

# Charakterystyka procesu aktywacji cząsteczki tlenu molekularnego na solwatowanych wybranych metalach przejściowych (3d) – obliczenia DFT

## Characteristics of the oxygen molecule activation process on 3d selected transition metals – DFT calculations

Aleksandra Anioł<sup>1 A-E</sup>, Piotr Niemiec<sup>2 A,C-E,G</sup> 

<sup>1</sup>Akademia Tarnowska, Wydział Politechniczny, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów, Polska

<sup>2</sup>Akademia Tarnowska, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów, Polska

### Abstrakt

Przedmiotem pracy jest charakterystyka procesu aktywacji cząsteczki tlenu molekularnego na solwatowanych wybranych metalach przejściowych (3d). W niniejszej pracy, korzystając metody DFT (ang. *density functional theory*), wykonano obliczenia kwantowo-mechaniczne, których celem było scharakteryzowanie struktury elektronowej sześciokoordynacyjnych kompleksów wodnych i acetonitrylowych w wzorach ogólnych  $[TM(H_2O)_6]^{n+}$  i  $[TM(CH_3CN)_6]^{n+}$ , gdzie:  $n = 2, 3$  oraz kompleksów z zaadsorbowaną na centrum metalicznym cząsteczką tlenu molekularnego:  $([TM(H_2O)_5-O_2]^{n+}$  i  $[TM(CH_3CN)_5-O_2]^{n+}$ , gdzie  $n = 2, 3$ . Do obliczeń wybrano jony metali przejściowych TM (ang. *transition metal*) z okresu czwartego:  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  oraz  $Cr^{3+}$ . Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że każdy z analizowanych w pracy parametrów jest funkcją wprowadzonego metalu przejściowego. Co więcej efekt użytego metalu przejściowego na analizowane parametry (np. energetyka orbitali granicznych, rozmiar przerwy energetycznej, ładunki, itd.) przewyższa efekt użytego rozpuszczalnika ( $H_2O/CH_3CN$ ).

### Abstract

The subject of this research is the characterization of the activation process of the oxygen molecule on solvated selected transition metals (3d). In this study, using the Density Functional Theory, quantum-mechanical calculations were made, the purpose of which was to characterize the electronic structure of water and acetonitrile six-coordinated complexes with general formulas  $[TM(H_2O)_6]^{n+}$  and  $[TM(CH_3CN)_6]^{n+}$ , where:  $n = 2, 3$ , and complexes with adsorbed at the metal center with an oxygen molecule ( $[TM(H_2O)_5-O_2]^{n+}$  i  $[TM(CH_3CN)_5-O_2]^{n+}$ , where:  $n = 2, 3$ . The calculations were made using transition metal ions from the fourth period of periodic table:  $TM = Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cr^{3+}$ . Based on the calculations performed, it was found that each of the parameters analyzed in this work is a function of the introduced transition metal. Moreover, the effect of the transition metal used on the analyzed parameters (e.g. energetics of boundary orbitals, size of the energy gap, charges, etc.) exceeds the effect of the solvent used ( $H_2O/CH_3CN$ ).

### Informacje o artykule

#### Historia artykułu (Article history)

- Otrzymano (Received): 2023-05-04
- Zaakceptowano (Accepted): 2023-10-14
- Opublikowano (Published): 2023-12-21

#### Wydawca (Publisher)

Akademia Tarnowska  
University of Applied Sciences in Tarnow  
ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnow, Poland

#### Licencja (User license)

© by Authors. This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License CC-BY-SA.

### Artykuł oryginalny

### Słowa kluczowe

- aktywacja tlenu molekularnego
- DFT
- solwatowane kompleksy metali przejściowych

### Udziały autorów

- A – przygotowanie badań
- B – gromadzenie danych
- C – analiza statystyczna uzyskanych wyników
- D – interpretacja uzyskanych wyników
- E – przygotowanie pierwotnej wersji tekstu
- F – przegląd literatury
- G – korekta i rewizja tekstu

### Korespondencja

Piotr Niemiec

e-mail: p\_niemiec@atar.edu.pl

Akademia Tarnowska  
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy  
Katedra Chemii  
ul. Mickiewicza 8  
33-100 Tarnów, Poland

#### Finansowanie (Financing)

Badania nie zostały sfinansowane z grantów pochodzących ze środków publicznych, organizacji komercyjnych lub non-profit.

#### Konflikt interesów (Conflict of interest)

Nie zadeklarowano konfliktu interesów.

## Wprowadzenie

### Akwakompleksy metali przejściowych

Mariusz Radoń i Gabriela Drabik zbadali kompleksy wodne jonów metali przejściowych czwartego okresu (Ti(III) – Ni(II)). Porównywali różne poziomy wprowadzania efektów solwatacji do obliczeń (brak solwatacji, solwatacja niejawna lub jawna lub kombinacja obu podejść), które zostały wykonane metodami CASPT2 i NEVPT2. Badanie zmienności efektów solwatacji dla kompleksów z różnymi jonami i różnymi typami stanów wzbudzonych doprowadziło do wniosków, iż różnią się one od raczej nieistotnych (np. dla Ni(II)) do bardzo istotnych 0,3–0,5 eV (pewne przejścia w kompleksach Fe(III), V(III), Ti(III)), w zależności od ładunku jonu i charakteru przejścia elektronowego [1]. Yepes i współautorzy przy użyciu metody DFT (ang. *density functional theory*) określili najniższe energie wiązania elektronów kompleksów wodnych jonów metali przejściowych czwartego okresu (od Ti do Cu) w ich najczęstszych stanach utlenienia. Najwyższe wartości energii jonizacji uzyskano dla  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ , a najniższe dla  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ , co jest logiczne ze względu na konfiguracje elektronowe jonów tego samego pierwiastka. Im wyższy stopień utlenienia, tym wyższa energia aktywacji w obrębie tego samego pierwiastka [2]. Yang, Ratner i Schatz zbadali oktaedryczne kompleksy wodne jonów metali przejściowych ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  i  $\text{V}^{3+}$ ) pod kątem przejść  $d-d$  i innych wzbudzeń optycznych. Dla większości kompleksów obliczone wartości są zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Różnice pomiędzy energią przejścia  $d-d$  obliczoną a teoretyczną występują w kompleksie  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , gdzie wyliczone energie przejścia są znacznie wyższe niż eksperymentalne. Ponadto z obliczeń w żaden sposób nie udało się uzyskać piku występującego w wielu widmach eksperymentalnych, co może świadczyć o występowaniu mniejszościowego gatunku żelaza bądź zanieczyszczeniach badanych eksperymentalnie próbek [3]. Rotzinger obliczył za pomocą kilku metod teoretycznych, m.in. metody DFT, geometrie i energie oktaedrycznych kompleksów jonów metali przejściowych, takich jak: cynk(II), mangan(II), żelazo(III), chrom(III). W zależności od użytego sposobu obliczeń geometrii uzyskano różne wartości energii dla tego samego związku [4]. Kilka lat wcześniej autor ten zbadał struktury stanów przejściowych i związków pośrednich powstających w procesie wymiany wody w kilku kompleksach heksawodnych, w tym

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , za pomocą metody Hatree-Focka. Obliczenia wskazały, że  $\text{Ni}^{2+}$  nie tworzy żadnych siedmiokoordynacyjnych stanów pośrednich lub przejściowych [5].

