worth emphasizing that the appearance of a structure

Fig. 6 The equilibrium structures of the CaON_2O , $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}^+$, $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}_2$ (where $N = \text{Li, Na, K}$) obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ level



with two hydrogen atoms attached to the oxygen atoms (see $[\text{MgOK}_2\text{O}]\text{H}_2$, $[\text{CaONa}_2\text{O}]\text{H}_2$ and $[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}_2$ depicted in Figs. 5 and 6) does not exclude the catalytic activity (i.e. serving as a Lewis acid) of the alkali earth metal (**M**). In fact, the appearance of this isomeric structure (as the most stable configuration) is likely related to our approach of determining the Lewis acid strength by evaluating the affinity of a given system to hydride anion. As the H^- is characterized by a relatively moderate value of the excess electron binding energy (0.754 eV[40]), its excess negative charge is expected to be effectively delocalized among other more electronegative fragments. Regardless of the structural differences, all calculated HA and GPE values estimated for $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ systems point to a decreasing binding strength of the anionic intermediate (resulting from the bond cleavage, e.g. C–H) with a basicity increase of the corresponding MON_2O mixed oxide.

As far as the thermodynamic stability of the $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}_2$ systems is concerned, we confirmed that all the hydrogenated CaO-based mixed oxides are stable with respect to fragmentation yielding either H_2 or H_2O . In particular, the ΔG_r^{298} values predicted for the $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{CaON}_2\text{O} + \text{H}_2$ and $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}_2 \rightarrow \text{CaON}_2 + \text{H}_2\text{O}$ processes are positive (spanning the 51–58 kcal/mol and 52–61 kcal/mol range, respectively) which confirms that these fragmentation channels are practically closed, see Table 2. The CaON_2O mixed oxide recovery by dehydrogenation is more probable in the case of $[\text{CaOLi}_2\text{O}]\text{H}_2$ and $[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}_2$ (as the ΔG_r^{298} values for the H_2 detachment are less positive than those for the detachment of H_2O), whereas in the case of $[\text{CaONa}_2\text{O}]\text{H}_2$ the detachment of water molecule turned out to be more achievable (as the ΔG_r^{298} for H_2O detachment is less positive (by ca. 6 kcal/mol) than that for the fragmentation yielding H_2 , see Table 2).

Conclusions

On the basis of our CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ calculations performed for (i) alkali earth metal oxides (**MO**) and their protonated and hydrogenated forms ($[\text{MO}]\text{H}^+$ and $[\text{MO}]\text{H}_2$), (ii) dimers of alkali earth metal oxides ($(\text{MO})_2$) and their protonated and hydrogenated forms ($[(\text{MO})_2]\text{H}^+$ and $[(\text{MO})_2]\text{H}_2$) and (iii) alkali earth metal oxides modified by the attachment of alkali metal oxides (MON_2O) and their protonated and hydrogenated forms ($[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$) (where **M** = Be, Mg, Ca; **N** = Li, Na, K), we conclude the following:

1. The MgO and CaO oxides can be classified as superbases as their electronic proton affinities (PA) and gas-phase basicities (GPB) are higher than the reference values of 245 and 239 kcal/mol (characterizing the “proton sponge”), whereas the BeO oxide is characterized by smaller PA and GPB values of 236.3 and 220.5 kcal/mol, respectively.
2. The dimerization of MgO and CaO increases (by ca. 10–17 kcal/mol) the basicity of those oxides, whereas the PA and GPB values of BeO decrease (by 16 and 12 kcal/mol, respectively) upon dimerization.
3. The electronic proton affinities (spanning the range of 272–333 kcal/mol) and gas-phase basicities (in the range of 260–322 kcal/mol) predicted for all MON_2O considered are substantially higher than the PA and GPB characterizing the “proton sponge”, which justifies their classification as superbases.
4. The basicity of BeON_2O , MgON_2O and CaON_2O increases with an increase of the atomic number of *N* (i.e. the highest PA and GPB values correspond to BeOK_2O , MgOK_2O and CaOK_2O).
5. In the case of magnesium oxide and calcium oxide, the mixing with any alkali metal oxide (Li_2O , Na_2O or K_2O) causes a larger PA and GPB increase than the dimerization process.
6. The CaOK_2O mixed oxide represents the strongest base described in this contribution (PA = 333.1 kcal/mol, GPB = 322.2 kcal/mol).
7. The electronic hydride affinity (HA) and gas-phase electrophilicity (GPE) values of the $[\text{MO}]\text{H}^+$ cations relate to the basicity of their corresponding **MO** molecules (the stronger the **MO** base the less electrophilic its protonated form).
8. The protonated **MO** dimers ($[(\text{MO})_2]\text{H}^+$) are characterized by even smaller (by ca. 12–26 kcal/mol) values of HA and GPE than their corresponding protonated monomeric forms ($[\text{MO}]\text{H}^+$).
9. The electrophilicity of $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$, $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}^+$ decreases with an increase of the atomic number of *N* (i.e. the lowest HA and GPE values correspond to $[\text{BeOK}_2\text{O}]\text{H}^+$, $[\text{MgOK}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}^+$). The electrophilicity of the $[\text{BeON}_2\text{O}]\text{H}^+$, $[\text{MgON}_2\text{O}]\text{H}^+$ and $[\text{CaON}_2\text{O}]\text{H}^+$ strongly relates to the basicity of the corresponding non-protonated mixed oxides (MON_2O). The MOK_2O represents the strongest base in each $\text{MOLi}_2\text{O}/\text{MONa}_2\text{O}/\text{MOK}_2\text{O}$ series, and thus its protonated $[\text{MOK}_2\text{O}]\text{H}^+$ form is characterized by the lowest values of HA and GPE.
10. The least electrophilic system (with respect to hydride anion) among all species studied is $[\text{CaOK}_2\text{O}]\text{H}^+$ cation (as its HA and GPE values are equal to 134.9 and 122.0 kcal/mol, respectively).
11. All the $[\text{MON}_2\text{O}]\text{H}_2$ systems studied are thermodynamically stable species toward the detachment of either H_2 or H_2O . However, in most cases (except for $[\text{CaONa}_2\text{O}]\text{H}_2$), the dehydrogenation is less endergonic than the detachment of water molecule which indicates the potential reuse of such species as catalysts in dehydrogenation reactions.

Acknowledgements The calculations have been carried out using resources provided by Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (<http://wcss.pl>) grant no. 435.

Code availability Not applicable.

Author contribution D.F.: investigation, methodology, funding acquisition, validation, visualization; P.S.: investigation, supervision, writing—original draft, funding acquisition. I.A.: conceptualization, investigation, project administration, supervision, writing—original draft.

Funding This research was supported by the funding from the Polish Ministry of Science and Higher Education grant no. DS 531-T110-D844-21 and BMN 539-T110-B485-20 (to D.F.).

Data Availability All data are available on request to the corresponding author.

Declarations

Conflict of interest The authors declare no competing interests.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain

permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Gorzawski H, Hoelderich W (1999) Preparation of superbases and their use as catalysts for double-bond isomerization. *J Mol Catal A Chem* 144:181–187. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00363-X)
- Zhang G, Hattori H, Tanabe K (1988) Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide. *Appl Catal* 36:189–197. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80114-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80114-1)
- Tsuji H, Yagi F, Hattori H, Kita H (1994) Self-condensation of n-butyraldehyde over solid base catalysts. *J Catal* 148:759–770. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1262>
- Gupta J, Papadikis K, Konyshova EY et al (2021) CaO catalyst for multi-route conversion of oakwood biomass to value-added chemicals and fuel precursors in fast pyrolysis. *Appl Catal B Environ* 285:119858. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119858>
- Shen W, Tompsett GA, Xing R et al (2012) Vapor phase butanal self-condensation over unsupported and supported alkaline earth metal oxides. *J Catal* 286:248–259. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.009>
- Lopez-Olmos C, Morales MV, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I (2020) Continuous catalytic condensation of ethanol into 1-butanol: the role of metallic oxides (M = MgO, BaO, ZnO, and MnO) in Cu-M/graphite catalysts. *Ind Eng Chem Res*. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04113>
- Bancquart S, Vanhove C, Pouilloux Y, Barrault J (2001) Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts. *Appl Catal A Gen* 218:1–11. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00579-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00579-8)
- DOSSIN T, REYNIERS M, MARIN G (2006) Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Appl Catal B Environ* 62:35–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.04.005>
- Ferretti CA, Olcese RN, Apesteguía CR, Di Cosimo JI (2009) Heterogeneously-catalyzed glycerolysis of fatty acid methyl esters: reaction parameter optimization. *Ind Eng Chem Res* 48:10387–10394. <https://doi.org/10.1021/ie9004783>
- Montero JM, Brown DR, Gai PL et al (2010) In situ studies of structure–reactivity relations in biodiesel synthesis over nanocrystalline MgO. *Chem Eng J* 161:332–339. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.035>
- De Sousa FP, Dos Reis GP, Cardoso CC et al (2016) Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification: kinetics and leaching evaluation. *J Environ Chem Eng*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.009>
- Corra A, Iborra S, Primo J, Rey F (1994) One-step synthesis of citrionitril on hydrotalcite derived base catalysts. *Appl Catal A Gen*. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80175-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80175-4)
- Climont MJ, Corra A, Guil-Lopez R et al (1999) Solid catalysts for the production of fine chemicals: the use of ALPON and hydrotalcite base catalysts for the synthesis of arylsulfones. *Catal Lett*. <https://doi.org/10.1023/A:1019075227734>
- Kabashima H, Tsuji H, Hattori H (1997) Michael addition of methyl crotonate over solid base catalysts. *Appl Catal A Gen* 165:319–325. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00213-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00213-5)
- Xu C, Bartley JK, Enache DI et al (2005) High surface area MgO as a highly effective heterogeneous base catalyst for Michael addition and Knoevenagel condensation reactions. *Synthesis-Stuttgart*. <https://doi.org/10.1055/s-2005-918467>
- Tajbakhsh M, Farhang M, Hosseini AA (2014) MgO nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for aza-Michael reaction. *J Iran Chem Soc*. <https://doi.org/10.1007/s13738-013-0338-x>
- Aramendia MA, Borau V, Jiménez C et al (1996) Magnesium oxides as basic catalysts for organic processes: study of the dehydrogenation-dehydration of 2-propanol. *J Catal*. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0246>
- Elkhalifa EA, Friedrich HB (2014) Oxidative dehydrogenation and aromatization of n-octane over VMgO catalysts obtained by using different MgO precursors and different precursor treatments. *J Mol Catal A Chem* 392:22–30. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.04.018>
- Gyngazova MS, Grazia L, Lolli A et al (2019) Mechanistic insights into the catalytic transfer hydrogenation of furfural with methanol and alkaline earth oxides. *J Catal* 372:61–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.020>
- Corra A, Iborra S (2006) Optimization of alkaline earth metal oxide and hydroxide catalysts for base-catalyzed reactions. In: *Advances in Catalysis*. pp 239–302
- Tsai TF, Wang FL (2001) Ortho-alkylation of phenol derivatives with methanol over magnesium oxide catalysts. I. Characterization of promoted magnesium oxide catalysts. *Catal Lett* 73:167–173. <https://doi.org/10.1023/A:1016637304150>
- Védrine JC (2018) Fundamentals of heterogeneous catalysis. In: *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*
- Jackson SD, Hargreaves JSJ (2008) *Metal Oxide Catalysis*. Wiley
- Gawande MB, Pandey RK, Jayaram RV (2012) Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications in organic synthesis. *Catal. Sci. Technol*
- Xue L, He H, Liu C et al (2009) Promotion effects and mechanism of alkali metals and alkaline earth metals on cobalt–cerium composite oxide catalysts for N₂O decomposition. *Environ Sci Technol* 43:890–895. <https://doi.org/10.1021/es801867y>
- Nowiak G, Skurski P, Anusiewicz I (2016) Attaching an alkali metal atom to an alkaline earth metal oxide (BeO, MgO, or CaO) yields a triatomic metal oxide with reduced ionization potential and redirected polarity. *J Mol Model* 22. <https://doi.org/10.1007/s00894-016-2955-7>
- Hunter EPL, Lias SG (1998) Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: an update. *J Phys Chem Ref Data* 27:413–656. <https://doi.org/10.1063/1.556018>
- Lau YK, Saluja PPS, Kebarle P, Alder RW (1978) Gas-phase basicities of N-methyl substituted 1,8-diaminonaphthalenes and related compounds. *J Am Chem Soc* 100:7328–7333. <https://doi.org/10.1021/ja00491a033>
- Møller C, Plesset MS (1934) Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys Rev* 46:618–622. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>
- Head-Gordon M, Pople JA, Frisch MJ (1988) MP2 energy evaluation by direct methods. *Chem Phys Lett* 153:503–506. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)85250-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)85250-3)
- Frisch MJ, Head-Gordon M, Pople JA (1990) A direct MP2 gradient method. *Chem Phys Lett* 166:275–280. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)80029-D](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)80029-D)
- Kendall RA, Dunning TH, Harrison RJ (1992) Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J Chem Phys* 96:6796–6806. <https://doi.org/10.1063/1.462569>
- Hill JG, Peterson KA (2017) Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. XI. Pseudopotential-based and all-electron relativistic basis sets for alkali metal (K–Fr) and alkaline earth (Ca–Ra) elements. *J Chem Phys* 147:244106. <https://doi.org/10.1063/1.5010587>

34. Čížek J (2007) On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules. In: *Advan. Chem. Phys.* pp 35–89
35. Bartlett RJ, Purvis GD (1978) Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem. *Int J Quantum Chem* 14: 561–581. <https://doi.org/10.1002/qua.560140504>
36. Purvis GD, Bartlett RJ (1982) A full coupled-cluster singles and doubles model: the inclusion of disconnected triples. *J Chem Phys* 76:1910–1918. <https://doi.org/10.1063/1.443164>
37. Scuseria GE, Janssen CL, Schaefer HF (1988) An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations. *J Chem Phys* 89:7382–7387. <https://doi.org/10.1063/1.455269>
38. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HE, et al (2016) Gaussian 16. Gaussian, Inc., Wallingford CT
39. ChemCraft Version 1.6 (build 322)
40. Lykke KR, Murray KK, Lineberger WC (1991) Threshold photodetachment of H. *Phys Rev A* 43:6104–6107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.6104>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Publikacja P3

Unusual and Conventional Dative Bond Formation by s^2 Lone Pair Donation from Alkaline Earth Metal Atoms to BH_3 , AlH_3 , and GaH_3

Published as part of The Journal of Physical Chemistry virtual special issue "Emily A. Carter Festschrift".

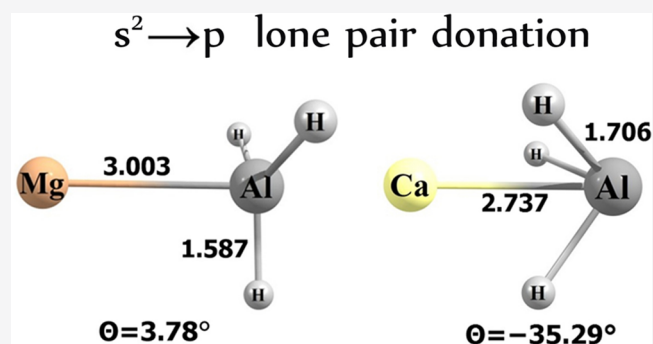
Iwona Anusiewicz, Dawid Faron, Piotr Skurski, and Jack Simons*

 Cite This: *J. Phys. Chem. A* 2020, 124, 5369–5377 Read Online

ACCESS |

 Metrics & More Article Recommendations

ABSTRACT: Using ab initio electronic structure methods with flexible atomic orbital basis sets, we examined the nature of the bonding arising from donation of an ns^2 electron pair on an alkaline earth atom (Mg or Ca) into a vacant $n'p$ orbital on the group 13 atom of BH_3 , AlH_3 , or GaH_3 . We also examined what happens when an excess electron is attached to form corresponding molecular anions. Although the geometries of MgBH_3 , MgAlH_3 , MgGaH_3 , and CaBH_3 are found to be much as one would expect for datively bound molecules, CaAlH_3 and CaGaH_3 were found to have very unusual geometries in that their Al–H or Ga–H bonds are directed toward the Ca atom rather than away, as in the other compounds. Internal electrostatic Coulomb attractions between the partially positively charged Ca center and the partially negatively charged H centers were suggested as a source of these unusual geometries. The other novel finding is that the electron affinities (EAs) of all six $\text{M}'\text{--MH}_3$ species lie in the 0.7–1.0 eV range, which is suggestive of ionic electronic structures for the neutrals even though the partial charges on the alkaline earth centers are as low as 0.3 atomic units. Partial positive charge on the alkaline earth atoms combined with substantial electron affinities of the BH_3 , AlH_3 , and GaH_3 groups, but only when distorted from planar geometries, were suggested to be the primary contributors to the large EAs.



I. INTRODUCTION

The elements of group 13 of the periodic table comprising boron, aluminum, gallium, indium, and thallium form many compounds with hydrogen. In particular, boron is capable of forming various hydrides such as trihydridoboron, BH_3 ,¹ diborane (B_2H_6),² and decaborane ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$)¹ in some of which bridging three-center bonds occur. Aluminum and gallium form fewer stable hydrides (alane (AlH_3) and polymeric $(\text{AlH}_3)_n$ derivatives; gallane (GaH_3), digallane (Ga_2H_6), and $(\text{GaH}_3)_n$ polymeric compounds^{1,3}) whereas the hydrides of indium and thallium are known mostly as fragments of complex compounds.^{1,2,4} Certain hydrides of boron, aluminum, and gallium have attracted attention primarily due to their usefulness in synthesis and materials chemistry. For example, borane (BH_3) is a reaction intermediate in the pyrolysis of diborane (leading to higher boranes¹), various boron hydrides are used as components in classical and secondary batteries and novel rechargeable storage systems^{5–11} whereas alane (AlH_3) plays a reducing agent role in organic synthesis (as a selective reducer of many functional groups).¹² However, gallium hydrides are usually investigated in the context of properties exhibited by their adducts containing 4- or 5-coordinate gallium central atom(s)

and involving GaH_3 and monodentate or bidentate ligands.^{13,14} In addition, AlH_3 is a rocket fuel additive¹⁵ while various polymeric hydrides of boron, aluminum, and gallium remain active candidates for storing hydrogen.

