

Zagyi Péter

Szokatlan ionvegyületek

A közép fokú (sőt még a felső fokú) kémiaoktatásban is alaptételnek számít a fémek pozitív oxidációs száma, kationképző hajlama. Ha egy ionvegyületben negatív töltésű fémion található, azt tehát joggal nevezhetjük szokatlannak.

Egy rövid 1943-as Nature-cikk [1] számol be arról, hogy a cézium és az arany „összeolvasztásával” sztöchiometrikus összetételű CsAu képződik, amely meglepő módon átlátszó kristályokat alkot. A vegyület tulajdonságainak alaposabb megismerése nyomán világossá vált, hogy lényegében sószerű vegyületről van szó, amelyben jelentős töltésszétválás figyelhető meg, gyakorlatilag Cs⁺ és Au⁻ ionok alkotják. Kristályszerkezete a cézium-jodidével megegyező. Ha jobban megvizsgáljuk az arany atomi tulajdonságait, már nem is lesz annyira meglepő az auridion létezése. Nézzük csak meg az arany és néhány nemfémes elem elektronegativitását és elektronaffinitását, kiegészítve egy alkálifém, a nátrium adataival. Szembetűnő, hogy az arany sokkal inkább hasonlít ebből a szempontból a nemfémekre [2].

	EN ¹	$E_{ea}^2/kJ \cdot mol^{-1}$
Au	2,4	-222,7
F	4,0	-328,2
Cl	3,0	-348,6
Br	2,8	-324,5
I	2,5	-295,2
S	2,5	-200,4
Na	0,9	-52,9

¹Pauling szerint

²Az $X(g) + e^- = X^-(g)$ folyamat moláris energiaváltozása [3]

Amíg a nemfémek esetén adódik szemléletes magyarázat az anionképzésre (a nemesgázszerkezet képében), addig az arany esetén legfeljebb a $6s^25d^{10}$ elektronkonfiguráció elérése tűnik fel (bár ennyi erővel a nátriumnál meg a $3s^2$ telített alhéjon akadhat meg a szemünk, és a végén még Na^- anionról kezdünk vizionálni...)

Az az igazság, hogy az egyébként is bonyolult kvantumkémiai számításokat még bonyolultabbá tevő relativisztikus hatások figyelembevételével az említett $6s^25d^{10}$ konfiguráció kiemelkedő stabilitását jósolja. [4] (Ennek egyik izgalmas következménye a fenti elektronszerkezettel rendelkező higanyatomok közti gyenge kötés, vagyis a higany meglepően alacsony olvadáspontja.)

Ezek szerint akár Pt^{2-} , esetleg Ir^{3-} ionok is létezhetnek? Valóban: a Cs_2Pt [5] és a $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ [6] vegyületeket sikerült előállítani (utóbbiban H^- hidridionok is vannak a rácsban), és sikerült is igazolni a csaknem teljes töltésszétválást, vagyis a platinidion kétszeres negatív töltését. A közelmúltban pedig nagy nyomáson szintetizálták a K_3Ir vegyületet, Ir^{3-} irididionokkal [7].

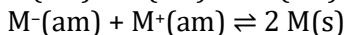
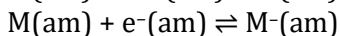
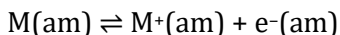
Alkálifém anionok

Néhány sorral korábban az Na^- nátridion elrettentő példaként szerepelt. Valóban, az Na^- jelölés feltűnése egy kémiadolgozatban általában komoly retorziókhöz szokott vezetni.

Hogy valami iskoláskori trauma vezette-e azokat a kutatókat, akik (csak azért is?) nátrium-nátridot állítottak elő Na^+ és Na^- ionok „felhasználásával”, arról nincsenek információk, mindenesetre a NaNa ionvegyület egész biztosan kiérdemli a szokatlan jelzõt, még ha helyesebb (és félelmetesebb) is $\text{Na}(\text{crypt})\text{Na}$ -ként jelölni.