### Acetonitrylowe kompleksy metali przejściowych

Thomas Ludwig, Aayush Singh i Jens Nørskov, korzystając z teorii funkcjonału gęstości, zbadali kompleksy acetonitrylu ze srebrem, miedzią, platyną i rodem tworzące się na powierzchni metali. Sprawdzili zależność potencjału ładunku zerowego (PZC) od funkcji obróbki metalu, w wyniku czego otrzymali wyniki zgodne z pomiarami eksperymentalnymi. Opracowali model wyjaśniający wpływ chemisorpcji i orientacji rozpuszczalników na PZC, a powstały wykres fazowy, zależny od pola elektrostatycznego, pokrywał się z obserwacjami spektroskopowymi [6]. Badania te jednak nie dotyczą związków chemicznych z jonami metali, a z powierzchnią metalu. W literaturze nie znaleziono badań nad kompleksami  $[\text{TM}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{n+}$ , co sugeruje, że ich struktura elektronowa nie została jeszcze zbadana.

### Utlenianie węglowodorów na metalach przejściowych

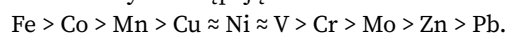
Yijin Kang i Christopher Murray w swojej pracy badali wpływ katalizatora zawierającego cynk (sześciennie i sferyczne nanokryształy  $\text{Pt}_3\text{Zn}$ ) na elektROUTLENIANIE metanolu do tlenku i dwutlenku węgla. Bardziej aktywnym katalitycznie w badanej reakcji związkiem były sferyczne kryształy  $\text{Pt}_3\text{Zn}$ . Dodatkowo  $\text{Pt}_3\text{Zn}$  posiadał lepsze właściwości katalityczne niż stop platyny z cynkiem. Stwierdzono, że nanocząsteczkowy Pt-Zn wykazuje niższą aktywność w elektROUTLENIANIU metanolu niż badane w innych pracach nanocząsteczkowe katalizatory Pt-Mn [7], Pt-Co [8] czy Pt-Cu [9], jednak ze względu na niskie koszty cynku oraz małe ryzyko zatrucia tym metalem, nanokryształy cynku i platyny stanowią obiecujące katalizatory do bezpośrednich ogniw paliwowych na metanol [10]. Baek i inni badali zdyspergowane katalizatory na bazie tlenku chromu osadzone na mezoporowatej krzemionce (Cr-MSU-x) w reakcji utleniania propanu do propenu. Wyniki tych badań wskazują, że najlepszym katalizatorem jest czysty chrom osadzony na krzemionce (Cr-MSU-x), a najslabszym tlenek chromu(II) CrO-x/MSU-x [11]. Li, Shi, Xu i Lu badali reakcję utleniania cykloheksanu do cykloheksanolu oraz cykloheksanonu na mezoporowatych materiałach A-HMS, gdzie A = Ce, Ti, Co, Al, Cr, V, Zr. Jako utleniacza użyto czystego tlenu. Najlepsze

wyniki uzyskano dla katalizatorów Co-HMS, Al-HMS, a najsłabsze dla Cr-HMS [12]. Reakcję utleniania alkoholu do związków karbonylowych na nanocząstkach tlenku żelaza osadzonych na katalizatorach glinokrzemianowych badał Rajabi. W reakcji jako utleniacza użyto nadtlenu wodoru. Stwierdzono, że badany katalizator jest wydajny, łatwy w odzysku oraz wysoce selektywny w kierunku aldehydów [13]. Katalizowaną fosfomolibdenianami podstawionymi metalami przejściowymi (kobaltem, manganem i niklem na drugim stopniu utlenienia) reakcję utleniania styrenu badano w pracy Pathana i Patela, gdzie jako utleniacza użyto nadtlenu wodoru. Produktem reakcji był benzaldehyd. Spośród trzech badanych katalizatorów najlepsze właściwości katalizujące stwierdzono dla  $\text{PMo}_{11}\text{Co}$ , a najsłabsze dla  $\text{PMo}_{11}\text{Mn}$  [14]. Tlenki metali przejściowych jako katalizatory badano również w reakcjach epoksydacji. Tlenki kobaltu  $\text{Co}_x\text{O}_y$ -N/C ( $x = 1,3$ ;  $y = 1,4$ ) zbadano w reakcji aromatycznych i alifatycznych olefin z wodoronadtlenkiem tert-butylu jako utleniaczem [15]. Wodoronadtlenek tert-butylu został użyty również podczas badań nad reakcją epoksydacji olefin nad katalizatorami:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  i  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Ashouri stwierdził, że najbardziej efektywnymi katalizatorami są tlenki  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a najmniej efektywny jest  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [16]. Nanocząsteczkowy tlenek żelaza(III) doskonale sprawdził się jako katalizator epoksydacji styrenu wodoronadtlenkiem tert-butylu. Epoksydację styrenu przeprowadzono również za pomocą nadtlenu wodoru jako utleniacza na katalizatorze złożonym z nanocząstek CuO [17]. Najafpour z grupą naukowców poddał badaniom reakcje epoksydacji olefin za pomocą nadtlenu wodoru. W jednej z prac jako katalizatora użyto nanoziarnistego tlenku manganu, który wykazywał wysoką aktywność w epoksydacji aromatycznych olefin oraz łagodną aktywność w epoksydacji niektórych niearomatycznych olefin [18]. W innej pracy badano aktywność warstwowych tlenków manganu z osadzonymi nanocząstkami srebra lub złota. Niewielki dodatek tych metali szlachetnych znacząco poprawiał aktywność tlenków manganu w kierunku katalizowania epoksydacji olefin w porównaniu z odpowiadającymi im warstwowymi tlenkami manganu bez osadzonych nanocząstek Ag lub Au [19].