Due to the fact that earlier literature reports describing the possibility of an excess electron binding by borane, alane, and gallane were contradictory (for BH_3),^{16–20} scarce and outdated (for AlH_3)^{21,22} or absent (for GaH_3), we recently investigated the issue of the stability of BH_3^- , AlH_3^- , and GaH_3^- anions.²³ In the course of our ab initio studies (based on a CCSD(T)/aug-cc-pV5Z theoretical approach), we established the adiabatic electron affinity (EA) of BH_3 and the vertical electron detachment energy (VDE) of $(\text{BH}_3)^-$ to be 0.02 and 0.04 eV, respectively, and confirmed the planar D_{3h} -symmetry structure of both neutral BH_3 and its daughter BH_3^- anion.

Received: April 17, 2020

Revised: May 24, 2020

Published: June 4, 2020



Unlike BH_3^- , AlH_3^- and GaH_3^- were found to adopt nonplanar geometries and to bind an excess electron more strongly (the EAs of AlH_3 and GaH_3 were calculated to be 0.31 and 0.26 eV, respectively, while the VDEs of AlH_3^- and GaH_3^- were evaluated to be 0.41 and 0.37 eV, respectively).²³

In our most recent paper,²⁴ we investigated compounds formed by an attachment of an alkaline earth metal atom (Be or Mg) to BH_3 . We studied such a functionalization of the simplest borane mostly because we had become intrigued by the possibility of forming electronically stable anions by assembling two closed-shell species whose tendency to bind an excess negative charge is either zero (neither Be nor Mg forms a stable anion²⁵) or tiny (BH_3).²³ Our calculations revealed that the molecules assembled from these species are capable of forming electronically and thermodynamically stable BeBH_3^- and MgBH_3^- anions whose equilibrium structures are similar to those of their corresponding BeBH_3 and MgBH_3 neutral parents. Also, we found that the values of adiabatic electron affinity (1.11 eV) and vertical electron detachment energy (1.30 eV) predicted for BeBH_3^- anion are significant and larger than those obtained for the MgBH_3^- anion (for which the EA of 0.68 eV and VDE of 0.74 eV were calculated). In addition, while investigating the structures of BeBH_3 and MgBH_3 , we suggested that an alkaline earth metal atom forms a rather atypical bond with the boron atom. Namely, recalling that boron and its derivatives are well-known lone pair acceptors, we proposed to identify the Be–B and Mg–B bonds as dative bonds formed by the s^2 electron lone pair donation (coming from Be or Mg) to an empty 2p boron orbital of BH_3 . Due to the unusual nature of these bonds, we discussed them in terms of the NBO analysis (which led to the $0.8287(2s)\text{Be} + 0.5597(2p)\text{B}$ and $0.8693(3s)\text{Mg} + 0.4943(2p)\text{B}$ hybrid composition for the bonds in MgBH_3 and MgBH_3 , respectively) and concluded that the bonding effects in BeBH_3 and MgBH_3 are primarily the result of the overlap of doubly occupied 2s Be orbital or 3s Mg orbital and an empty 2p B orbital.

With the intention of gaining a better insight into the bonding in the systems formed by assembling alkaline earth metal atom and the hydrides of 13 group elements as well as characterizing the structural changes accompanying the formation of these compounds, in this contribution we provide the results of detailed considerations regarding the electronic and thermodynamic stability of $\text{M}'\text{BH}_3$, $\text{M}'\text{AlH}_3$, and $\text{M}'\text{GaH}_3$ ($\text{M}' = \text{Mg}, \text{Ca}$) neutral molecules and their corresponding anions, established on the basis of correlated ab initio calculations using flexible atomic orbital basis sets.

II. METHODS

The equilibrium structures and corresponding harmonic vibrational frequencies of the closed-shell neutral MBH_3 , MAIH_3 , and MGaH_3 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$) molecules and their corresponding doublet anions were determined by applying the coupled-cluster method with single and double excitations (CCSD)^{26–29} using the aug-cc-pVTZ basis set for Mg, B, Al, Ga, and H atoms³⁰ and the aug-cc-pVTZ-PP basis set for Ca.³¹ The electronic energies of the systems studied were then refined by employing the coupled-cluster method with the single, double, and noniterative triple excitations (CCSD(T)) method^{26–29} and the same basis sets. Both during the geometry optimizations followed by harmonic vibrational frequencies calculations with the CCSD method and while refining the electronic energies using the CCSD(T) method,

all orbitals in the core and valence shells have been correlated. For all of the structures considered here, all vibrational frequencies were real other than for the transition states we briefly mention where one frequency was imaginary.

The vertical electron detachment energies of the anions and the adiabatic electron affinities (not including zero-point vibrational corrections) of the neutral species were calculated by employing the supermolecular approach (i.e., by subtracting the energy of the anion from that of the neutral) involving the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP energies and by applying the outer valence Green function OVGf method (B approximation)^{32–40} together with the aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVTZ-PP basis sets (again, all orbitals in the core and valence shells have been correlated during the OVGf calculations). Due to the fact that the OVGf approximation remains valid only for outer valence ionization for which the pole strengths (PS) are greater than 0.80–0.85,⁴¹ we verified that the PS values obtained were sufficiently large to justify the use of the OVGf method (the smallest PS for the states studied in this work was equal to 0.905).

The partial atomic charges were evaluated by the natural bond orbital (NBO) analysis scheme^{42–46} using the CCSD electron densities, and all calculations were performed with the GAUSSIAN16 (Rev. C.01) package.⁴⁷

III. RESULTS

A. Geometries. When discussing the equilibrium structures of the neutral and anionic $\text{M}'\text{--MH}_3$ species ($\text{M}' = \text{Mg}$ or Ca ; $\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$), we refer to an angle θ (defined in Figure 1)

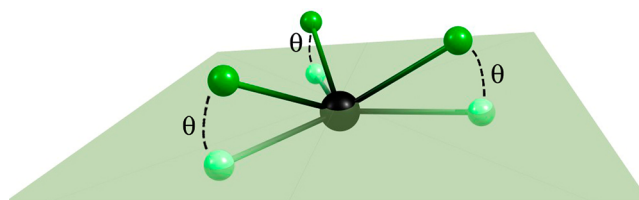


Figure 1. Definition of the θ angle that measures the distortion of the MH_3 unit's C_{3v} -symmetry (pyramidal) structure away from planarity.

describing the deformation of the MX_3 fragment away from planarity. Positive values of θ are used to denote deformations in which the three M–H bonds are directed away from the alkaline earth atom and negative values of θ denote deformations in which the M–H bonds are directed toward the alkaline earth atom. It is the latter class of deformations that forms the unusual bonding paradigm referred to in our manuscript title; the former class constitutes the conventional paradigm.

A conventional dative bond involves donation of a lone electron pair from a Lewis base into an empty orbital of a Lewis acid as in, for example, $\text{H}_3\text{N--BH}_3$. In such cases, the planar Lewis acid undergoes a change in valence orbital hybridization from sp^2 (with an empty p orbital) toward sp^3 , which thus gives rise to the distortion having positive θ . It is minimization of the electron repulsions between the donated partial electron pair and the M–H bonds' electrons that causes this change in hybridization. As we now demonstrate, there are additional electronic structure influences that come into play in some of the systems studied here that, for certain species, can produce forces that override these conventional hybridization factors and produce structures with negative θ values.

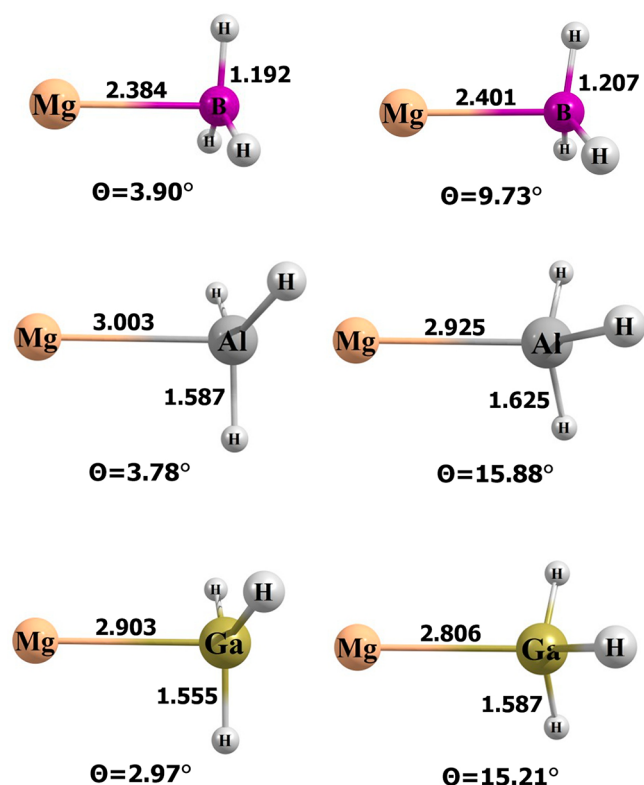


Figure 2. CCSD/aug-cc-pVTZ equilibrium structures (bond lengths in Å) of the neutral (left) and anionic (right) MgMH_3 ($M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) systems.