Az út, amelynek végén a NaNa áll, a nátrium ammóniás oldatánál kezdődött. Régi megfigyelés (Davy révén, 1807-ben), hogy az alkálifémek élénk kék színnel remekül oldódnak folyékony ammóniában. Ezek az oldatok rendkívül érdekesnek bizonyultak. A mindegyikre jellemző kék szín (később műszeres mérésekkel azonosított abszorpciós sáv) valamilyen azonos részecske jelenlétére utal: hogy ez a fématomok által leadott és ammóniamolekulák által „közrefogott” elektron, igazán meglepő. Oldat, amelyben szolvatált elektronok találhatóak. Később, szintén spektroszkópiai úton más váratlan részecskéket is azonosítottak: negatív töltésű fémionokat.

Így az ammóniás alkálifémoldatokban ezekkel az egyensúlyokkal biztosan számolni kell:



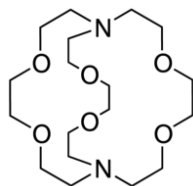
A fenti egyenletekben M a fématomot, az (am) pedig a kérdéses részecske ammóniamolekulák általi solvatációját jelenti. (A valóságban még ennél is összetettebbek ezek az oldatok, de számunkra most elegendő lesz e két egyensúllyal foglalkozni.)

Később más, az ammóniához hasonló oldószerekkel (pl. metilaminnal, etilaminnal, etilén-diaminnal, sőt oxigéntartalmú oldószerekkel) készült oldatokat is vizsgáltak. Kiderült, hogy a fenti egyensúlyok helyzete függ az oldószer minőségétől, és amíg ammóniában mindig viszonylag kicsi marad az anion koncentrációja, úgy pl. etilamin esetén a második egyensúly jobban eltolódik a felső nyíl irányába. Viszont etilaminban sokkal kisebb a nátrium oldhatósága, mint ammóniában. [8,9]

Ekkor kerül képbe a (crypt).

A kedves olvasó akkor jár el a leghelyesebben, ha most azonnal megkeresi Braun Tibor cikkét a Magyar Kémikusok Lapjában – szerencsére online is elérhető [10].

A korábban már használt (crypt) rövidítés a következő molekulára vonatkozott:



1. ábra. [2.2.2]kriptand

Ez egy viszonylag egyszerű képviselője annak a vegyületcsaládnak, amelyet felfedezője kriptandoknak nevezett el, utalva arra, hogy könnyen a kriptájává válhatnak gyanútlan ionoknak.

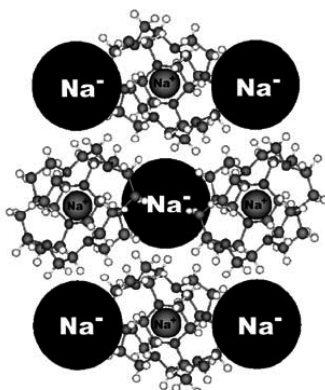


2. ábra. [2.2.2]kriptand egy elfogott ionnal

Ezek a komplexek a komplexképző kriptand alapos ölelésének köszönhetően meglehetősen stabilak még olyan ionokkal is, mint az alkálifémionok, amelyekről nem megszokott az erős kötődés. Ráadásul kémiailag meglehetősen „ellenállóak”, pl. nagyon erős redukálószerekkel szemben is. E tényeknek látni fogjuk a jelentőségét.

Térjünk vissza a nátriumra és az etilaminra. Az említett csekély oldhatóságon sokat javít a kriptand hozzáadása (több mint ezerszeresére növeli), mivel stabil komplexet képez a nátriumionnal (Na^+). (Vajon a nátridionnal miért nem?) [11, 12]

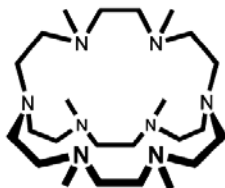
Ha ezt az oldatot, amely tehát jelentős koncentrációban tartalmaz $\text{Na}(\text{crypt})^+$ és Na^- ionokat, kb. $-15\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtik, érdekes anyag kristályosodik ki: $\text{Na}(\text{crypt})\text{Na}$. Nátrium-nátrid, ha eltekintünk a nátriumiont beburkoló kriptandtól. A vegyület aranyszínű csillogó kristályokat alkot, levegőre, nedvességre érzékeny, és már $0\text{ }^\circ\text{C}$ körül elbomlik nátriumra (normális, fémnátriumra) és a „szabad” kriptandra. [13]



3. ábra. A nátrium-nátrid egyszerűsített szerkezete [16]. Érdekes megfigyelni a Na^+ és a Na^- méretkülönbségét.