## Aktywacja tlenu na metalach przejściowych

Shaofei Song wraz z zespołem badał reakcję utleniania CO na katalizatorze Platynowym w niskiej temperaturze. Silna chemisorpcja CO na Pt hamowała aktywację tlenu w eksperymentalnych warunkach temperatury. W celu poprawienia aktywacji tlenu, a przy tym aktywności,

zmodyfikowano katalizator Pt tlenkami metali przejściowych  $\text{MO}_x$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Wyniki badań wskazują, że katalizatory modyfikowane tlenkami żelaza i kobaltu są świetnymi aktywatorami tlenu przy czym pozwalają na całkowite utlenienie CO w temperaturze otoczenia. Katalizator z tlenkiem żelaza jednak w obecności wody ulega dezaktywacji w gazie zasilającym. Tlenki kobaltu oraz niklu osadzone na platynie pozostają natomiast stabilne nawet w obecności wody [20]. Aktywację tlenu na katalizatorach domieszkowanych metalami przejściowymi badał również Zhao. Badania dotyczyły zastosowania katalizatora  $\text{CeO}_2$  domieszkowanego metalicznym żelazem, kobaltem oraz niklem w reakcji hydrolizy siarczku karbonylu. Wprowadzenie metali przejściowych do katalizatora znacząco zwiększyło aktywność katalityczną oraz przyspieszyło wytwarzanie reaktywnych form tlenu w badanej reakcji. Katalizator domieszkowany kobaltem najbardziej obniżał energię aktywacji, natomiast żelazem – najsłabiej [21]. Zhang badał monolityczną piankę  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  w procesie utleniania NO i  $\text{NO}_2$ . Stwierdził, że atomy wodoru katalizatora mogą znacząco promować aktywację tlenową, zwiększając aktywność katalizatora. Ponadto wprowadzenie piany Ni przyspieszyło wydzielanie się zanieczyszczeń gazowych, transfer i separację nośników ładunku ze względu na dużą porowatość struktury i wysokiej przewodność oraz jej monolityczne właściwości uprościły operacje recyklingu. W konsekwencji otrzymana pianka  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni}$  osiągnęła doskonale utlenianie NO i nie wykryto toksycznego  $\text{NO}_2$  w świetle widzialnym ( $\lambda > 420$  nm), co wskazuje jego wysoce obiecujący potencjał w zakresie remediacji środowiska [22]. Zaangażowanie dużych ilości aktywnych form tlenu jest szczególnie ważne w procesie utleniania benzenu, ponieważ całkowita mineralizacja jednej cząsteczki benzenu wymaga piętnastu atomów tlenu. Stąd zastosowanie hollandytowego tlenku manganu (HMO) z osadzonymi pojedynczymi atomami srebra jako katalizatora w powyższym procesie badał zespół Chena.  $\text{Ag}_1/\text{HMO}$  wykazywał wysoką aktywność katalityczną, a całkowite utlenienie benzenu osiągnięto w  $220^\circ\text{C}$ . Wykazano, że nanocząstki HMO sprzyjają wytwarzaniu dużej ilości aktywnego tlenu powierzchniowego po obciążeniu atomowym Ag, a przesunięte w górę orbitale 4d atomów Ag ułatwiały aktywację gazowego tlenu [23]. Eisenberg, Slot i Rothenberg zbadali strukturę i aktywność katalityczną dziesięciu materiałów węglowych, współdomieszkowanych azotem i 10 różnymi pierwiastkami z grupy metali przejściowych (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb). Etap aktywacji  $\text{O}_2$  symulowano przez elektrochemiczną redukcję tlenu w NaOH. Kolejność aktywności badanych katalizatorów była następująca:



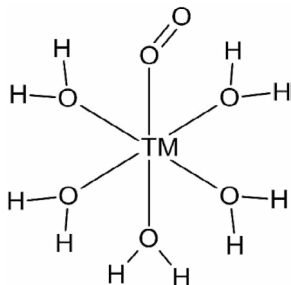
Badane materiały okazały się być obiecującymi katalizatorami do heterogenicznego utleniania tlenem cząsteczkowym ze względu na dobre wyniki aktywacji tlenu [24]. Cramer prowadziła badania wpływu dodatku CuO do katalizatora Ag na wydajność epoksydowania etylenu. Wyniki badań DFT wskazały, że pojedyncze atomy Cu na powierzchni Ag znacznie obniżają barierę aktywacji O<sub>2</sub>. Ponadto badania zespołu Laury Cramer ujawniły, że dodatek Cu do Ag sprzyja epoksydowaniu etylenu, ale jego sposób działania jest niejasny [25]. Alachlor jest jednym z najpowszechniejszych herbicydów bardzo dobrze rozpuszczalnych w wodzie. Dodatkowo jest czynnikiem rakotwórczym i może powodować szkodliwe skutki dla ludzi. Stąd zespół Liu opracowywał katalizator skuteczny w katalizie rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> używanego w procesie degradacji alachloru. Zsyntetyzowany hydrotermalnie FeS<sub>2</sub> był wysoce skuteczny w katalizie rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w celu degradacji alachloru. Wzmocnienie utleniania alachloru przypisano aktywacji tlenu cząsteczkowego indukowanej przez jego bardziej związane z powierzchnią jony żelaza [26].

## Materiały i metody

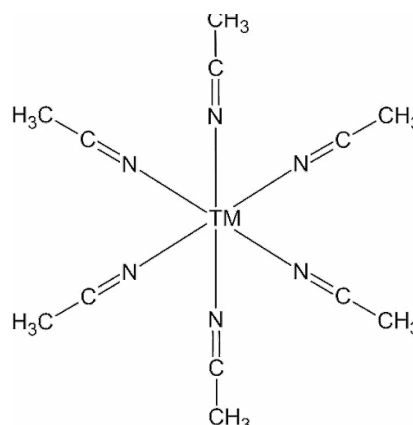
### Model

Przedmiot badań stanowiły sześciokoordynacyjne związki metali przejściowych (TM – ang. *transition metal*) o wzorach ogólnych:

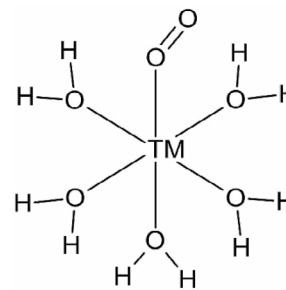
- [TM(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup> (rysunek 1) i [TM(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup> (rysunek 2) – układy solwatowane;
- [TM(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> oraz [TM(CH<sub>3</sub>CN)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> – układy z zaadsorbowaną cząsteczką tlenu przedstawione kolejno na rysunkach 3 i 4, gdzie: TM = Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> oraz Cr<sup>3+</sup>; n = 2, 3.



