



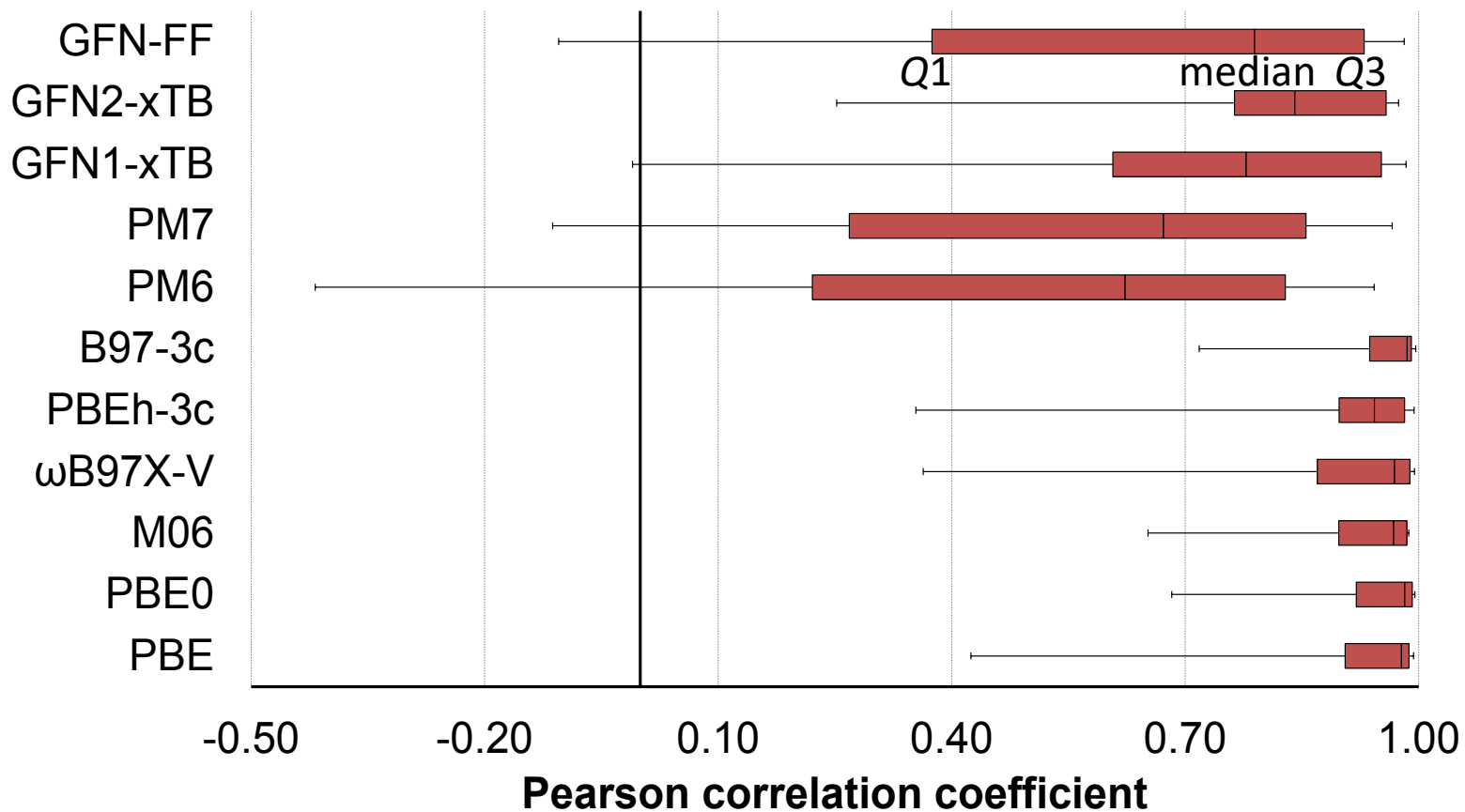
Отчёт по итогам выполнения проекта МК-176.2022.1.3

«Разработка эффективного подхода для
надежного предсказания свойств
металлоорганических соединений с открытыми
электронными оболочками»

А.А. Отлётов, с.н.с. группы
квантово-химических расчетов ФИЦ ХФ РАН

21.12.2023

Конформационные энергии комплексов переходных металлов с открытыми электронными оболочками



Пример:

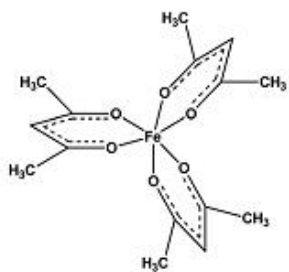
PM6 -0.42 -0.14 0.02 0.16 0.24 0.46 0.60 0.61 0.63 0.69 0.72 0.82 0.84 0.93 0.94 0.94

Q1

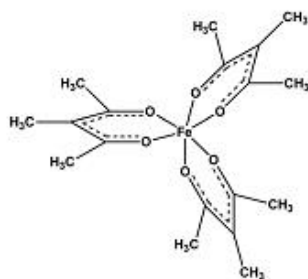
median

Q3

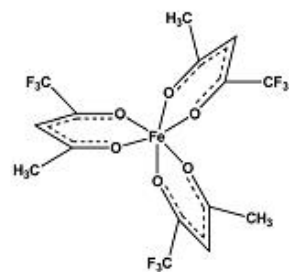
Энтальпии образования β -дикетонатов Fe(III)



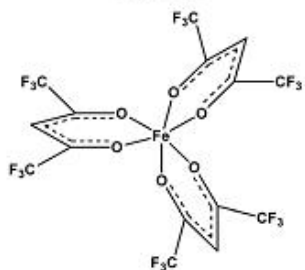
$\text{Fe}(\text{acac})_3$



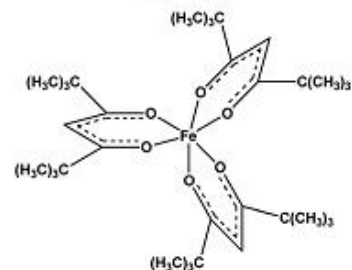
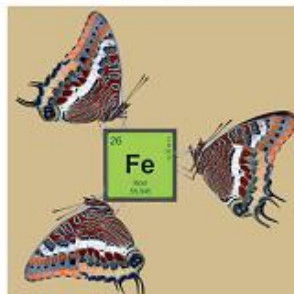
$\text{Fe}(\text{Meacac})_3$