Számos hasonló ionvegyületet állítottak elő így alkálifémekkel, olyanokat is, amelyekben nem ugyanaz az elem szerepel kationként és anionként. Egyedül a lítium állt ellen az anionképzésnek. (Pontosabban oldatban kimutatható a jelenléte, de lítidiont tartalmazó kristály egyelőre ismeretlen.) [14]

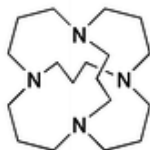
A kriptand módosításával később sikerült olyan vegyületeket $[K^+(aza222)Na^-]$, $[K^+(aza222)K^-]$ is szintetizálni, amely szobahőmérsékleten is stabilak. Ehhez a kriptand oxigénatomjait nitrogénatomokra cserélték, ezzel növelve a redukcióval szembeni stabilitását. [15]



4. ábra. Ún. azakriptand (aza222), amellyel lehetővé vált szobahőmérsékleten is stabil alkalidok előállítására

A negatív töltésű alkálifémiont tartalmazó vegyületek bizarr képviselője az inverz nátrium-hidrid. A „normális” nátrium-hidrid kationja Na^+ , anionja H^- . Az inverzé H^+ és Na^- . A nátridionon már nem lepődünk meg, de a H^+ mint kation... Ráadásul az alkalideket bázis (ammónia vagy amin) jelenlétében szintetizálták, ott a H^- -nak nem sok keresnivalója van.

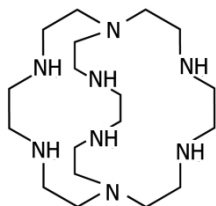
A kulcs egy olyan ketrec ($[3^6]$ adamanzán) használata volt, amelyben a proton a molekula belsejében oly mértékben stabilan kötött, hogy abból viszonylag erős bázisok sem tudják kirángatni. Mivel nem valamelyik nitrogénatomhoz kötődik, hanem a ketrec közepén található, jogosan tekinthetjük fogságba ejtett H^- -nak.



5. ábra. $[3^6]$ adamanzán, egyfajta azakriptand, amivel H^- -t lehet fogni

A bizarr műfaj igazi bajnoka azonban a banán (banana) lenne, de azt mindez ideig nem sikerült előállítani. Részsikert ugyan elérték, de a banán egyelőre csak álom.

Pedig a bárium-nátrid (BaNa_2 , vagyis BaNaNa) szintézisére komoly erőfeszítéseket tettek. Az említett részsikert az alábbi kriptanddal ($\text{H}_6\text{aza222}$) érték el úgy, hogy a kapott vegyület összetétele $\text{Ba}^{2+}(\text{H}_5\text{aza222}^-)\text{Na}^-$ lett, vagyis a kriptand egyik NH-csoportja deprotonálódott.



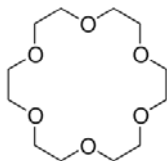
6. ábra. $\text{H}_6\text{aza}(222)$

Különösen érdekes, hogy ebben a vegyületben Na_2^{2-} ionpárokat azonosítottak. [16]

Szokatlannak neveztük az alkálifém anionokat tartalmazó ionvegyületeket. Milyen anion lehet még szokatlanabb a Na-nál? Egy olyan anion, ami nem is anion.

Emlékezzünk vissza, hogy az alkálifémek ammóniával és más hasonló oldószerekkel készült oldatai szolvatált elektront is tartalmaznak. Elképzelhető, hogy ha egy ilyen oldathoz komplexképző kriptandot adnak, olyan vegyület kristályosodjon ki, amelyben az anion szerepét maga az elektron tölti be. Úgy, mint a normális ionkristályokban, lokalizálva, a kristály geometriája által meghatározott pozíciókban. Ezeket a vegyületeket elektrideknek nevezik. [17]

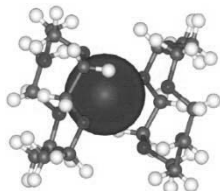
Ilyen elektrid a $\text{Cs}(18\text{C}6)_2\text{e}^-$, ahol a 18C6 rövidítés az alábbi molekulát jelöli:



7. ábra. 18C6 koronaéter

Az ilyen ligandumokat koronaéternek nevezik. A 18C6 rövidítés a gyűrű tagszámára és az oxigénatomok számára utal, a C pedig nem a szén vegyjele, hanem a crown rövidítése.