In Figures 2 and 3 we show the global minimum-energy structures we identified for the six species formed by bonding either Mg or Ca to BH_3 , AlH_3 , or GaH_3 along with the structures of the anions formed by adding one electron. In searching for the lowest energy structures, we did consider geometries such as H-Mg-AlH_2 but in all cases such structures were found to be considerably higher in energy than those discussed here. In ref 23 we studied the BH_3 , AlH_3 , and GaH_3 fragments and their anions and in ref 24 we studied Be and Mg bonded to BH_3 and the anions of these two complexes, and we will include some discussion of these species in the present work to offer comparisons. For some of the species, we also found higher energy local minima having θ values of opposite sign to those of our reported global minima. For example, for MgAlH_3 we found a negative θ local minimum 8 kcal/mol above our positive θ global minimum with a transition state 10 kcal/mol above the global minimum. For CaAlH_3 we found a positive θ local minimum 8 kcal/mol above our negative θ global minimum with a barrier 12 kcal/mol above the global minimum. We did not explore these minima more because they lie above or very close to the energies of $M' + \text{AlH}_3$.

There are several features worth noting in these structures:

- The most unusual feature occurs in CaAlH_3 and CaGaH_3 and in the CaBH_3^- , CaAlH_3^- , and CaGaH_3^- anions and presents as negative values for the distortion angle θ ; notice how the three B-H, Al-H, or Ga-H bonds bend toward rather than away from the Ca atom. The origin of this feature will be discussed in the next section.

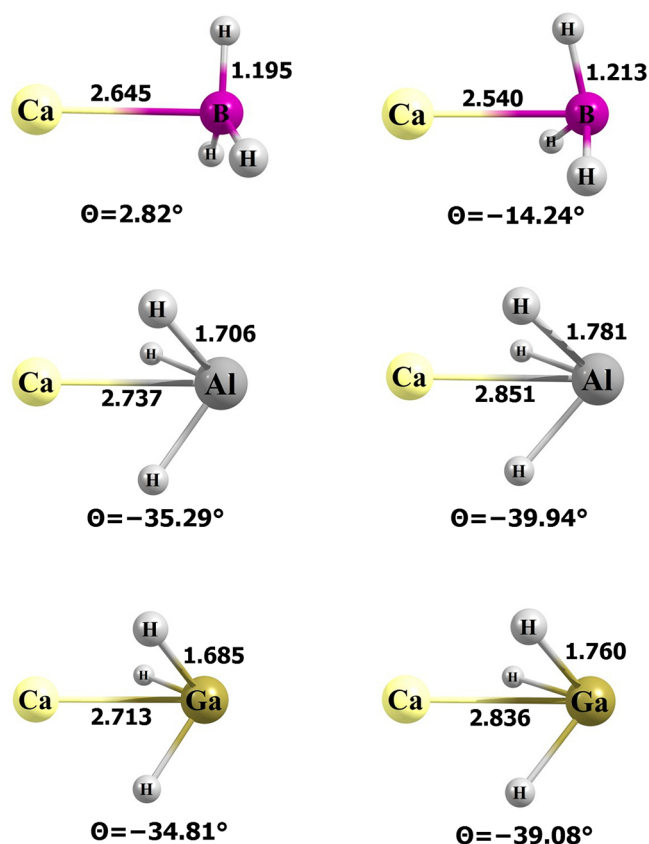


Figure 3. CCSD/aug-cc-pVTZ-PP equilibrium structures (bond lengths in Å) of the neutral (left) and anionic (right) CaMH_3 ($M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) systems.

- In all of the other neutral and anionic species, the distortion angle θ is positive as it is in conventional Lewis acid–base acceptor–donor pairs such as $\text{H}_3\text{B-NH}_3$.
- In all three of the Mg-containing species, the θ angle increases significantly in moving from the neutral to the anion.
- In the Ca-containing species involving Al and Ga, the θ angle becomes more negative in moving from the neutral to the anion and for CaBH_3 it moves from positive θ to negative θ in moving to the anion.
- For the neutral compounds containing B, the Mg–B or Ca–B bond lengths are very close to the sum of the B and Mg or Ca covalent radii⁴⁸ (0.84 Å for B, 1.41 Å for Mg and 1.76 Å for Ca). However, for the neutral compounds containing Mg and Al or Ga, the Mg to Al or Ga bond lengths are 0.3 Å or more longer than the sum of the covalent radii (1.21 Å for Al and 1.22 Å for Ga) while for the compounds containing Ca and Al or Ga, the Ca to Al or Ga bond lengths are at least 0.2 Å shorter than the sum of the covalent radii.

In the following sections, we will attempt to interpret these observations especially those involving the unusual bonding paradigm involving negative θ angles.

B. Probable Origin of Unusual Structures. To understand why CaAlH_3 and CaGaH_3 (and their anions as well as the CaBH_3^- anion) adopt the unusual geometries having negative θ values shown in Figures 2 and 3, let us examine the atomic partial charges extracted from our CCSD-level

calculations using the natural bond orbital method of Weinhold and co-workers.^{42–46} We will first focus on the six neutral molecules and then consider what happens when an extra electron is added. In Table 1 we show the atomic charges

Table 1. Partial Atomic Charges (in au) Calculated for BH₃, AlH₃, and GaH₃ by Employing the NBO Population Analysis Using CCSD Electron Densities

system	atom	atomic charges
BH ₃	B	0.354
	H	−0.118
AlH ₃	Al	1.236
	H	−0.412
GaH ₃	Ga	0.984
	H	−0.328

for the three electron acceptor MH₃ units in the absence of any alkaline earth atom and then we will compare these charge densities to those when the Mg or Ca atom is added.

Keeping in mind that H is slightly more electronegative than B, it is not surprising that the H atoms in BH₃ are slightly negatively charged. However, H is considerably more electronegative than Al or Ga as a result of which the H atoms in AlH₃ and GaH₃ are quite negatively charged. Also, keep in mind that BH₃ is a very poor electron acceptor (having an EA near zero) while AlH₃ and GaH₃ have modest EAs (near 0.3 eV).

Now, let us see what happens to the atomic charges on the MH₃ units' atoms when an Mg or Ca atom is attached. In Table 2 we show the partial atomic charges for the six M'–

Table 2. NBO Partial Atomic Charges (in au) Calculated Using CCSD Electron Densities for Mg–MH₃ and Ca–MH₃ and Changes in Charges (Δq) on MH₃ Atoms When Mg or Ca Is Added (for Neutral)

species	atom	atomic charges	Δq
MgBH ₃	Mg	0.503	
	B	−0.309	$\Delta q(\text{B}) = -0.66$
	H	−0.065	$\Delta q(\text{H}) = +0.05$
MgAlH ₃	Mg	0.300	
	Al	0.854	$\Delta q(\text{Al}) = -0.38$
	H	−0.385	$\Delta q(\text{H}) = +0.03$
MgGaH ₃	Mg	0.326	
	Ga	0.549	$\Delta q(\text{Ga}) = -0.44$
	H	−0.292	$\Delta q(\text{H}) = +0.04$
CaBH ₃	Ca	0.613	
	B	−0.405	$\Delta q(\text{B}) = -0.76$
	H	−0.069	$\Delta q(\text{H}) = +0.05$
CaAlH ₃	Ca	0.975	
	Al	0.453	$\Delta q(\text{Al}) = -0.78$
	H	−0.476	$\Delta q(\text{H}) = -0.06$
CaGaH ₃	Ca	0.996	
	Ga	0.257	$\Delta q(\text{Ga}) = -0.73$
	H	−0.418	$\Delta q(\text{H}) = -0.09$

MH₃ species (central column) as well as the differences (right column) between these atomic charges and those shown in Table 1 for the bare MH₃ units.

There are several features to note in these data:

- There are only minor changes in the charges on the three H atoms when either an Mg or Ca atom is

attached to BH₃, AlH₃, or GaH₃. As a result, the H atoms remain only weakly negatively charged in the BH₃-containing species but are still quite negatively charged in the AlH₃- and GaH₃-containing species.

- Most of the changes in atomic charges occur at the alkaline earth and B, Al, or Ga atoms and result from electron density flow from the ns² lone pair on the alkaline earth atom to the B, Al, or Ga atom. Of course, this is not surprising and the donor → acceptor electron pair donation phenomenon is expected in such cases.
- The donor → acceptor bond formation renders B negative in the first and fourth compounds but leaves Al or Ga positively charged in the other compounds.
- The magnitude of the electron density flow is considerably larger in the Ca-containing species than in the Mg-containing species especially when the MH₃ unit contains Al or Ga; this likely reflects the considerable difference in the two atoms' ionization potentials (7.6 eV for Mg and 6.1 eV for Ca).

On the basis of these atomic partial charges, we suggest the following reason behind the unusual (i.e., negative θ values) geometries found for neutral CaAlH₃ and CaGaH₃. In these two cases, there exist very strong Coulomb stabilization energies acting to attract the alkaline earth atom toward the

Table 3. Coulombic Interaction Energies Computed from Eq 1 Using the Atomic Partial Charges Given in Table 2

species	M'–H distance (Å)	Coulombic energy (eV)
MgBH ₃	2.737	−0.52
MgAlH ₃	3.488	−1.43
MgGaH ₃	3.364	−1.22
CaBH ₃	2.955	−0.62
CaAlH ₃	2.238	−8.96
CaGaH ₃	2.255	−7.98

three equivalent H atoms. To illustrate this point in Table 3, we show the Coulombic energies computed as

$$C = \sum_{j=1}^3 \frac{14.4 q_{\text{H}_j} q_{\text{M}'}}{R_{\text{M}'-\text{H}_j}} \text{ eV} \quad (1)$$

where $R_{\text{M}'-\text{H}_j}$ is the distance in Å from the alkaline earth atom M' to the j th H atom and $q_{\text{M}'}$ and q_{H_j} are the partial charges on these atoms, respectively.

