**Энтальпия образования комплекса Zn с тетрафенилпорфирином из первых принципов**

***Мощенков А.Д., Отлётов А.А., Миненков Ю.В.***

*Аспирант, 1 год обучения*

*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия.*

*E-mail: andrey.moschenkov@chph.ras.ru*

Металлокомплексы тетрафенилпорфирина находят широкое применение в катализе, в частности, в процессах получения металлорганических каркасов. Для надежного моделирования физико–химических процессов с участием данных соединений необходимо знание их фундаментальных термодинамических характеристик, таких как энтальпия и энергия Гиббса образования, энтропия, теплоёмкость.

В работе Patiño с соавторами [1] была определена экспериментальная энтальпия образования комплекса Zn с тетрафенилпорфирином (ZnTPP) в газовой фазе, которая составила 132 ± 2 ккал/моль. В настоящей работе аналогичное значение получено теоретически, с использованием композиционного метода Феллера–Петерсона–Диксона (FPD) в сочетании с высокоуровневыми квантово–химическими расчетами в рамках локального варианта метода связанных кластеров, DLPNO–CCSD(T), с экстраполяцией к пределу бесконечного базисного набора (CBS). Для наиболее точного предсказания энтальпии образования ZnTPP был использован набор из нескольких тысяч сбалансированных модельных химических реакций, автоматически сгенерированных с использованием специальной программы, разработанной ранее в нашей группе. [2] В качестве участников реакций были выбраны соединения, для которых их энтальпии образования известны с высокой точностью и/или подтверждены независимыми расчетами. В частности, для молекул ZnF2, ZnCl2, ZnO и ZnS в нашей недавней работе [3] на основе анализа литературных данных и собственных расчетов были рекомендованы наиболее надежные значения .

Полученная в результате нашего исследования энтальпия образования ZnTPP составила 229.4 ± 1.6 ккал/моль, что не согласуется с литературными данными.[1] Выполненные нами дополнительные оценки (ZnTPP) с использованием расчетов в приближении ωB97M–V/def2-QZVPP дают значения не менее 210 ккал/моль, что подтверждает результаты *ab initio* расчета.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 24-23-00302). Авторы благодарят Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.*

**Литература**

1. Patiño, R. A thermochemical study of 5,10,15,20-tetraphenylporphine zinc(II) by rotating bomb combustion calorimetry and by Knudsen effusion experiments / R. Patiño, M. Campos, L.A. Torres // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2002. – Vol. 34, – № 2. – P. 193–204.
2. Minenkova, I. Gas-Phase Thermochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: An Approach Integrating the Quantum Chemistry Composite Scheme and Reaction Generator / Minenkova I., Otlyotov A. A., Cavallo L., Minenkov Y. // Physical Chemistry Chemical Physics, – 2022. – Vol. 24, – № 5. – P. 3163–3181.
3. ​Moshchenkov, A.D. Accurate ab initio thermochemistry of the Groups 10–12 difluorides, dichlorides, oxides and sulfides / ​ A.D. Moshchenkov, A.A. Otlyotov, Y. Minenkov // Journal of Chemical Thermodynamics, – 2023. Vol. 187., – 107151.