A képletből látható, hogy a céziumiont itt két koronaéter komplexálja, mondhatni szendvicset képezve:



8. ábra. $\text{Cs}(18\text{C}6)_2^+$ szendvicset [17]

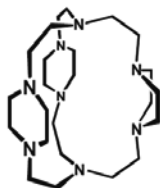
Többféle alkálifém-elektridet állítottak elő: a fémionok különbözősége mellett többféle „burkot” (koronaétert, kriptandot vagy azakriptandot) is kaphattak. [16, 18]

Ezekben az elektridekben egyébként meglehetősen különböző az elektronok elhelyezkedése. Egyesekben gyakorlatilag lokalizáltak tekinthetők, míg másokban számottevően mobilisak. A szerkezetvizsgálatok olyan eseteket is feltártak, ahol az elektronok párokat alkotnak, és ezek az elektronpárok foglalják el az anionhelyeket. [16, 17]

Érdekes, hogy olyan kristályokat, amelyekben az anionhelyek egy csekély részét elektronok foglalják el, már viszonylag régóta ismerünk. Az ilyen anyagok optikai, elektromos és mágneses tulajdonságai jelentősen eltérhetnek az eredeti, normális ionrácsától. Gyakran a szintelen kiindulási vegyület színes lesz, ha megjelennek az anionként funkcionáló elektronok. (Ez utóbbiakat ezért F-centrumnak nevezik, a német *Farbe* = szín szó után.) A hatás, ami ezt az átalakulást (vagyis az anion elektronvesztését és eltávozását) kiváltja, lehet egyszerű melegítés, de akár nagy energiájú ionizáló sugárzás is. A leghíresebb példa talán a lila színű fluorit ásvány, amely összetételét tekintve kalcium-fluorid (CaF_2). Ez a rács módosítása nélkül egy szintelen anyag, amely – az ásványvilágban talán szokatlan módon – nem valamilyen szennyezőnek köszönheti a színét, hanem néhány fluoridion hiányának, azaz a rácsban lévő F-centrumoknak.

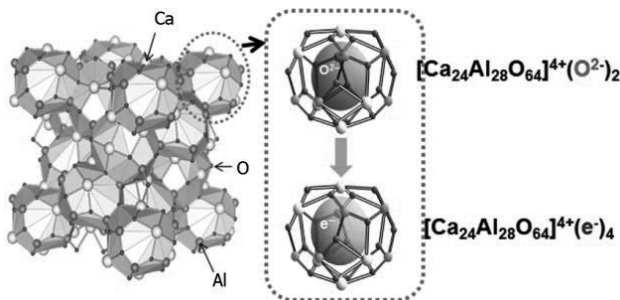
Az elektridek nagy többsége igen reakcióképes anyag, „szabad” elektronjaik révén erős redukálószer. Sokáig nem is ismertek olyan elektridet, amelyik termikusan is és kémiailag is stabil lenne, azaz szobahőmérsékleten és pl. levegő vagy vízgőz jelenlétében is eltartható.

A termikus stabilitást először egy azakriptanddal sikerült elérni. [19] Emlékezzünk vissza, az alkalidok esetén is növelte a kémiai „ellenállóképességet” az oxigénatomok nitrogénatomokra (különösen tercier nitrogénatomokra) cserélése. Az alkálifém elektridekhez azonban még az aza222-nál is hatékonyabban védő kriptand kellett. És még a neve is jobb: TriPip. (Nevét a három gyűrűs piperazin-részlet miatt kapta.)



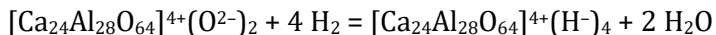
9. ábra. TriPip, egy dizájner kriptand [16]

Az első olyan elektrid, amely nem csak termikus, de számottevő kémiai stabilitást is mutatott, a viszonylag jól ismert $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ tapasztalati képletű anyagból született. [20] Nem melleleg, az elektrideknek egy teljesen más csoportjába tartozik. Ez a bonyolult szerkezetű összetett oxid (formálisan $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) már önmagában is érdekes, ugyanis a rácsában egymással is összekapcsolódó, Ca, Al és O atomokból álló „ketreceket” figyelhetünk meg, amelyek közül minden hatodiknak a belsejében található egy O^{2-} ion.