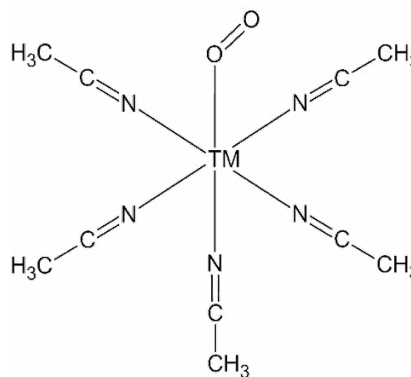
Rysunek 1. Struktura kompleksu [TM(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup>



Rysunek 2. Struktura kompleksu [TM(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup>



Rysunek 3. Struktura kompleksu [TM(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>



Rysunek 4. Struktura kompleksu [TM(CH<sub>3</sub>CN)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>

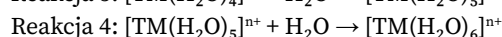
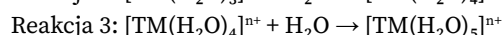
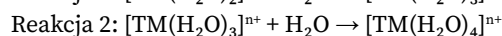
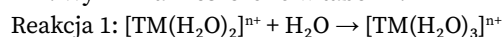
## Metoda

Obliczenia przeprowadzono za pomocą pakietu obliczeniowego TURBOMOLE v.7.1 [27], przy użyciu metody DFT. W symulacjach użyto funkcjonału meta-GGA opracowanego przez Pardew Burke Ernzerhoh (PBE) [28], którego część wymienna składa się z funkcjonałów  $X_\alpha$  [29] i PBE(X), a część korelacyjna z PW91C [30] i PBE(C). Dla wszystkich atomów użyto bazy def-TZVP [31] zawierającej funkcje rozmyte (ang. *diffuse functions*) rekomendowane do wyznaczania indeksów miękkości i twardości kwasów i zasad Lewisa [32–34]. Charakterystykę centrów aktywnych przeprowadzono według schematu Natural Population Analysis (NPA) należącego do metody Natural Bond Analysis (NBO) opracowanej przez Reed'a i Weinstocka [35], która nie wykazuje istotnej zależności od wyboru funkcji bazy [36] oraz pozwala na obliczenia zarówno dla układów otwartopowłokowych, jak i zamkniętopowłokowych. Analizę rzędów wiązań dokonano w oparciu o metodę zaproponowaną przez Mayera [37], z uwagi na występowanie w obliczeniach układów otwartopowłokowych. Wpływ rozpuszczalnika uwzględniono, stosując zaproponowany przez Klamta algorytm COSMO (COnductor-like Screening MOdel), w którym rozpuszczalnik jest traktowany jako ośrodek ciągły (polaryzowalne kontinuum) [38]. W tym schemacie rozpuszczalnik jest charakteryzowany jedynie przez wartość stałej dielektrycznej substancji, w której dany związek ma być rozpuszczony. Dla wody i acetonitrylu wynosi ona kolejno: 80,0 i 38,8. W badaniach zastosowano model klastrowy, który opiera się na założeniu, że oddziaływania między cząsteczką a centrum aktywnym są oddziaływaniami lokalnymi [68–70]. Analizę termochemiczną przeprowadzono w zaimplementowany w pakiecie obliczeniowym TURBOMOLE moduł Freeh.

## Wyniki i dyskusja

### Wyznaczanie liczby koordynacyjnej

Początkowy etap obliczeń obejmował wyznaczenie liczby koordynacyjnej solwatowanych kompleksów wodnych oraz acetonitrylowych. W tym celu obliczono wartości  $\Delta G$ , w funkcji metalu przejściowego, dla reakcji 1–4. Wyniki zamieszczono w tabeli 1.



**Tabela 1.** Wartości entalpii swobodnej  $\Delta G$  [kJ/mol] ( $T = 298,15$  K,  $p = 0,10$  MPa) dla reakcji przyłączania kolejnych cząsteczek rozpuszczalnika do badanych TM

	Reakcja 1	Reakcja 2	Reakcja 3	Reakcja 4
Fe <sup>2+</sup>	-165,45	-129,73	-59,85	-40,85
Mn <sup>2+</sup>	-171,26	-111,94	-58,39	-58,90
Co <sup>2+</sup>	-188,81	-119,40	-61,45	-46,96
Ni <sup>2+</sup>	-182,08	-130,21	-80,04	-61,20
Cu <sup>2+</sup>	-176,77	-115,74	-48,48	-32,26
Zn <sup>2+</sup>	186,40	-117,35	-55,61	-43,67
Cr <sup>3+</sup>	-177,35	-120,87	-58,94	-42,65

Poszczególne wartości  $\Delta G$  dla konkretnych reakcji jednoznacznie wskazują, że we wszystkich analizowanych kompleksach liczba koordynacyjna wynosi 6.

**Tabela 2.** Multipletowość stanu podstawowego badanych cząsteczek; multipletowość tlenu molekularnego – tryplet

Typ kompleksu	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
[TM(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>n+</sup>	kwintet	sekszet	kwartet	tryplet	dublet	singlet	kwartet
[TM(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> -O <sub>2</sub> ] <sup>n+</sup>	tryplet	kwartet	dublet	singlet	kwartet	tryplet	dublet
[TM(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ] <sup>n+</sup>	tryplet	sekszet	dublet	tryplet	dublet	singlet	kwartet
[TM(CH <sub>3</sub> CN) <sub>5</sub> -O <sub>2</sub> ] <sup>n+</sup>	singlet	kwartet	dublet	singlet	kwartet	tryplet	dublet



Wartości dla reakcji przyłączenia siódmej cząsteczki H<sub>2</sub>O są w każdym przypadku dodatnie, stąd nie zdecydowano się na ich pokazanie.

## Multipletowość stanu podstawowego

Drugi etap obliczeń obejmował wyznaczenie multipletowości stanu podstawowego badanych kompleksów o wzorach ogólnych: [TM(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup>, [TM(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup>, [TM(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> oraz [TM(CH<sub>3</sub>CN)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> oraz cząsteczki tlenu molekularnego.

W tabeli 2 skompletowano i przedstawiono wyniki obliczeń multipletowości stanu podstawowego wszystkich badanych kompleksów. Wyniki przedstawione w tabeli 2 wskazują na:

- zbliżoną multipletowość stanu podstawowego w zależności od użytego rozpuszczalnika (H<sub>2</sub>O lub CH<sub>3</sub>CN);
- jednakową zmianę multipletowości konkretnych kompleksów metali przejściowych po adsorpcji cząsteczki O<sub>2</sub>;
- prawdopodobną fizysoorpcję cząsteczki tlenu na centrach metalicznych dla Cu<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup>.

## Charakterystyka centrów aktywnych

Charakterystykę struktury elektronowej kompleksów wodnych i acetonitrylowych metali przejściowych rozpoczęto od analizy ładunków centrów aktywnych przed i po adsorpcji cząsteczki tlenu. Wyniki obliczeń ładunków, NPA, zestawiono i przedstawiono w tabelach 3 i 4, kolejno dla układów solwatowanych H<sub>2</sub>O i CH<sub>3</sub>CN.