Clearly, the cases of CaAlH₃ and CaGaH₃ are unique in the size of the Coulomb energies. We suggest it is these strong interatomic attractions that give rise to the unusual (negative θ) geometries observed in these two cases. For the other four species, there certainly are non-negligible Coulomb attractions between the alkaline earth atoms and the H atoms. However, it appears that these attractions are not strong enough to overcome the influence of the dative bond between the alkaline earth atom and the B, Al, or Ga atom. As explained earlier, this kind of conventional donor → acceptor bonding acts to rehybridize the B, Al, or Ga atom away from sp² toward sp³ hybridization and thus to positive θ .

It might occur to the reader that some other influence is giving rise to the negative θ geometries and that the large partial charges then arise from that influence. However, we do not believe this is the case; we think it is the large partial

charges that cause the negative θ values, and we base this opinion on two observations:

1. From Table 1 we see that the partial charges on the H atoms of AlH_3 and GaH_3 are already (i.e., in their planar geometries with no Mg or Ca atom attached) quite substantial (-0.3 to -0.4), and we see from Table 2 that they increase in magnitude very little when a Mg or Ca atom is attached and the geometry evolves to negative θ . So, there is no evidence that the charges that we claim give rise to the large Coulomb attractions become large as θ evolves to negative values; they already were large and changed little as θ varied.
2. From Table 2 we also see that the partial charges on the Ca atoms in CaAlH_3 and CaGaH_3 are much higher than in the other species. It appears that a combination of the already-existing large negative charges on the H atoms of AlH_3 and GaH_3 and the large positive charges on the Ca atoms in CaAlH_3 and CaGaH_3 are what brings these two species into the realm of negative θ . Certainly, for the other four species, attractive Coulomb interactions between the Mg or Ca atom and the three H atoms in the MH_3 unit exist (see Table 3) but these interactions are not sufficient to overcome the tendency of Lewis acid–base pairs to adopt the positive θ geometries.

C. Stability with Respect to Fragmentation. We also examined how stable the six Lewis base–acid complexes are toward dissociation into various fragments. In Table 4, we present the results of such studies.

For all six molecules, breaking apart into $\text{M}' + \text{MH}_3$ is the least endergonic with ΔG^{298} values ranging from 2 to 13 kcal/mol; so these species are not very strongly bound even though there exists strong intramolecular Coulomb stabilizations. However, all six molecules are substantially more stable with respect to dissociation into either $\text{M}'\text{H}_2 + \text{MH}$ or $\text{M}'\text{MH} + \text{H}_2$.

Table 4. Gibbs Free Energies (ΔG^{298} in kcal/mol) Predicted for the Fragmentation Processes of the Neutral Systems by Using the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP Electronic Energies Including Zero-Point Energy Corrections, Thermal Corrections, and Entropy Contributions (at $T = 298.15$ K) Calculated at the CCSD/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP Level

fragmentation path	ΔG^{298}
$\text{MgBH}_3 \rightarrow \text{Mg} + \text{BH}_3$	7.08
$\text{MgBH}_3 \rightarrow \text{MgBH} + \text{H}_2$	112.09
$\text{MgBH}_3 \rightarrow \text{MgH}_2 + \text{BH}$	85.67
$\text{MgAlH}_3 \rightarrow \text{Mg} + \text{AlH}_3$	2.30
$\text{MgAlH}_3 \rightarrow \text{MgAlH} + \text{H}_2$	21.67
$\text{MgAlH}_3 \rightarrow \text{MgH}_2 + \text{AlH}$	77.04
$\text{MgGaH}_3 \rightarrow \text{Mg} + \text{GaH}_3$	3.55
$\text{MgGaH}_3 \rightarrow \text{MgGaH} + \text{H}_2$	23.54
$\text{MgAlH}_3 \rightarrow \text{MgH}_2 + \text{GaH}$	160.84
$\text{CaBH}_3 \rightarrow \text{Ca} + \text{BH}_3$	11.75
$\text{CaBH}_3 \rightarrow \text{CaBH} + \text{H}_2$	71.75
$\text{CaBH}_3 \rightarrow \text{CaH}_2 + \text{BH}$	154.25
$\text{CaAlH}_3 \rightarrow \text{Ca} + \text{AlH}_3$	13.25
$\text{CaAlH}_3 \rightarrow \text{CaAlH} + \text{H}_2$	27.37
$\text{CaAlH}_3 \rightarrow \text{CaH}_2 + \text{AlH}$	151.90
$\text{CaGaH}_3 \rightarrow \text{Ca} + \text{GaH}_3$	10.93
$\text{CaGaH}_3 \rightarrow \text{CaGaH} + \text{H}_2$	25.69
$\text{CaGaH}_3 \rightarrow \text{CaH}_2 + \text{GaH}$	232.12

In our earlier work,²⁴ we found that BeBH_3 dissociating into $\text{Be} + \text{BH}_3$ had a ΔG^{298} of 10.68 kcal/mol.

D. Negative Ions. We also examined what happens when an excess electron is added to these six species to form molecular anions. Recall that the Mg and Ca atoms have zero and very small (0.04 eV) EAs, respectively, and that the EAs of BH_3 (ca. 0 eV), AlH_3 (0.3 eV), and GaH_3 (0.3 eV) are also quite small. Nevertheless, the EAs and vertical electron detachment energies (VDEs) of the six molecules studied here turn out to be substantial, as shown in Table 5.

Table 5. Adiabatic Electron Affinities (EA in eV Not Including Zero-Point Energy Corrections) of the Neutral Systems and Vertical Electron Detachment Energies (VDE in eV) of Their Corresponding Anions Calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP Level (EA) and OVGF/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP Level (VDE) for the Equilibrium Structures Obtained by Employing the CCSD/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP Theoretical Approach

	EA	VDE
$\text{MgBH}_3/(\text{MgBH}_3)^-$	0.675	0.914
$\text{MgAlH}_3/(\text{MgAlH}_3)^-$	0.930	1.206
$\text{MgGaH}_3/(\text{MgGaH}_3)^-$	0.865	1.227
$\text{CaBH}_3/(\text{CaBH}_3)^-$	0.811	1.001
$\text{CaAlH}_3/(\text{CaAlH}_3)^-$	0.989	1.295
$\text{CaGaH}_3/(\text{CaGaH}_3)^-$	0.991	1.332

The fact that the EAs of the AlH_3 - and GaH_3 -containing compounds have EAs and VDEs ca. 0.2–0.3 eV larger than the BH_3 -containing compounds likely relates to the fact that AlH_3 and GaH_3 have EAs about this same amount larger than the EA of BH_3 .

Having found such large EAs for all of these molecules, we wanted to understand the origin of this outcome. Earlier,⁴⁹ we had observed that EAs of donor $\rightarrow$ acceptor complexes could be altered by varying the degree of electron density flow from the donor to the acceptor. In those cases, the electron binding occurred at the positive (donor) end of the complex and the magnitude of the resulting EA was small and characteristic of dipole binding. However, the data shown in Table 5 do not support a similar perspective in these cases since the EAs are larger than is typical for dipole binding (e.g., ca. 0.1 eV); in fact, they are more similar to the EAs found for ionic molecules such as NaCl whose EA⁵⁰ is 0.727 eV.

To further search for the origins of the large EAs, we evaluated the atomic charge densities for the six anions using the same approach as discussed earlier and compared these charges to those in the corresponding neutral species. The point of this comparison was to consider where the excess electron's density accumulated and to perhaps understand why. The results are shown in Table 6.

Keep in mind that the atomic charge differences reflected in comparing the third and fifth columns of Table 6 result from the charge density of the anion's SOMO as well as changes in the other occupied orbitals accompanying addition of the electron. There are several things worth noting in these data:

- a. For the first four compounds, adding an electron renders the alkaline earth atom essentially neutral while for the last two species the Ca atom remains highly positively charged. Considering the substantial ionization potentials of Mg (7.6 eV) and Ca (6.1 eV), adding electron density to the partially positively charged Mg or Ca

Table 6. NBO Partial Atomic Charges Calculated Using CCSD Electron Densities for Neutral and Anion Species as Well as the Changes in Charges in Moving from the Neutral to the Anion

system	atom	neutral charges	atom	anion charges	Δq
MgBH ₃	Mg	+0.503	Mg	+0.072	−0.431
	B	−0.309	B	−0.820	−0.511
	H	−0.065	H	−0.084	−0.019
MgAlH ₃	Mg	+0.300	Mg	+0.036	−0.264
	Al	+0.854	Al	+0.194	−0.660
	H	−0.385	H	−0.410	−0.025
MgGaH ₃	Mg	+0.326	Mg	+0.085	−0.241
	Ga	+0.549	Ga	−0.140	−0.689
	H	−0.292	H	−0.315	−0.023
CaBH ₃	Ca	+0.613	Ca	+0.058	−0.555
	B	−0.405	B	−0.680	−0.275
	H	−0.069	H	−0.126	−0.057
CaAlH ₃	Ca	+0.975	Ca	+0.789	−0.186
	Al	+0.453	Al	−0.046	−0.499
	H	−0.476	H	−0.581	−0.115
CaGaH ₃	Ca	+0.996	Ca	+0.766	−0.230
	Ga	+0.257	Ga	−0.166	−0.423
	H	−0.418	H	−0.534	−0.125

centers could be one contribution to the EAs of the M'-MH₃ compounds.