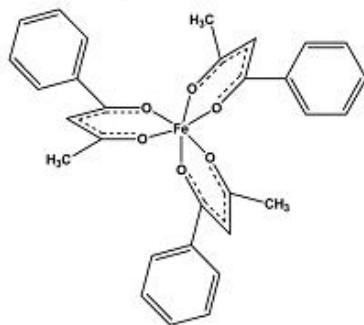
$\text{Fe}(\text{tfac})_3$



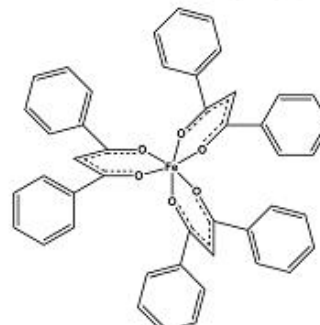
$\text{Fe}(\text{hfac})_3$



$\text{Fe}(\text{thd})_3$



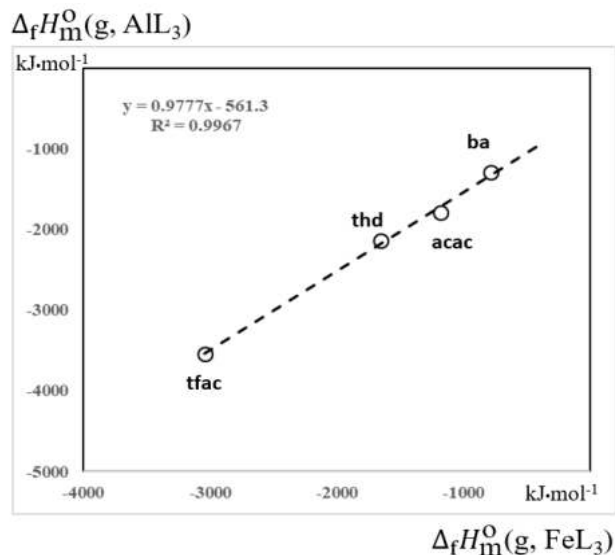
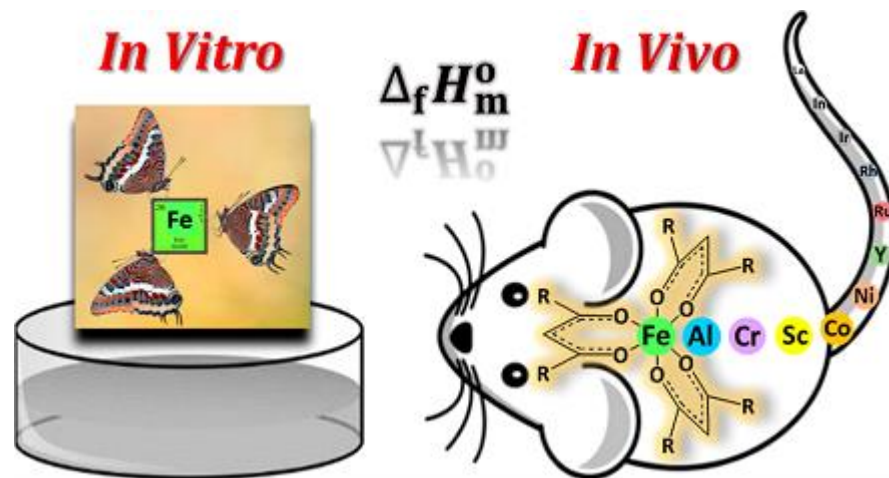
$\text{Fe}(\text{ba})_3$



$\text{Fe}(\text{dbm})_3$

Энтальпии образования β -дикетонатов Fe(III)

Комплекс	$\Delta_f H^0(\text{г})$ [кДж/моль]	
	эксперимент	теория
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	-1183.4 ± 3.3	-1182.1 ± 4.3
$\text{Fe}(\text{Meacac})_3$	-1196 ± 12	-1212.3 ± 4.9
$\text{Fe}(\text{thd})_3$	-1677 ± 12	-1651.7 ± 7.5
$\text{Fe}(\text{ba})_3$	-785 ± 13	-784.2 ± 5.0
$\text{Fe}(\text{tfac})_3$	-3039 ± 14	-3043.3 ± 4.7
$\text{Fe}(\text{hfac})_3$	-4856 ± 14	-4848.4 ± 5.8



Корреляция между экспериментальными энтальпиями образования комплексов AlL_3 и теоретическими энтальпиями образования комплексов FeL_3

A. A. Otlyotov, Y. Minenkov, D. H. Zaitsau, K. V. Zherikova, S. P. Verevkin, *Inorg. Chem.*, 2022, 61(28), 10743-10755.

Рекомендованные энтальпии образования галогенидов и халькогенидов переходных металлов 10 – 12 групп

Ni	NiF ₂ (-77.8±1.1)	NiCl ₂ (-15.7±2.1)		
Pd	PdF ₂ (-15.4±3)	PdCl ₂ (34.8±3)	PdO (96.8±3)	
Cu	CuF ₂ (-63.8±3.0)	CuCl ₂ (-0.3±3)	CuO (76.5±3.3)	CuS (80.5±3)
Ag	AgF ₂ (-16.5±3)	AgCl ₂ (27.6±3)	AgO (83.1±3)	AgS (83.1±3)
Zn	ZnF ₂ (-118.9)	ZnCl ₂ (-63.5±0.4)	ZnO (55.9±3)	ZnS (64.5±3)
Cd	CdF ₂ (-97±3)	CdCl ₂ (-49.6±3)	CdO (65.4±3)	CdS (68.8±3)



- литературное значение [ккал/моль]



- теоретическое значение, полученное в нашей работе
[ккал/моль]

A. D. Moshchenkov, A. A. Otlyotov, Y. Minenkov, *J. Chem. Thermodyn.* **2023**, *187*, 107151. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2023.107151>

Выполнение формальных показателей:

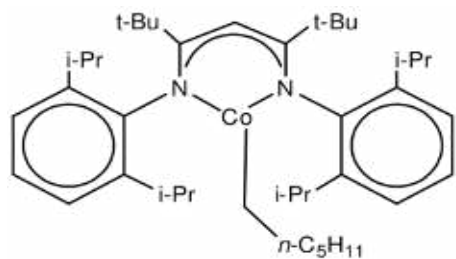
	1-й год		2-й год	
	план	факт	план	факт
Количество научных публикаций руководителя гранта	1	2	1	1
Количество докладов и сообщений руководителя гранта на конференциях, в том числе международных	1	1	1	1

1. A. A. Otlyotov, A. D. Moshchenkov, L. Cavallo and Y. Minenkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24, 17314–17322.