10. ábra. $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ és a $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ vázlatos szerkezete [20]

Ez a szerkezet már önmagában is szokatlannak mondható, hát még ha azt is hozzátesszük, hogy a „különálló” oxidionok eléggé szabadon mozoghatnak (mondhatni delokalizáltak). Ezt sikerült intuitív kémiai módszerrel úgy átalakítani, hogy az oxidionok helyére, minden harmadik kretreckébe egy elektron kerüljön. Hidrogénatmoszférában melegítve a vegyületet, az oxidionok hidridionokra cserélődtek [20]:



Ha pedig a terméket UV-fénnyel besugározták, a hidridionok ionizálódtak ($\text{H}^- \rightarrow \text{H} + \text{e}^-$), és a leszakított elektronok ott maradtak a kretrecek belsejében:



(Az egyenletekben a vegyület elemi cellájának összetétele van feltüntetve, ezért a kétszerezés.)

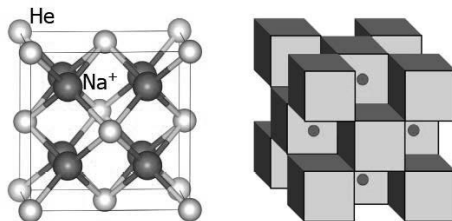
Ennek a nagyon stabil elektridnek számos izgalmas gyakorlati alkalmazása lehet a jövőben. Az egyik az ammóniaszintézis katalízise. Az ipari ammóniagyártásról tudjuk, hogy egyrészt mennyire fontos, másrészt mennyire nehezen kivitelezhető folyamat. Egyes becslések szerint a világ teljes energiafelhasználásának több, mint 1%-át emészteli fel, annak ellenére, hogy exoterm reakcióról van szó. Az okok ismertek, a katalizátor dolga lenne lecsökkenteni a legproblémásabb lépés, az N_2 disszociációjának aktiválási energiáját. Manapság talán a fém-oxidra (pl. Al_2O_3 -ra) leválasztott ruténium nanoszemcsék ígérkeznek a legjobbnak e téren. De a hosszú képletű elektridre leválasztott ruténium ennél is jobb. (A működési mechanizmus nem egyszerű, de mindenképpen kulcsfontosságú az elektridből a ruténiumra vándorló elektronok szerepe, amelyekkel a nitrogénmolekula egyik atomját megkínálva, jelentősen gyengül az N–N kötés.) Kísérletek igazolták az aktiválási energia jelentős csökkenését, így az ammóniaképződés sebességének növekedését. [21]

Az utóbbi évtizedben a szobahőmérsékleten stabil elektridek kutatása nagy lendületet kapott. A számtalan új anyag között vannak például olyanok, amelyekben az elektronok gyakorlatilag önálló rétegeket alkotnak a kationos rétegek között. Ilyen pl. a Ca_2N [22] és az Y_2C [23].

A közelmúlt talán legnagyobb visszhangot kiváltó elektridje viszont egy héliumvegyület volt [24].

Az már régóta ismert, hogy nagyon nagy nyomásokon az anyagok szerkezete egészen szokatlan lehet. Azt is tudtuk, hogy léteznek nagy nyomású elektridek, azaz olyan kristályok, amelyek normál körülmények között nem elektridek, de nyomás alatt azzá válnak. Számos fém is így viselkedik például: azaz a hagyományos delokalizált elektronrendszerből lokalizált fémion-elektron rács képződik.

A már említett vegyületnek, amellyel előállítói legyőzték a periódusos rendszer utolsó ellenállóját, Na_2He a tapasztalati képlete, és 113 GPa fölött stabil. Összetételét leginkább a $(\text{Na}^+)_4(2e^-)_2\text{He}_2$ „képlet” írja le, ugyanis az elektronok a rácsban lokalizáltak, de párokat alkotva helyezkednek el.



11. ábra. Az Na_2He szerkezete. A bal oldali ábrán a héliumatomok és a nátriumionok elhelyezkedése látható. A jobb oldalon ezek pozícióját kockák mutatják, az elektrópárokat pedig a pöttyök [24].