- Both the alkaline earth atoms and the group 13 atoms undergo substantial charge reductions while each of the three H atoms increase little (<0.1) in negative charge, and the group 13 atom gains negative charge even when it was already negatively charged in the neutral molecule prior to addition of the excess electron (e.g., as in MgBH₃ and in CaBH₃).

The latter observation in particular tells us that it is not the electrostatic potential existing within the neutral species that determines where the excess electron's density will accumulate because the partially negatively charged B atom becomes more negatively charged when an electron is added. So, we decided to examine the spatial distribution of the anions' SOMOs realizing that these orbitals strongly effect where the excess electron's density accumulates. In so doing, it is important to keep in mind that each SOMO is constrained to be orthogonal to all of its anion's underlying molecular orbitals.

In Figures 4 and 5 we show the HOMOs of the six neutrals as well as the SOMOs of the corresponding anions.

Before discussing the SOMOs, it is useful to analyze the spatial distributions and nodal patterns of the six HOMOs to which the corresponding SOMOs must be orthogonal.

For the first four species:

- The NBO analyses reveal that these four HOMOs consist (almost entirely) of Mg-M or Ca-M (M = B, Al, Ga) bonding hybrids with orbital occupancies approaching 2 e, namely: 0.8980(3s)_{Mg} + 0.4399(2p)_B (for MgBH₃), 0.9369(3s)_{Mg} + 0.3497(3p)_{Al} (for MgAlH₃), 0.9302(3s)_{Mg} + 0.3670(4p)_{Ga} (for MgGaH₃), and 0.8891(4s)_{Ca} + 0.4577(2p)_B (for CaBH₃).
- In addition, these bonding hybrids have orbital amplitudes centered on the three H atoms having the opposite sign as the alkaline earth ns orbital (also reflecting amplitude from the lobe of the group 13 p orbital directed away from the alkaline earth atom).

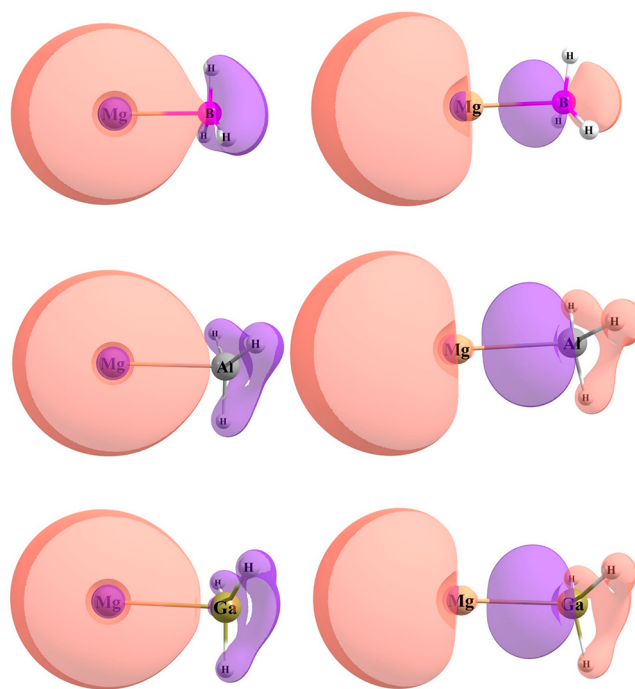


Figure 4. HOMO (for the neutral, left) and SOMO (for the anion, right) orbitals of the MgMH₃ (M = B, Al, Ga) systems.

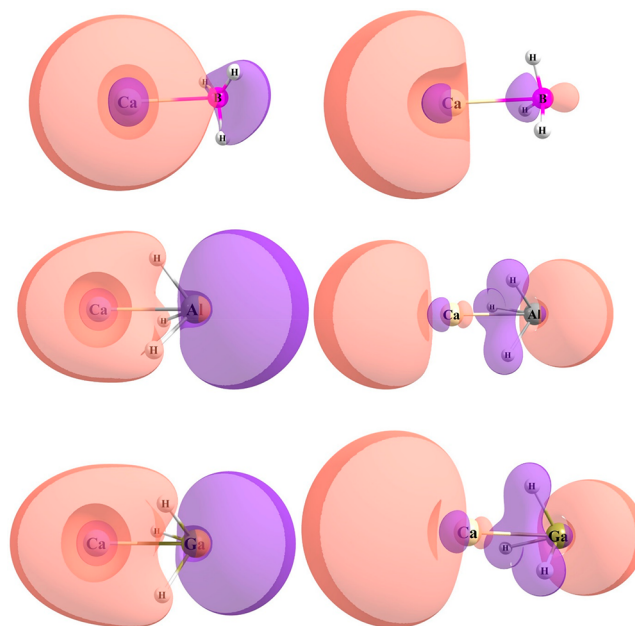


Figure 5. HOMO (for the neutral, left) and SOMO (for the anion, right) orbitals of the CaMH₃ (M = B, Al, Ga) systems.

For the two remaining species, we note that there are clear differences in comparison to the first four molecules:

- The HOMOs consist largely of Ca 4s orbitals combined in a bonding manner with orbitals on the three H atoms.
- Al or Ga orbital amplitude localized away from the Ca atom. Because of the negative θ values in these two species, this amplitude might be assigned to an sp³ type hybrid orbital on the group 13 atom that has its major lobe directed away from the Ca atom and has its minor lobe directed toward the Ca atom and with a sign

consistent with bonding between the minor lobe and the Ca atom.

- c. The NBO analysis describes these HOMOs as follows: The HOMO for CaAlH_3 is $0.848(3p)_{\text{Al}}$ lone pair and $0.529(\text{LV}(s))_{\text{Ca}}$ lone vacant orbital; for CaGaH_3 the HOMO is $0.831(4p)_{\text{Ga}}$ lone pair and $0.556(\text{LV}(s))_{\text{Ca}}$ lone vacant orbital. So, in both cases, the HOMO appears to be more of a lone pair type orbital that has amplitudes on both the Ca and group 13 atoms.

The qualitative differences between the HOMOs of the first four and latter two species is also consistent with the differences in internal Coulomb interactions discussed earlier as suggested sources of the negative θ values present in the latter.

Turning now to the anions' SOMOs, we note the following:

- All six SOMOs have one more node along the C_{3v} axis than do the corresponding HOMOs; this reflects the fact that the SOMOs are orthogonal to the HOMO.
- For the first four compounds, the SOMO has most of its amplitude on the side of the Mg or Ca atom directed away from the group 13 atom.
- The SOMO of CaBH_3^- is more similar to the SOMOs of the Mg-containing species than it is to the SOMOs of CaAlH_3^- and CaGaH_3^- . We had anticipated that the SOMO of CaBH_3^- would help us understand why this anion displays a (small) negative θ value while all of the Mg-containing species and their anions have positive θ values, but this anticipation was negated. However, we will have more to say about this issue below.
- For the CaAlH_3^- and CaGaH_3^- SOMOs much of their amplitudes is localized outside the intermetal region to the left of the Ca atom and to the right of the Al or Ga atom.

Recall that the issues we are attempting to understand are why the $\text{M}'\text{MH}_3$ species have large EAs and what causes the CaBH_3^- anion to have a negative θ value. Earlier, we pointed out that, for the first four species, the partially positively charged Mg or Ca atom is rendered essentially uncharged when the excess electron is added, and we suggested this was likely one contribution to the large EAs of these molecules. To uncover an additional likely contribution, we re-examined BH_3 , AlH_3 , and GaH_3 . As noted earlier, these molecules have EAs in the 0.0–0.3 eV range and their anions have VDEs²³ between 0.02 and 0.4 eV, all of which are quite small. However, if the geometries of these species are distorted to assume nonzero θ values, the VDEs increase drastically, as shown in ref 23. To illustrate, we calculated the VDE of BH_3^- at $\theta = -14^\circ$ (and using bonds lengths as in CaBH_3^-) and obtained 0.28 eV. Doing likewise for AlH_3^- and GaH_3^- at $\theta = -40^\circ$ we obtained VDEs of 2.4 and 2.9 eV, respectively. Therefore, we suggest that a second contribution to the large EAs observed for all six compounds is likely the large VDEs of the highly distorted (i.e., having large negative θ values) AlH_3^- and GaH_3^- units occurring in CaAlH_3^- and CaGaH_3^- .

In summary, for all six compounds there are two sites that offer strong electron attraction potential: the partially positively charged Mg^{q+} or Ca^{q+} site and the distorted BH_3 , AlH_3 , or GaH_3 site. For all species but CaBH_3 , more of the added electron's density ends up on the group 13 atom even when the alkaline earth site is quite positively charged as it is in CaAlH_3 and CaGaH_3 (where the Ca charge is ca. 1.0) and even when the group 13 atom is already negatively charged as

in MgBH_3 and CaBH_3 . It is the spatial distribution of the anions' SOMOs and the fact that the SOMOs have to be orthogonal to the other orbitals that reflect where the extra electron's density ends up. Any electron density added to the MH_3 site's M atom tends to increase the magnitude of that site's θ value because the MH_3^- anions' VDEs increase with increasing $|\theta|$ which is why CaAlH_3^- and CaGaH_3^- have larger negative θ values than do their respective neutrals. The one character for which we do not yet have a reasonable explanation is why CaBH_3^- has a negative θ value while its neutral has a positive θ .