**Tabela 3.** Ładunek atomu centralnego przed i po adsorpcji tlenu molekularnego w cząsteczkach [TM(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup> i [TM(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>

Typ kompleksu	[TM(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>n+</sup>	[TM(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> -O <sub>2</sub> ] <sup>n+</sup>
Fw <sup>2+</sup>	1,54	1,48
Mn <sup>2+</sup>	1,61	1,59
Co <sup>2+</sup>	1,51	1,45
Ni <sup>2+</sup>	1,48	1,41
Cu <sup>2+</sup>	1,44	1,41
Zn <sup>2+</sup>	1,74	1,72
Cr <sup>3+</sup>	1,26	1,12

Na wszystkich centrach aktywnych w kompleksach wodnych stwierdzono wartość ładunku większą od zera. Dodatni ładunek na centrum metalicznym sugeruje elektrofilowy charakter centrum. Wartość ładunku zmienia się w przedziale od 1,26 do 1,74 kolejno dla Cr<sup>3+</sup> i Zn<sup>2+</sup>. Adsorpcja cząsteczki tlenu na centrum metalicznym w większości przypadków powoduje jedynie kosmetyczne zmiany jego ładunku. Jedynym układem, w którym adsorpcja tlenu wprowadza istotne zmiany ładunku jest kompleks modyfikowany kationami Cr<sup>3+</sup>.

**Tabela 4.** Ładunek atomu centralnego przed i po adsorpcji O<sub>2</sub> w cząsteczkach [TM(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup> i [TM(CH<sub>3</sub>CN)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>

Typ kompleksu	[TM(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ] <sup>n+</sup>	[TM(CH <sub>3</sub> CN) <sub>5</sub> -O <sub>2</sub> ] <sup>n+</sup>
Fw <sup>2+</sup>	1,54	1,48
Mn <sup>2+</sup>	1,61	1,59
Co <sup>2+</sup>	1,51	1,45
Ni <sup>2+</sup>	1,48	1,41
Cu <sup>2+</sup>	1,44	1,41
Zn <sup>2+</sup>	1,74	1,72
Cr <sup>3+</sup>	1,26	1,12

Wszystkie centra aktywne w kompleksach acetonitrylowych posiadają ładunki dodatnie, przez które centrum aktywne ma charakter elektrofilowy. Wartości ładunków zmieniają się od 0,44 dla Fe<sup>2+</sup> do 1,66 dla Zn<sup>2+</sup>. W wyniku adsorpcji tlenu istotne zmiany ładunków występują jedynie w kompleksie [Mn(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, gdzie na metalicznym centrum aktywnym następuje redukcja ładunku z 1,53 do 0,79. W pozostałych związkach adsorpcja cząsteczki tlenu powoduje jedynie kosmetyczne zmiany ładunku analizowanego centrum oraz związanych z nim atomów azotu.

Powyższe komentarze sugerują, że niezależnie od rodzaju użytego rozpuszczalnika, adsorpcja tlenu nie ma istotnego wpływu na ładunek metalicznego centrum aktywnego.

## Energetyka orbitali granicznych

Wartości energii orbitali granicznych (HOMO, LUMO) oraz rozmiar przerwy energetycznej (GAP) dla wszystkich analizowanych akwakompleksów zebrano i przedstawiono w tabeli 5.

**Tabela 5.** Energia orbitali granicznych [eV] oraz rozmiar przerwy energetycznej (gap) [eV] w cząsteczkach  $[TM(H_2O)_6]^{n+}$

Orbital	HOMO	LUMO	Gap
Fe <sup>2+</sup>	-4,38	-4,04	3,24
Mn <sup>2+</sup>	-5,91	-2,66	0,34
Co <sup>2+</sup>	-5,70	-4,84	0,86
Ni <sup>2+</sup>	-6,64	-4,64	2,00
Cu <sup>2+</sup>	-6,83	-6,38	0,45
Zn <sup>2+</sup>	-8,26	-1,63	6,63
Cr <sup>3+</sup>	-8,08	-5,69	2,39

Dane zawarte w tabeli 5 wskazują, że zarówno energia orbitali granicznych jak i rozmiar przerwy energetycznej jest funkcją użytego metalu przejściowego. Wartości energii orbitali HOMO i LUMO zmieniają się w szerokich zakresach w zależności od użytego metalu przejściowego od -8,26 eV (Zn<sup>2+</sup>) do -4,38 eV (Fe<sup>2+</sup>) i od -6,38 eV (Cu<sup>2+</sup>) do -1,63 eV (Zn<sup>2+</sup>), kolejno dla orbitali HOMO i LUMO. Rozmiar przerwy energetycznej zmienia się od 0,34 eV ( $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ) do 6,63 eV ( $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ ). Na podstawie powyższej analizy stwierdzono, że układy z Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> oraz Co<sup>2+</sup> powinny charakteryzować się najlepszymi właściwościami redokсовymi (najmniejsze wartości rozmiaru przerwy energetycznej). Z drugiej strony akwakompleks cynkowy powinien posiadać najgorsze właściwości utleniająco-redukujące - wysoka wartość rozmiaru przerwy energetycznej.

W tabeli 6 zebrano i przedstawiono wyniki obliczeń energetyki orbitali granicznych wraz z rozmiarem przerwy energetycznej dla wszystkich analizowanych kompleksów z acetonitrylem.

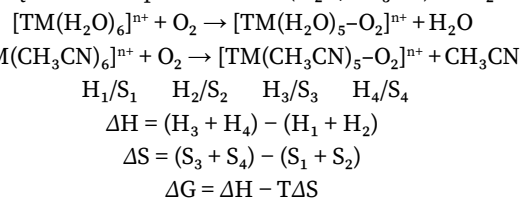
**Tabela 6.** Energia orbitali granicznych [eV] oraz rozmiar przerwy energetycznej (gap) [eV] w cząsteczkach  $[TM(CH_3CN)_6]^{n+}$

Orbital	HOMO	LUMO	Gap
Fe <sup>2+</sup>	-5,90	-3,16	2,43
Mn <sup>2+</sup>	-5,86	-3,42	2,74
Co <sup>2+</sup>	-5,90	-3,40	2,50
Ni <sup>2+</sup>	-7,05	-4,59	2,47
Cu <sup>2+</sup>	-7,06	-6,27	0,79
Zn <sup>2+</sup>	-13,94	-6,68	7,26
Cr <sup>3+</sup>	-8,13	-5,60	2,53

Porównanie wartości zawartych w tabeli 6 wskazuje, że podobnie jak w kompleksach wodnych, energia orbitali granicznych, a tym samym rozmiar przerwy energetycznej, jest funkcją użytego metalu przejściowego. Wartości energii orbitali HOMO i LUMO zmieniają się w szerokich zakresach, w zależności od użytego metalu przejściowego, od -13,94 eV (Zn<sup>2+</sup>) do -5,90 eV (Co<sup>2+</sup>) i od -6,68 eV (Zn<sup>2+</sup>) do -3,16 eV (Fe<sup>2+</sup>). Najwyższa wartość przerwy energetycznej (7,26) występuje w kompleksie  $[Zn(CH_3CN)_6]^{2+}$ , a najniższa (0,79) - w cząsteczce  $[Cu(CH_3CN)_6]^{2+}$ . Najlepszymi właściwościami redokсовymi powinny charakteryzować się kompleksy o najmniejszym rozmiarze przerwy energetycznej, czyli cząsteczka o TM = Cu<sup>2+</sup>, podczas gdy o największym rozmiarze GAP najgorszymi - kompleks z Zn<sup>2+</sup>. Zarówno dla kompleksów wodnych, jak i acetonitrylowych najsłabszymi właściwościami redokсовymi charakteryzują się związki o TM = Zn<sup>2+</sup>. Odwrotnie zaś, dla obydwu rodzajów kompleksów, kation Cu<sup>2+</sup> odznacza się bardzo dobrymi właściwościami redokсовymi.