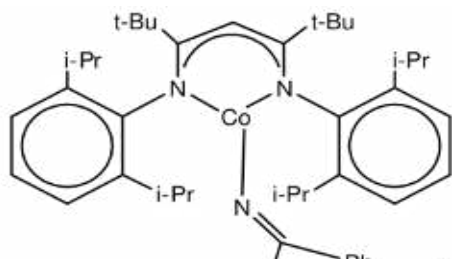
2. A. A. Otlyotov, Y. Minenkov, D. H. Zaitsau, K. V. Zherikova, S. P. Verevkin, *Inorg. Chem.*, 2022, 61(28), 10743-10755.

3. A. D. Moshchenkov, A. A. Otlyotov, Y. Minenkov, *J. Chem. Thermodyn.* 2023, 187, 107151.

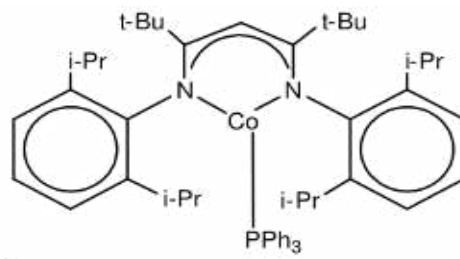
Спасибо за внимание!



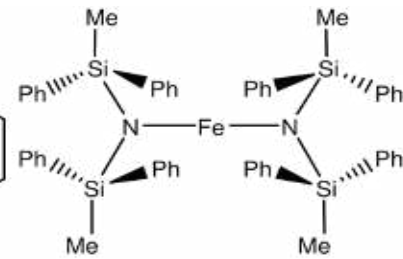
ADULES



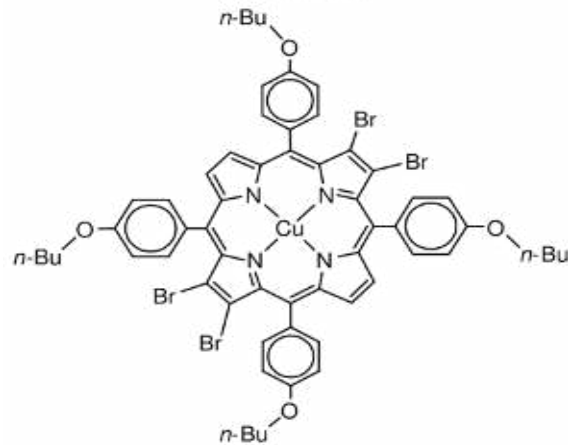
QUHVAS



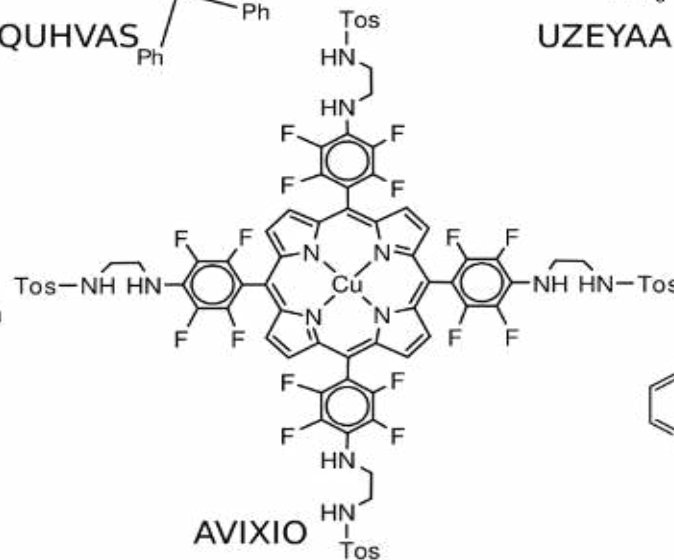
UZEYAA



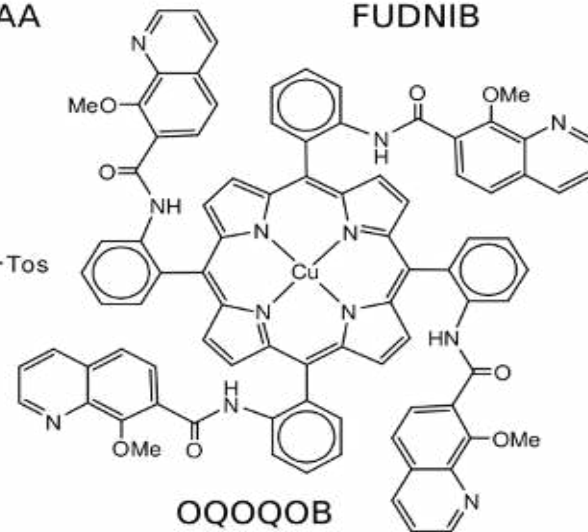
FUDNIB



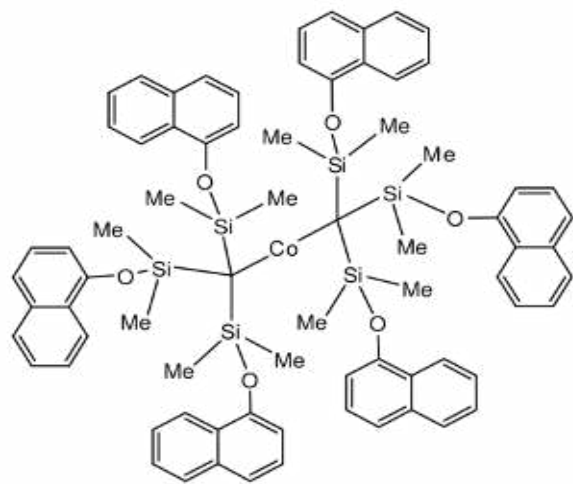
AQINUK



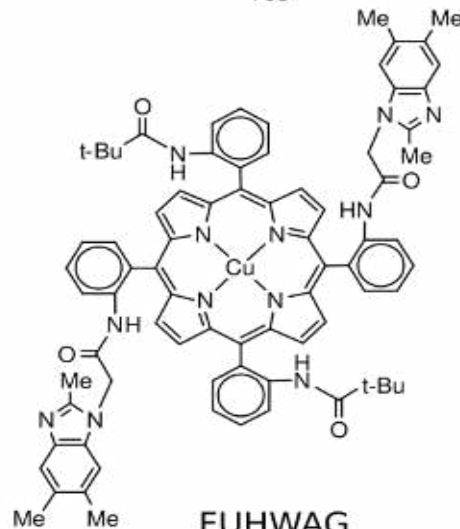
AVIXIO



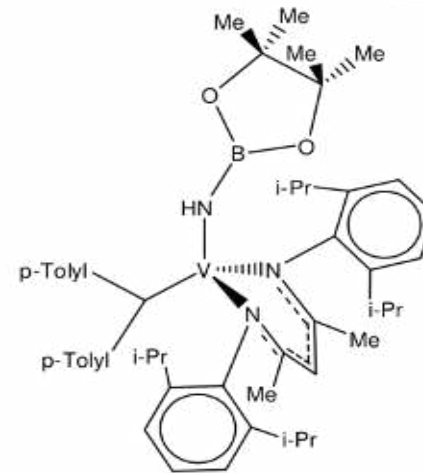
OQQQOB



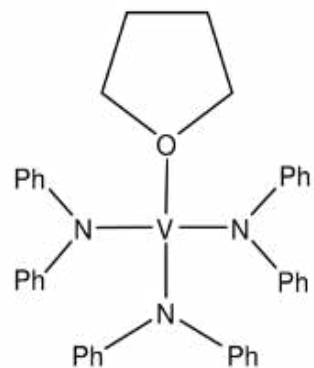
FIYMEI



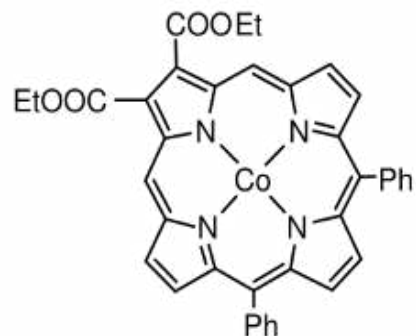
FUHWAG



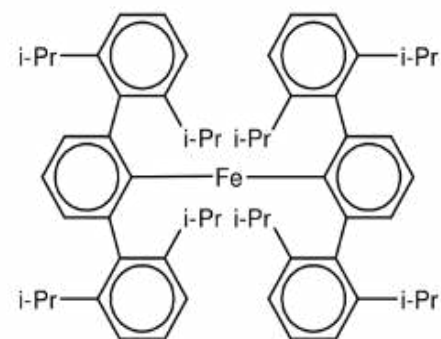