A kristályban a héliumatomok nem vesznek részt kémiai kötésben a megszokott fogalmaink szerint, jelenlétük mégis nélkülözhetetlen az adott körülmények közti stabilitáshoz, arányuk pedig egyértelműen sztöchiometrikus, így nem vitatható, hogy valódi vegyülettel állunk szemben, nem pedig arról van szó, hogy a héliumatomok csak beszorultak valahová, ahol semmi keresnivalójuk nincs. [25]

Kiderült, hogy számos ionvegyület hasonlóképpen képez vegyületet héliummal (pl. Na_2OHe , MgF_2He , MgOHe) extrém nagy nyomáson. [26]

Nehéz elképzelni, hogy az ilyen felfedezéseknek gyakorlati jelentősége lehet. Pedig nagyon úgy tűnik, hogy mégis van. Egy 2017-ben megjelent tanulmány [27] igazolta, hogy igen nagy nyomáson és hőmérsékleten (kb. 2000 K és 100 GPa) az FeOOH ásvány (goethit) átalakul FeO_2 összetételű anyaggá. Szerkezete nem egyszerű, kiderült, hogy nem analógja az FeS_2 piritnek, tehát nem vas(II)-peroxid, ugyanis a vas nagyrészt +3 oxidációs állapotban található benne. [28] De nem is ez a

lényeg, hanem az, hogy elméleti számítások szerint ez a vegyület szintén képes lehet vegyületképzésre a héliummal, FeO_2He összetétellel [29].

Tudvalévő, hogy a Föld héliumkészlete nagyrészt a földkéregben található, forrása pedig az ott zajló alfa-bomlás. Mivel az alfa-bomlás ^4He -t termel, a földi héliumban nagyon nagy a ^4He : ^3He arány (kb. 10^6 :20), sokkal nagyobb, mint a teljes univerzumra számított (kb. 10^6 :200). Csakhogy a földköpeny mélyebb zónáiból, a mag-köpeny határ közeléből származó magmában (az ún. hot spotok területén, pl. a Hawaii-szigeteken) jelentősen nagyobb ^3He : ^4He arányt mérnek, mint a kéregben. Milyen formában lehet jelen ott a ^3He ? Mivel a Föld magja nagyrészt vas, a köpenyben pedig gyakori az oxigén, a kérdéses zónában uralkodó hőmérséklet és nyomás pedig benne van az FeO_2He stabilitási tartományában, lehetséges, hogy ilyen vegyületben is megtalálható a hélium a Föld mélyén. [30]

Irodalom

- [1] Sommer, A. (1943). Alloys of gold with alkali metals. *Nature*, 152(3851), 215.
- [2] Jansen, M. (2008). The chemistry of gold as an anion. *Chemical Society Reviews*, 37(9), 1826-1835.
- [3] Andersen, T., Haugen, H. K., & Hotop, H. (1999). Binding energies in atomic negative ions: III. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 28(6), 1511-1533.
- [4] Pyykkö, P. (2004). Theoretical chemistry of gold. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(34), 4412-4456.
- [5] Karpov, A., Nuss, J., Wedig, U., & Jansen, M. (2003). Cs_2Pt : A Platinide (-II) Exhibiting Complete Charge Separation. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(39), 4818-4821.
- [6] Smetana, V., & Mudring, A. V. (2016). Cesium Platinide Hydride $4\text{Cs}_2\text{Pt}\cdot\text{CsH}$: An Intermetallic Double Salt Featuring Metal Anions. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(47), 14838-14841.
- [7] Brgoch, J., & Hermus, M. (2016). Pressure-Stabilized Ir^{3-} in a Superconducting Potassium Iridide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(36), 20033-20039.