## Adsorpcja cząsteczki tlenu

Aby oszacować czy adsorpcja cząsteczki tlenu na atomach centralnych kompleksów  $[TM(H_2O)_6]^{n+}$  i  $[TM(CH_3CN)_6]^{n+}$  będzie zachodziła w sposób samorzutny czy wymuszony obliczono wartości  $\Delta G$  (T = 298,15 K, p = 0,1 MPa) dla następujących reakcji wymiany liganda: cząsteczka rozpuszczalnika (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN) na O<sub>2</sub>:



**Tabela 7.** Wartości termodynamiczne dla adsorpcji cząsteczki tlenu na kompleksach  $[TM(H_2O)_6]^{n+}$ , T = 298 K, p = 0,1 MPa

	$\Delta G$ [kJ/mol]
Fe <sup>2+</sup>	-16,91
Mn <sup>2+</sup>	-17,21
Co <sup>2+</sup>	-16,20
Ni <sup>2+</sup>	-9,84
Cu <sup>2+</sup>	-4,67
Zn <sup>2+</sup>	-4,34
Cr <sup>3+</sup>	-10,02

Analiza wartości  $\Delta G$  dla reakcji przyłączenia cząsteczki tlenu molekularnego (zastąpienie  $H_2O$  przez  $O_2$ ) do wodnych kompleksów metali przejściowych wykazała, że we wszystkich analizowanych układach zachodzi ona samorzutnie. Dodatkowo można je podzielić na trzy grupy, w zależności od zmiany entalpii swobodnej: 1)  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  i  $Co^{2+}$  ( $\Delta G$  ok.  $-17$  kJ/mol); 2)  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ( $\Delta G$  ok.  $-10$  kJ/mol); 3)  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ( $\Delta G$  ok.  $-5$  kJ/mol).

Przeprowadzona analiza wskazuje, że cząsteczka tlenu w każdym przypadku będzie samorzutnie ulegała adsorpcji na centrum metalicznym, wypierając tym samym jedną cząsteczkę wody. Można w tym miejscu postawić bardzo ostrożną tezę, wymagającą zdecydowanie większej ilości badań głównie eksperymentalnych, że wymiana liganda  $H_2O$  na  $O_2$  może stanowić pierwszy krok przy reakcjach utleniania węglowodorów za pomocą wodnych kompleksów metali przejściowych przy wykorzystaniu tlenu molekularnego.

**Tabela 8.** Wartości termodynamiczne dla adsorpcji cząsteczki tlenu na kompleksach  $[TM(CH_3CN)_6]^{n+}$ ,  $T = 298$  K,  $p = 0,1$  MPa

	$\Delta G$ [kJ/mol]
$Fe^{2+}$	-21,36
$Mn^{2+}$	-22,71
$Co^{2+}$	-22,19
$Ni^{2+}$	-15,34
$Cu^{2+}$	-9,83
$Zn^{2+}$	-10,45
$Cr^{3+}$	-14,77

Analiza wartości  $\Delta G$  dla reakcji przyłączenia cząsteczki tlenu molekularnego (zastąpienie  $CH_3CN$  za pomocą  $O_2$ ) do acetonitrylowych kompleksów metali przejściowych wykazała, że we wszystkich analizowanych układach zachodzi ona samorzutnie. Podobnie jak dla kompleksów wodnych, można je podzielić na trzy grupy w zależności od zmiany entalpii swobodnej: 1)  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  i  $Co^{2+}$  ( $\Delta G$  ok.  $-22$  kJ/mol); 2)  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ( $\Delta G$  ok.  $-15$  kJ/mol); 3)  $Cu^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  ( $\Delta G$  ok.  $-10$  kJ/mol). Porównując wyniki dla kompleksów wodnych i acetonitrylowych stwierdzono, że wymiana ligandów może zachodzić zdecydowanie łatwiej z użyciem  $CH_3CN$  niż  $H_2O$  jako rozpuszczalnika. Stąd też na przykład używanie  $CH_3CN$  jako rozpuszczalnika w reakcjach utleniania może okazać się bardziej uprzywilejowane. Oczywiście, tak jak dla  $H_2O$  tak i w tym przypadku wymaga

to prowadzenia badań doświadczalnych potwierdzających lub negujących zaproponowaną tezę.

## Aktywacja cząsteczki na centrum metalicznym

Aktywację cząsteczki tlenu (rozumianą jak osłabienie wiązania O–O i zmianę rozkładu gęstości elektronowej w obrębie tej cząsteczki) przeprowadzono w oparciu o analizę wibracyjną. Wartości częstotliwości drgania O–O izolowanej molekuly (kolumna pierwsza) i po adsorpcji cząsteczki tlenu molekularnego w zależności od użytego metalu przejściowego na centrum metalicznym przedstawiono w tabeli 9.

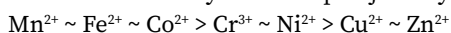
**Tabela 9.** Drgania rozciągające wiązania O–O w kompleksach wodnych  $[TM(H_2O)_5-O_2]^{n+}$

Typ kompleksu	$\nu$ [ $cm^{-1}$ ]
$O_2$	1537
$Fe^{2+}$	1402
$Mn^{2+}$	1400
$Co^{2+}$	1404
$Ni^{2+}$	1521
$Cu^{2+}$	1533
$Zn^{2+}$	1531
$Cr^{3+}$	1511

Wartości przedstawione w tabeli 9 jednoznacznie wskazują na wpływ typu centrum metalicznego na częstotliwość drgań (siłę/moc) wiązania O–O w cząsteczce tlenu po adsorpcji na centrum metalicznym. Wartość częstotliwości ww. drgania zmienia się od  $1400$   $cm^{-1}$  ( $Mn^{2+}$ ) do  $1533$   $cm^{-1}$  ( $Cu^{2+}$ ). W danych przedstawionych w tabeli 9 można wyróżnić, identycznie jak dla  $\Delta G$  reakcji wymiany ligandów, trzy grupy układów. Do pierwszej należą kationy metali przejściowych, dla których zaobserwowano zauważalne różnice w wartości częstotliwości drgania O–O, tj.  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , do drugiej:  $Ni^{2+}$  i  $Cr^{3+}$ , a do trzeciej  $Cu^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  – bez znaczących zmian w sile wiązania pomiędzy atomami tlenu w jego cząsteczce. Przeprowadzona analiza wskazuje, że najsilniejszą aktywację cząsteczki tlenu obserwuje się dla układów zawierających kationy  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  i  $Co^{2+}$ , następnie  $Cr^{3+}$  i  $Ni^{2+}$  a znikomą, jeżeli w ogóle można



tu powiedzieć o aktywacji, , dla  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Powyższe zależności pokrywają się z wynikami analizy dla  $\Delta G$  reakcji wymiany liganda  $\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{O}_2$ . Na podstawie analizy wibracyjnej zaproponowano następujący szereg zdolności aktywacyjnych cząsteczki tlenu na wodnych kompleksach analizowanych metali przejściowych:



Podobnie jak dla wyników otrzymanych we wcześniejszym paragrafie, tak i dla analizy wibracyjnej należałoby przeprowadzić badania eksperymentalne widm IR analizowanych akwakompleksów i tym samym sprawdzić czy zaproponowany szereg sprawdza się w warunkach doświadczalnych.