ONEHAS



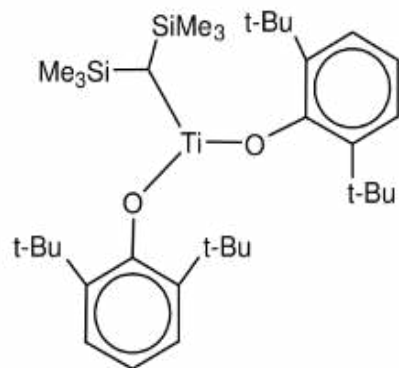
LIBLEN



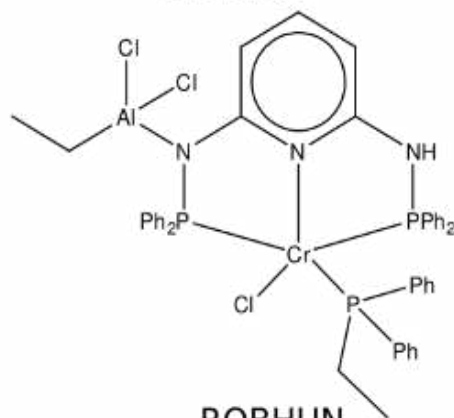
WUDYOL



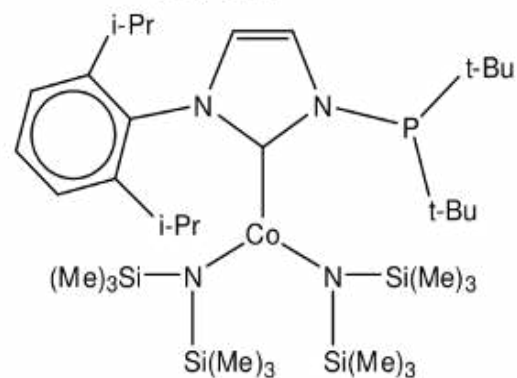
LUFCIZ



YIKLUC



ROBHUN



AJOMIX

Вычисление электронной энергии: метод Феллера-Петерсона-Диксона

$$\Delta_r E = \Delta_r E_{\text{CBS}} + \Delta_r E_{\text{CV}} + \Delta_r E_{\text{IT}} + \Delta_r E_{\text{PNO}} (+ \Delta_r E_{\text{SR}}) (+ \Delta_r E_{\text{SO}})$$

- $\Delta_r E_{\text{CBS}} = \Delta_r E[\text{DLPNO-CCSD(T)/cc-pV(T/Q)Z}]$

(полная энергия реакции, экстраполированная на бесконечный базисный набор)

- $\Delta_r E_{\text{CV}} = E_r(\text{DLPNO-CCSD(T)/cc-pwCV(D/T)Z}) - E_r(\text{DLPNO-CCSD(T)/cc-pV(D/T)Z})$

(поправка на остовно-валентную электронную корреляцию)

- $\Delta_r E_{\text{IT}} = E_r(\text{DLPNO-CCSD(T1)/cc-pVTZ}) - E_r(\text{DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ})$

(поправка на итеративные трёхкратные возбуждения)

- $\Delta_r E_{\text{PNO}} = E_r(\text{DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ}) [\text{TightPNO}] - E_r(\text{DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ}) [\text{NormalPNO}]$

(поправка на более точные, но более вычислительно затратные настройки PNO)

- $\Delta_r E_{\text{SR}} = E_r(\text{DKH2 DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ-DK}) - E_r(\text{DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ})$

(поправка на скалярные релятивистские эффекты)

- $\Delta_r E_{\text{SO}}$ – поправка на эффекты спин-орбитального взаимодействия

Minenkov, Y., Cavallo, L., Peterson, K. A., *J. Comput. Chem.* 2023, 44(5), 687.