In addition to finding that the anions studied here have large VDEs, it is also interesting to point out the substantial differences in the stabilities of the anions with respect to dissociation when compared to the neutrals, as shown in Table 7.

Table 7. Gibbs Free Energies (ΔG^{298} in kcal/mol) for Neutral and Anionic Systems Evaluated As Detailed in Table 4

	ΔG^{298}
$\text{MgBH}_3 \rightarrow \text{Mg} + \text{BH}_3$	7.08
$\text{MgAlH}_3 \rightarrow \text{Mg} + \text{AlH}_3$	2.30
$\text{MgGaH}_3 \rightarrow \text{Mg} + \text{GaH}_3$	3.55
$\text{CaBH}_3 \rightarrow \text{Ca} + \text{BH}_3$	11.75
$\text{CaAlH}_3 \rightarrow \text{Ca} + \text{AlH}_3$	13.25
$\text{CaGaH}_3 \rightarrow \text{Ca} + \text{GaH}_3$	10.93
$\text{MgBH}_3^- \rightarrow \text{Mg} + \text{BH}_3^-$	24.26
$\text{MgAlH}_3^- \rightarrow \text{Mg} + \text{AlH}_3^-$	15.60
$\text{MgGaH}_3^- \rightarrow \text{Mg} + \text{GaH}_3^-$	17.41
$\text{CaBH}_3^- \rightarrow \text{Ca} + \text{BH}_3^-$	29.42
$\text{CaAlH}_3^- \rightarrow \text{Ca} + \text{AlH}_3^-$	28.10
$\text{CaGaH}_3^- \rightarrow \text{Ca} + \text{GaH}_3^-$	27.61

Notice that all of the anions are much more stable with respect to dissociation into the donor/acceptor pairs than are the neutrals. This is a result of the quite large EAs of the neutral donor $\rightarrow$ acceptor molecules compared to the EAs of their corresponding donor and acceptor fragments.

IV. CONCLUSIONS

On the basis of the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP and OGVF/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP calculations performed for the $\text{M}'\text{BH}_3$, $\text{M}'\text{AlH}_3$, and $\text{M}'\text{GaH}_3$ neutral molecules and their corresponding anions (whose equilibrium structures were obtained at the CCSD/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP level of theory), we arrive at the following conclusions:

- $\text{M}'\text{-MH}_3$ ($\text{M}' = \text{Mg}$ or Ca ; $\text{M} = \text{B}$, Al , or Ga) forms rather weak dative bonds connecting the alkaline earth and group 13 atoms (ΔG^{298} for dissociation ranges from 2.3 to 13.25 kcal/mol). The ΔG^{298} values for dissociation of the corresponding anions are considerably larger.
- The bonds are stronger for Ca-containing compounds than for Mg-containing compounds, probably because Ca is a better electron pair donor than Mg (i.e., Ca has a lower ionization potential than Mg).
- The bonds involve donation of an ns^2 electron pair on the alkaline earth atom into an empty $n'p$ orbital on the group 13 atom for MgBH_3 , MgAlH_3 , MgGaH_3 , and

- CaBH₃ and generate geometries with positive θ values (meaning the M–H bonds pucker away from the alkaline earth atom as expected).
- For CaAlH₃ and CaGaH₃ the bonds seem to also involve considerable ionic character, which produces geometries with negative θ values (with the M–H bonds directed toward the alkaline earth atom) because the partially negatively charged H atoms are attracted to the partially positively charged Ca atom.
 - The distances between the alkaline earth and group 13 atoms are close to the sums of the covalent radii of the two atoms.
 - All six of the neutral species have large electron affinities (0.7–1.0 eV) and their anions have large vertical electron detachment energies (0.9–1.3 eV). As a result, and because the M' and MH₃ fragments have very small EAs, the corresponding M'–MH₃[−] anions have much larger (positive) ΔG^{298} values for dissociation than do the M'–MH₃ neutrals.
 - Upon electron attachment to form the negative ions, small geometry changes take place except that the θ values become more negative for CaAlH₃[−] and CaGaH₃[−] and more positive for all the Mg-containing species and they evolve from slightly positive for neutral CaBH₃ to slightly negative for CaBH₃[−].
 - We suggest that it is a combination of the substantial partial positive charges on the alkaline earth atoms and the strong VDEs of the distorted (having nonzero θ values) BH₃[−], AlH₃[−], and GaH₃[−] anions that give rise to the large EAs and VDEs observed for all six compounds.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Jack Simons – Henry Eyring Center for Theoretical Chemistry, Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, United States; orcid.org/0000-0001-8722-184X; Email: jack.simons@utah.edu

Authors

Iwona Anusiewicz – Laboratory of Quantum Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, 80-308 Gdańsk, Poland; orcid.org/0000-0002-7506-8427

Dawid Faron – Laboratory of Quantum Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, 80-308 Gdańsk, Poland

Piotr Skurski – Laboratory of Quantum Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, 80-308 Gdańsk, Poland; Henry Eyring Center for Theoretical Chemistry, Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, United States

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpca.0c03432>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education grant No. DS 531-T110-D499-20. The calculations have been carried out using resources provided by Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (<http://wcss.pl>) grants No. 435 and 455. J.S. thanks the University of Utah Chemistry Department and Henry Eyring Center for

Theoretical Chemistry for continued support and Professor Mark Gordon for useful suggestions.

REFERENCES

- (1) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements* (2nd ed.); Butterworth-Heinemann, 1997.
- (2) Harding, C. J.; Johnson, D.; Janes, R. *Elements of the p block*; The Open University: Cambridge, UK, 2002; p 113.
- (3) Wiberg, E.; Wiberg, N.; Holleman, A. F. *Inorganic chemistry*; Academic Press: San Diego, 2001.
- (4) Cole, M. L.; Hibbs, D. E.; Jones, C.; Smithies, N. A. Phosphine and phosphido indium hydride complexes and their use in inorganic synthesis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 545–550.
- (5) Zhang, S. S. LiBF₃Cl as an alternative salt for the electrolyte of Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2008**, 180, 586–590.
- (6) Liu, H.; Tang, D. The effect of nanolayer AlF₃ coating on LiMn₂O₄ cycle life in high temperature for lithium secondary batteries. *Russ. J. Electrochem.* **2009**, 45, 762–764.
- (7) Li, J.; Zhang, Y.; Li, J.; Wang, L.; He, X.; Gao, J. AlF₃ coating of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ for high-performance Li-ion batteries. *Ionics* **2011**, 17, 671–675.
- (8) Takahashi, K.; Hattori, K.; Yamazaki, T.; Takada, K.; Matsuo, M.; Orimo, S.; Maekawa, H.; Takamura, H. All-solid-state lithium battery with LiBH₄ solid electrolyte. *J. Power Sources* **2013**, 226, 61–64.
- (9) Silvestri, L.; Farina, L.; Meggiolaro, D.; Panero, S.; Padella, F.; Brutti, S.; Reale, P. Reactivity of Sodium Alanates in Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 28766–28775.
- (10) Teprovich, J. A.; Zhang, J.; Colón-Mercado, H.; Cuevas, F.; Peters, B.; Greenway, S.; Zidan, R.; Latroche, M. Li-Driven Electrochemical Conversion Reaction of AlH₃, LiAlH₄, and NaAlH₄. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 4666–4674.
- (11) Silvestri, L.; Forgia, S.; Farina, L.; Meggiolaro, D.; Panero, S.; La Barbera, A.; Brutti, S.; Reale, P. Lithium Alanates as Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem* **2015**, 2, 877–886.
- (12) Brown, H. C.; Krishnamurthy, S. Forty years of hydride reductions. *Tetrahedron* **1979**, 35, 567–607.
- (13) Aldridge, S.; Downs, A. J. *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities*; John Wiley & Sons, 2011.
- (14) Brain, P. T.; Brown, H. E.; Downs, A. J.; Greene, T. M.; Johnsen, E.; Parsons, S.; Rankin, D. W. H.; Smart, B. A.; Tang, C. Y. Molecular structure of trimethylamine–gallane, Me₃N·GaH₃: ab initio calculations, gas-phase electron diffraction and single-crystal X-ray diffraction studies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3685–3692.
- (15) Calabro, M. Overview of Hybrid Propulsion. *Progress in Propulsion Physics* **2009**, 2, 353–374.
- (16) Schwartz, M. E.; Allen, L. C. Ab initio studies of the electronic structures of BH₃, BH₂F, BHF₂ and BF₃. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1466–1471.
- (17) Carmichael, I. Ab initio configuration interaction study of the structure and magnetic properties of radicals and radical ions derived from group 13–15 trihydrides. *Chem. Phys.* **1987**, 116, 351–367.
- (18) Wickham-Jones, C. T.; Moran, S.; Ellison, G. B. Photoelectron spectroscopy of BH₃[−]. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 795–806.
- (19) Gutsev, G. L.; Bartlett, R. L. Electron affinity of CH₃ and BH₃ and the structure of their anions. *Polym. J. Chem.* **1998**, 72, 1604–1614.
- (20) Liu, Y.; Zhou, J.; Jena, P. Electronic Structure and Stability of Mono- and Bimetallic Borohydrides and Their Underlying Hydrogen-Storage Properties: A Cluster Study. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 11056–11061.
- (21) So, S. P. Ground electronic states and geometries of alane and its radical anion. *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, 127–131.
- (22) Cramer, C. J. Calculation of the Electronic Structures and Spectra of Several Organic and Inorganic Radicals Containing Aluminum. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1991**, 235, 243–262.