- [8] Jortner, J., & Kestner, N. R. (Eds.). (2012). *Electrons in Fluids: The Nature of Metal—Ammonia Solutions*. Springer Science & Business Media.
- [9] Dye, J. L. (1991). Electrides and alkalides-comparison with metal solutions. *Le Journal de Physique IV*, 1(C5), C5-259.
- [10] Braun Tibor (2016). Aiszküloszi érzelmek nyomán a kémiában. Vendéglátó-vendég és börtön-rab szupramolekuláris kapcsolatok. *Magyar Kémikusok Lapja* 71(6), 189-194.
http://www.mkl.mke.org.hu/images/stories/downloads/2016/2016_06.pdf
- [11] Dye, J. L. (1979). Compounds of alkali metal anions. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 18(8), 587-598.
- [12] Dye, J. L. (1977). Alkali metal anions. An unusual oxidation state. *Journal of Chemical Education*, 54(6), 332.
- [13] Tehan, F. J., Barnett, B. L., & Dye, J. L. (1974). Alkali anions. Preparation and crystal structure of a compound which contains the cryptated sodium cation and the sodium anion. *Journal of the American Chemical Society*, 96(23), 7203-7208.
- [14] Dye, J. L., & DeBacker, M. G. (1987). Physical and chemical properties of alkalides and electrides. *Annual Review of Physical Chemistry*, 38(1), 271-299.
- [15] Kim, J., Ichimura, A. S., Huang, R. H., Redko, M., Phillips, R. C., Jackson, J. E., & Dye, J. L. (1999). Crystalline salts of Na⁻ and K⁻ (alkalides) that are stable at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 121(45), 10666-10667.
- [16] Dye, J. L., Redko, M. Y., Huang, R. H., & Jackson, J. E. (2006). Role of cation complexants in the synthesis of alkalides and electrides. *Advances in inorganic chemistry*, 59, 205-231.
- [17] Dye, J. L. (2003). Electrons as anions. *Science*, 301(5633), 607-608.
- [18] Dye, J. L. (1990). Electrides: ionic salts with electrons as the anions. *Science*, 247(4943), 663-668.
- [19] Redko, M. Y., Jackson, J. E., Huang, R. H., & Dye, J. L. (2005). Design and synthesis of a thermally stable organic electride. *Journal of the American Chemical Society*, 127(35), 12416-12422.
- [20] Matsuishi, S., Toda, Y., Miyakawa, M., Hayashi, K., Kamiya, T., Hirano, M., & Hosono, H. (2003). High-density electron anions in a

nanoporous single crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$. *Science*, 301(5633), 626-629.

[21] Hara, M., Kitano, M., & Hosono, H. (2017). Ru-loaded C12A7:e⁻ electride as a catalyst for ammonia synthesis. *ACS Catalysis*, 7(4), 2313-2324. Inoue, Y., Kitano, M., Tokunari, M., Taniguchi, T., Ooya, K., Abe, H., & Hosono, H. (2019). Direct activation of cobalt catalyst by 12CaO·7Al₂O₃ electride for ammonia synthesis. *ACS Catalysis*.

[22] Lee, K., Kim, S. W., Toda, Y., Matsuishi, S., & Hosono, H. (2013). Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer. *Nature*, 494(7437), 336.

[23] Park, J., Lee, K., Lee, S. Y., Nandadasa, C. N., Kim, S., Lee, K. H., & Kim, S. W. (2017). Strong localization of anionic electrons at interlayer for electrical and magnetic anisotropy in two-dimensional Y₂C electride. *Journal of the American Chemical Society*, 139(2), 615-618.

[24] Dong, X., Oganov, A. R., Goncharov, A. F., Stavrou, E., Lobanov, S., Saleh, G., & Dronskowski, R. (2017). A stable compound of helium and sodium at high pressure. *Nature chemistry*, 9(5), 440.

[25] Botana, J., & Miao, M. S. (2017). Helium Shows New Chemistry Not Seen Anywhere Else. *Chem*, 2(4), 466-467.

[26] Liu, Z., Botana, J., Hermann, A., Valdez, S., Zurek, E., Yan, D., & Miao, M. S. (2018). Reactivity of He with ionic compounds under high pressure. *Nature communications*, 9(1), 951.

[27] Hu, Q., Kim, D. Y., Liu, J., Meng, Y., Yang, L., Zhang, D., & Mao, H. K. (2017). Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201620644.

[28] Streltsov, S. S., Shorikov, A. O., Skorniyakov, S. L., Poteryaev, A. I., & Khomskii, D. I. (2017). Unexpected 3+ valence of iron in FeO₂, a geologically important material lying "in between" oxides and peroxides. *Scientific reports*, 7(1), 13005.

[29] Zhang, J., Lv, J., Li, H., Feng, X., Lu, C., Redfern, S. A., & Ma, Y. (2018). Rare Helium-Bearing Compound FeO₂He Stabilized at Deep-Earth Conditions. *Physical review letters*, 121(25), 255703.

[30] Ball, P. (2019). Helium's deep mystery. *Nature Materials* 18(2), 96.