Wartości częstotliwości drgania O–O izolowanej molekuly (kolumna pierwsza) i po adsorpcji cząsteczki tlenu molekularnego w zależności od użytego metalu przejściowego dla kompleksów z acetonitrylem na centrum metalicznym przedstawiono w tabeli 10.

**Tabela 10.** Drgania rozciągające wiązania O–O w cząsteczkach  $[\text{TM}(\text{CH}_3\text{CN})_5\text{-O}_2]^{n+}$

Typ kompleksu	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{O}_2$	1537
$\text{Fe}^{2+}$	1407
$\text{Mn}^{2+}$	1402
$\text{Co}^{2+}$	1410
$\text{Ni}^{2+}$	1451
$\text{Cu}^{2+}$	1532
$\text{Zn}^{2+}$	1534
$\text{Cr}^{3+}$	1466

Wartości drgań zebrane w tabeli 10 jednoznacznie wskazują na wpływ typu centrum metalicznego na częstotliwość drgań (siłę/moc) wiązania O–O w cząsteczce tlenu po adsorpcji na centrum metalicznym. Wartość częstotliwości ww. drgania zmienia się od  $1402 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) do  $1534 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ). Podobnie jak dla układów wodnych, można tutaj wyróżnić trzy, identyczne jak wcześniej, grupy układów. Podobnie jak wcześniej wyniki analizy wibracyjnej pokrywają się z wynikami  $\Delta G$  dla reakcji wymiany liganda  $\text{CH}_3\text{CN}$  na  $\text{O}_2$ . Porównanie wyników analizy wibracyjnej dla kompleksów wodnych i acetonitrylowych wydaje się w tym przypadku nieuzasadnione. Zmiany w częstotliwościach drgań wiązania O–O w oby typach kompleksów są bardzo małe, mieszczące się w błędzie metody DFT przy

użyciu konkretnego funkcjonału i bazy, stąd nie zdecydowano się na taki zabieg.

## Podsumowanie

Podsumowując, należy stwierdzić, że zarówno dla kompleksów wodnych, jak i acetonitrylowych:

1. Ładunki na metalicznym centrum aktywnym wykazują charakter elektrofilowy i zmieniają się tylko kosmetycznie po adsorpcji tlenu molekularnego.
2. Ładunki na metalicznym centrum aktywnym wykazują niewielką zależność w funkcji użytego rozpuszczalnika.
3. Energetyka orbitali granicznych, jak i rozmiar przerwy energetycznej są głównie funkcją występującego w kompleksach metalu przejściowego, mniej użytego rozpuszczalnika.
4. Następuje samorzutna wymiana jednej cząsteczki rozpuszczalnika na  $\text{O}_2$ , liczba koordynacyjna wszystkich kompleksów (zarówno wodnych, jak i acetonitrylowych) wynosi 6.
5. We wszystkich analizowanych układach za wyjątkiem  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  możemy mówić o mniejszej lub większej aktywacji zaadsorbowanej cząsteczki tlenu molekularnego, co przejawia się w analizie takich parametrów jak rząd, długość i częstotliwość drgań wiązania tlen – tlen w cząsteczce  $\text{O}_2$  w porównaniu do wymienionych wcześniej wartości molekuly izolowanej (niewchodzącej w oddziaływanie z badanymi kompleksami).

## Podziękowania

Praca została wykonana z wykorzystaniem Infrastruktury PL-Grid.

## Bibliografia

- [1] Radoń M, Drabik G. Spin states and other ligand-field states of aqua complexes revisited with multireference Ab initio calculations including solvation effects. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2018;14(8):4010–4027. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00200>.
- [2] Yepes D, Seidel R, Winter B, Blumberger J, Jaque P. Photoemission spectra and density functional theory calculations of 3d transition metal-aqua complexes (Ti-Cu) in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014;118(24):6850–6863. <https://doi.org/10.1021/jp5012389>.
- [3] Yang Y, Ratner MA, Schatz GC. Multireference Ab initio study of ligand field D-d transitions in octahedral