- (23) Brzeski, J.; Czapla, M.; Skurski, P.; Simons, J. Selected boron, aluminum, and gallium trihalide and trihydride anions. *Chem. Phys.* **2017**, *482*, 387–392.
- (24) Anusiewicz, I.; Skurski, P. Attaching Be or Mg to BH_3 results in the formation of BeBH_3 and MgBH_3 molecules capable of forming stable anions. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *698*, 19–23.
- (25) Kalcher, J.; Sax, A. F. Gas Phase Stabilities of Small Anions: Theory and Experiment in Cooperation. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2291–2318.
- (26) Cížek, J. In *Advances in Chemical Physics*; Hariharan, P. C., Ed.; Wiley Interscience: New York, 1969, Vol. 14, 35.
- (27) Bartlett, R. J.; Purvis, G. D., III Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 561–581.
- (28) Purvis, G. D., III; Bartlett, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910–1918.
- (29) Scuseria, G. E.; Janssen, C. L.; Schaefer, H. F., III An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7382–7387.
- (30) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- (31) Hill, J. G.; Peterson, K. A. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. XI. Pseudopotential-based and all-electron relativistic basis sets for alkali metal (K–Fr) and alkaline earth (Ca–Ra) elements. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 244106.
- (32) Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Nichols, J. A.; Heryadi, D.; Yeager, D. L.; Golab, J. T. Comparison of Perturbative and Multiconfigurational Electron Propagator Methods. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 29–36.
- (33) Simons, J. Direct Calculation of First- and Second-Order Density Matrices. The Higher RPA Method. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1218–1230.
- (34) Ortiz, J. V. Electron Binding Energies of Anionic Alkali Metal Atoms from Partial Fourth Order Electron Propagator Theory Calculations. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6348–6352.
- (35) Rowe, D. J. Equations-of-Motion Method and the Extended Shell Model. *Rev. Mod. Phys.* **1968**, *40*, 153–166.
- (36) Cederbaum, L. S. One-body Green's function for atoms and molecules: theory and application. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1975**, *8*, 290–303.
- (37) Simons, J. Energy-shift Theory of Low-Lying Excited Electronic States of Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 3787–3792.
- (38) Simons, J.; Smith, W. D. Theory of Electron Affinities of Small Molecules. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4899–4907.
- (39) Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. Semidirect Algorithms for Third Order Electron Propagator Calculations. *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *53*, 583–590.
- (40) Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. Semidirect Algorithms in Electron Propagator Calculations. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *52*, 23–27.
- (41) Zakrzewski, V. G.; Dolgounitcheva, O.; Ortiz, J. V. Ionization Energies of Anthracene, Phenanthrene, and Naphthacene. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8748–8753.
- (42) Foster, J. P.; Weinhold, F. Natural hybrid orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
- (43) Reed, A. E.; Weinhold, F. Natural bond orbital analysis of near-Hartree–Fock water dimer. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066–4073.
- (44) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- (45) Carpenter, J. E.; Weinhold, F. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1988**, *169*, 41–62.
- (46) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- (47) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16*, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
- (48) Cordero, B.; Verónica Gómez, V.; Ana E. Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- (49) Sawicka, A.; Anusiewicz, I.; Skurski, P.; Simons, J. Dipole-Bound Anions Supported by Charge-Transfer Interaction: Anionic States of $\text{H}_n\text{F}_{3-n}\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ and $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_n\text{F}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$). *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *92*, 367–375.
- (50) Miller, T. M.; Leopold, D. G.; Murray, K. K.; Lineberger, W. C. Electron affinities of the alkali halides and the structure of their negative ions. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 2368–2375.

OŚWIADCZENIA

Mgr Dawid Faron
Pracownia Chemii Kwantowej
Katedra Chemii Teoretycznej
Wydział Chemii UG
dawid.faron@phdstud.ug.edu.pl

Gdańsk, 10.05.2023 r.

OŚWIADCZENIE WŁASNE

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej jest następujący:

P1. *Functionalization of the transition metal oxides FeO, CoO, and NiO with alkali metal atoms decreases their ionization potentials by 3-5 eV*

Autorzy: Dawid Faron, Piotr Skurski, Iwona Anusiewicz

Opublikowana w: *Journal of Molecular Modeling* **25**: 24 (2019).

Zadania: Wykonanie większości obliczeń metodami chemii kwantowej i rysunków, analiza wyników.

P2. *Tracing the acid-base catalytic properties of MON_2O mixed oxides ($M=Be, Mg, Ca$; $N=Li, Na, K$) by theoretical calculations*

Autorzy: Dawid Faron, Piotr Skurski, Iwona Anusiewicz

Opublikowana w: *Journal of Molecular Modeling* **27**: 210 (2021).

Zadania: Wykonanie większości obliczeń metodami chemii kwantowej, przygotowanie rysunków, analiza wyników.

P3. *Unusual and Conventional Dative Bond Formation by s^2 Lone Pair Donation from Alkaline Earth Metal Atoms to BH_3 , AlH_3 , and GaH_3*

Autorzy: Iwona Anusiewicz, Dawid Faron, Piotr Skurski, Jack Simons

Opublikowana w: *The Journal of Physical Chemistry A* **124**: 26 (2020).

Zadania: Wykonanie większości obliczeń metodami chemii kwantowej i rysunków, analiza wyników.

David Faron

Prof. dr hab. Iwona Anusiewicz
Pracownia Chemii Kwantowej
Katedra Chemii Teroetycznej
Wydział Chemii UG
iwona.anusiewicz@ug.edu.pl

Gdańsk, 10.05.2023 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jestem współautorką następujących publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr. Dawida Faron:

P1. *Functionalization of the transition metal oxides FeO, CoO, and NiO with alkali metal atoms decreases their ionization potentials by 3-5 eV*

Autorzy: Dawid Faron, Piotr Skurski, Iwona Anusiewicz

Opublikowana w: *Journal of Molecular Modeling* **25**: 24 (2019).

P2. *Tracing the acid-base catalytic properties of MON_2O mixed oxides ($M=Be, Mg, Ca$; $N=Li, Na, K$) by theoretical calculations*

Autorzy: Dawid Faron, Piotr Skurski, Iwona Anusiewicz

Opublikowana w: *Journal of Molecular Modeling* **27**: 210 (2021).

P3. *Unusual and Conventional Dative Bond Formation by s^2 Lone Pair Donation from Alkaline Earth Metal Atoms to BH_3 , AlH_3 , and GaH_3*

Autorzy: Iwona Anusiewicz, Dawid Faron, Piotr Skurski, Jack Simons

Opublikowana w: *The Journal of Physical Chemistry A* **124**: 26 (2020).

Mój wkład w powstanie powyższych artykułów polegał na określaniu ram poszczególnych projektów badawczych, konsultacjach merytorycznych, weryfikowaniu poprawności dokonywanych przez doktoranta interpretacji wyników oraz udziale w przygotowaniu tekstów publikacji.

Iwona Anusiewicz

Prof. dr hab. Piotr Skurski
Pracownia Chemii Kwantowej
Katedra Chemii Teroetycznej
Wydział Chemii UG
piotr.skurski@ug.edu.pl

Gdańsk, 10.05.2023 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jestem współautorem następujących publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr. Dawida Faron:

P1. *Functionalization of the transition metal oxides FeO, CoO, and NiO with alkali metal atoms decreases their ionization potentials by 3-5 eV*

Autorzy: Dawid Faron, Piotr Skurski, Iwona Anusiewicz

Opublikowana w: *Journal of Molecular Modeling* **25**: 24 (2019).

P2. *Tracing the acid-base catalytic properties of MON_2O mixed oxides ($M=Be, Mg, Ca$; $N=Li, Na, K$) by theoretical calculations*

Autorzy: Dawid Faron, Piotr Skurski, Iwona Anusiewicz

Opublikowana w: *Journal of Molecular Modeling* **27**: 210 (2021).

P3. *Unusual and Conventional Dative Bond Formation by s^2 Lone Pair Donation from Alkaline Earth Metal Atoms to BH_3 , AlH_3 , and GaH_3*

Autorzy: Iwona Anusiewicz, Dawid Faron, Piotr Skurski, Jack Simons

Opublikowana w: *The Journal of Physical Chemistry A* **124**: 26 (2020).

Mój wkład w powstanie powyższych artykułów polegał na udziale w interpretacji wyników, konsultacjach merytorycznych oraz udziale w przygotowaniu tekstów publikacji.

Piotr Skurski

Prof. Jack Simons
Henry Eyring Center for Theoretical Chemistry
Department of Chemistry
University of Utah
jack.simons@utah.edu

Gdansk, 10.05.2023 r.

THE STATEMENT

I hereby declare, that I am the co-author of the following article, which is the part of the Ph.D. dissertation of M.Sc. Dawid Faron:

P3. *Unusual and Conventional Dative Bond Formation by s^2 Lone Pair Donation from Alkaline Earth Metal Atoms to BH_3 , AlH_3 , and GaH_3*

The authors: Iwona Anusiewicz, Dawid Faron, Piotr Skurski, Jack Simons

Published in: The Journal of Physical Chemistry A **124**: 26 (2020).

My contribution to the article mentioned was to writing the manuscript and aid in interpret the results.