- transition-metal oxide clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(50):29196–29208. <https://doi.org/10.1021/jp5052672>.
- [4] Rotzinger FP. Performance of molecular orbital methods and density functional theory in the computation of geometries and energies of metal aqua ions. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(4):1510–1527. <https://doi.org/10.1021/jp045407v>.
- [5] Rotzinger FP. Structure of the transition states and intermediates formed in the water-exchange of metal hexaaqua ions of the first transition series. *Journal of the American Chemical Society*. 1996;118(28):6760–6766. <https://doi.org/10.1021/ja960184a>.
- [6] Ludwig T, Singh AR, Nørskov JK. Acetonitrile transition metal interfaces from first principles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2020;11(22):9802–9811. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c02692>.
- [7] Kang Y, Murray CB. Synthesis and electrocatalytic properties of cubic Mn-Pt nanocrystals (nanocubes). *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132(22):7568–7569. <https://doi.org/10.1021/ja100705j>.
- [8] Yang H, Zhang J, Sun K, Zou S, Fang J. Enhancing by weakening: Electrooxidation of methanol on Pt<sub>3</sub>Co and Pt nanocubes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2010;49(38):6848–6851. <https://doi.org/10.1002/anie.201002888>.
- [9] Xu D, Liu Z, Yang H, Liu Q, Zhang J, Fang J, Zou S, Sun K. Solution-based evolution and enhanced methanol oxidation activity of monodisperse platinum-copper nanocubes. *Angewandte Chemie [International Edition]*. 2009;48(23):4217–4221. <https://doi.org/10.1002/anie.200900293>.
- [10] Kang Y, Pyo JB, Ye X, Gordon TR, Murray CB. Synthesis, Shape control, and methanol electro-oxidation properties of Pt-Zn alloy and Pt<sub>3</sub>Zn intermetallic nanocrystals. *ACS Nano*. 2012;6(6):5642–5647. <https://doi.org/10.1021/nn301583g>.
- [11] Baek J, Yun HJ, Yun D, Choi Y, Yi J. Preparation of highly dispersed chromium oxide catalysts supported on mesoporous silica for the oxidative dehydrogenation of propane using CO<sub>2</sub>: Insight into the nature of catalytically active chromium sites. *ACS Catalysis*. 2012;2(9):1893–1903. <https://doi.org/10.1021/cs300198u>.
- [12] Li J, Shi Y, Xu L, Lu G. Selective oxidation of cyclohexane over transition-metal-incorporated hms in a solvent-free system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010;49(11):5392–5399. <https://doi.org/10.1021/ie100092x>.
- [13] Rajabi F, Pineda A, Naserian S, Balu AM, Luque R, Romero AA. Aqueous oxidation of alcohols catalysed by recoverable iron oxide nanoparticles supported on aluminosilicates. *Green Chemistry*. 2013;15(5):1232–1237. <https://doi.org/10.1039/c3gc40110c>.
- [14] Pathan S, Patel A. Transition-metal-substituted phosphomolybdates: Catalytic and kinetic study for liquid-phase oxidation of styrene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013;52(34):11913–11919. <https://doi.org/10.1021/ie400797u>.
- [15] Banerjee D, Jagadeesh RV, Junge K, Pohl MM, Radnik J, Brückner A, Beller M. Convenient and mild epoxidation of alkenes using heterogeneous cobalt oxide catalysts. *Angewandte Chemie [International Edition]*. 2014;53(17):4359–4363. <https://doi.org/10.1002/anie.201310420>.
- [16] Ashouri F, Zare M, Bagherzade M. Manganese and cobalt-terephthalate metal-organic frameworks as a precursor for synthesis of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Active catalysts for olefin heterogeneous oxidation. *Inorganic Chemistry Communications*. 2015;61:73–76. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.08.019>.
- [17] Qiu G, Dharmarathna S, Zhang Y, Opembe N, Huang H, Suib SL. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO nanomaterials and their catalytic and electrochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(1):468–477. <https://doi.org/10.1021/jp209911k>.
- [18] Najafpour MM, Rahimi F, Amini M, Nayeri S, Bagherzadeh M. A very simple method to synthesize nano-sized manganese oxide: An efficient catalyst for water oxidation and epoxidation of olefins. *Dalton Transactions*. 2012;41(36):11026–11031. <https://doi.org/10.1039/c2dt30553d>.
- [19] Najafpour MM, Amini M, Sedigh DJ, Rahimi F, Bagherzadeh M. Activated layered manganese oxides with deposited nano-sized gold or silver as an efficient catalyst for epoxidation of olefins. *RSC Advances*. 2013;3(46):24069–24074. <https://doi.org/10.1039/c3ra45004j>.
- [20] Song S, Wu Y, Ge S, Wang L, Wang Y, Guo Y, Zhan W, Guo Y. A Facile way to improve Pt atom efficiency for CO oxidation at low temperature: modification by transition metal oxides. *ACS Catalysis*. 2019;9(7):6177–6187. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01679>.
- [21] Zhao S, Kang D, Liu Y, Wen Y, Xie X, Yi H, Tang X. Spontaneous formation of asymmetric oxygen vacancies in transition-metal-doped CeO<sub>2</sub> nanorods with improved activity for carbonyl sulfide hydrolysis. *ACS Catalysis*. 2020;10(20):11739–11750. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02832>.
- [22] Zhang R, Ran T, Cao Y, Zhang Q, Dong F, Yang G, Zhou Y. Surface hydrogen atoms promote oxygen activation for solar light-driven NO oxidization over monolithic A-Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni foam. *Environmental Science & Technology*. 2020;54(24):16221–16230. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05635>.
- [23] Chen Y, Huang Z, Zhou M, Ma Z, Chen J, Tang X. Single silver adatoms on nanostructured manganese oxide surfaces: Boosting oxygen activation for benzene abatement. *Environmental Science & Technology*. 2017;51(4):2304–2311. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04340>.
- [24] Eisenberg D, Slot TK, Rothenberg G. Understanding oxygen activation on metal- and nitrogen-codoped carbon

- catalysts. *ACS Catalysis*. 2018;8(9):8618–8629. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01045>.
- [25] Cramer LA, Liu Y, Deshlahra P, Sykes ECH. Dynamic restructuring induced oxygen activation on AgCu near-surface alloys. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2020;11(15):5844–5848. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00887>.
- [26] Liu W, Wang Y, Ai Z, Zhang L. Hydrothermal synthesis of FeS<sub>2</sub> as a high-efficiency fenton reagent to degrade alachlor via superoxide-mediated Fe(II)/Fe(III) cycle. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(51):28534–28544. <https://doi.org/10.1021/acsmami.5b09919>.
- [27] Turbomole: Program package for electronic structure calculation. Version 7.1. Karlsruhe: Turbomole GmbH. <http://www.turbomole.com>.
- [28] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996;77(18):3865–3868. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [29] Slater JC. *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids: Quantum Theory of Molecular and Solids*. Vol. 4. New York: McGraw-Hill; 1974.
- [30] Perdew JP, Wang Y. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *Physical Review B. Condensed Matter* 1992;46(20):12947–12954. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.46.12947>.
- [31] Schaefer A, Horn H, Ahlrichs R. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *The Journal of Chemical Physics*. 1992;97:2571.
- [32] Schäfer A, Horn H, Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*. 1992;97(4):2571–2577. <https://doi.org/10.1063/1.463096>.
- [33] Pearson RG. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*. 1963;85(22):3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
- [34] Pearson RG. Hard and soft acids and bases, HSAB. Part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*. 1968;45(9):581–586. <https://doi.org/10.1021/ed045p581>.
- [35] Reed AE, Weinstock RB, Weinhold F. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*. 1985;83(2):735–746. <https://doi.org/10.1063/1.449486>.
- [36] Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester: Wiley; 2016.
- [37] Mayer I. Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory. *Chemical Physics Letters*. 1983;97(3):270–274. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)80005-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80005-0).
- [38] Klamt A, Schüürmann G. COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society: Perkin Transactions 2*. 1993;5:799–805. <https://doi.org/10.1039/P29930000799>.
- [39] Geneste G, Morillo J, Finocchi F. Adsorption and diffusion of Mg, O, and O<sub>2</sub> on the MgO(001) flat surface. *Journal of Chemical Physics*. 2005;122(17). <https://doi.org/10.1063/1.1886734>.
- [40] Freund HJ, Pacchioni G. Oxide Ultra-thin films on metals: New materials for the design of supported metal catalysts. *Chemical Society Reviews*. 2008;37(10):2224–2242. <https://doi.org/10.1039/b718768h>.
- [41] Ge Q, Kose R, King DA. Adsorption energetics and bonding from femtomole calorimetry and from first principles theory. *Advances in Catalysis*. 2000;45(M):207–259. [https://doi.org/10.1016/s0360-0564\(02\)45015-8](https://doi.org/10.1016/s0360-0564(02)45015-8).