



Phản ứng giải phóng hydro (HER) trên phức Zn(II)-porphine trong dung môi nước: cấu trúc, tính chất điện tử và cơ chế phản ứng

Hydrogen Evolution Reaction (HER) on Zn(II)-Porphine Complex in the Aqueous Phase: Structural, Electronic Properties, and Mechanistic Studies

Đào Duy Quang^{a,b*}

Dao Duy Quang^{a,b*}

^aTrường Công nghệ, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aSchool of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

^bViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^bInstitute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 12/11/2025, ngày phản biện xong: 12/02/2026, ngày chấp nhận đăng: 07/04/2026)

Tóm tắt

Phức chất của porphyrin và kim loại có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như hóa học, y dược, môi trường. Sự hiểu biết sâu sắc về cấu trúc và tính chất điện tử của phức chất sẽ giúp giải thích tốt hơn hoạt tính của chúng trong các ứng dụng thực tế. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu về các tính chất điện tử của phức chất Zn với porphine, cấu trúc nền của các porphyrin, trong dung môi nước bằng phương pháp tính toán mô phỏng Lý thuyết phiếm hàm mật độ (*density functional theory*, DFT). Các phiếm hàm DFT kết hợp với các bộ hàm cơ sở khác nhau để tính toán cấu trúc hình học của phức chất nghiên cứu. Các tính chất điện tử như phân bố các orbitals biên (HOMO, LUMO), giản đồ năng lượng orbital, giản đồ ESP, CDD, ELF, và biểu đồ mật độ trạng thái riêng phần PDOS cũng được khảo sát. Cuối cùng, bề mặt thế năng (PES) của phản ứng giải phóng hydro (*hydrogen evolution reaction*, HER) trên phức chất Zn-porphine trong dung môi nước được tính toán. Kết quả là giá trị enthalpy phản ứng (ΔH^0) bằng 0,388 eV (8,96 kcal/mol), và giá trị năng lượng Gibbs tự do phản ứng ΔG^0 bằng 0,117 eV (2,70 kcal/mol).

Từ khóa: porphyrin, porphine, ion kim loại, HER

Abstract

Metalated porphyrin complexes have wide applications across fields like chemistry, medicine, pharmacy, and the environment. A deeper understanding of their geometrical structure and electronic properties allows a better explanation of their chemical activities across various applications. This paper reports a computational study of the structural and electronic properties of Zn-porphine complex, a core structure of porphyrin derivatives, in aqueous phase using density functional theory (DFT). Two DFT functionals were combined with various basis sets to predict the geometrical structure. Several electronic properties, including frontier orbitals (HOMO, LUMO), orbital energy levels, ESP, CDD, ELF maps, and PDOS, were also evaluated. Finally, the potential energy surface (PES) for the hydrogen evolution reaction (HER) on the Zn-porphine catalyst was investigated. As a result, the reaction enthalpy (ΔH^0) is equal to 0.388 eV (8.96 kcal/mol), and the reaction Gibbs free energy (ΔG^0) is 0.117 eV (2.70 kcal/mol).

Keywords: porphyrin, porphine, metal ions, HER

*Tác giả liên hệ: Đào Duy Quang

Email: daoduyquang@duytan.edu.vn

1. Giới thiệu

Porphyrin (P) là một hợp chất đại phân tử mạch vòng bao gồm bốn đơn vị pyrrole liên kết với nhau qua các cầu methine (=CH-), tạo thành một vòng tetrapyrrole phẳng, có tính chất thơm nhờ hệ thống 26 π -electron, trong đó 18 electron liên hợp tuân theo quy tắc Hückel. Lõi trung tâm của Porphyrin chứa bốn nguyên tử nitơ (MN_4) sắp xếp theo hình vuông phẳng, cho phép phối trí với các ion kim loại như Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ... tạo thành metalloporphyrin. Các nhóm chức ở vị trí meso (giữa các cầu methine) hoặc β -pyrrolic (trên vòng pyrrole) có thể được thay thế để điều chỉnh tính chất hóa học và vật lý, đặc biệt là khả năng hòa tan trong nước của porphyrin. Ở trạng thái tự do, hai trong bốn nitơ mang proton (-NH), trong khi hai nitơ còn lại có cặp electron tự do (N, imine), tạo điều kiện cho sự phối trí kim loại. Khi hấp phụ ion kim loại, nó tương tác với các cặp đôi tự do của nitơ imine và thay thế hai proton từ các nhóm -NH. Hai proton từ NH bị tách ra vì ion dương kim loại có ái lực mạnh với các nguyên tử nitơ, và sự phối trí của ion kim loại với cả bốn nitơ dẫn đến sự hình thành một phức bền nhiệt động lực học. Các proton được giải phóng vào dung môi (thường là nước hoặc dung môi hữu cơ) [1]. Cấu trúc phẳng của porphyrin có thể bị biến dạng (hình yên ngựa, gợn sóng) do tương tác với các nhóm thay thế lớn hoặc môi trường xung quanh, như trong trường hợp chlorophyll, nơi vòng porphyrin bị bão hòa một phần (chlorin).

Hệ thống π -electron liên hợp rộng của porphyrin làm nó có khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh trong vùng khả kiến. Phổ hấp thụ của porphyrin đặc trưng bởi: (i) dải Soret (B band): hấp thụ mạnh ở khoảng 400-450 nm, liên quan đến chuyển tiếp π - π^* năng lượng cao; và (ii) dải Q (Q band): hấp thụ dải phổ yếu hơn ở 500-700 nm, liên quan đến các trạng thái kích thích thấp hơn. Khi phối trí với ion kim loại hoặc thay đổi nhóm thế, phổ hấp thụ có thể dịch chuyển, làm tăng hoặc giảm cường độ các band. Tính chất

này rất hữu ích trong việc thiết kế vật liệu quang học. Porphyrin cũng có khả năng phát quang (*fluorescence*) và tham gia vào các phản ứng oxy hóa khử, đặc biệt khi kết hợp với kim loại chuyển tiếp như Fe hoặc Co [1], [2].

Porphyrin có ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành khác nhau, từ sinh học đến công nghệ cao. Trong sinh học, heme (dạng porphyrin chứa sắt) là thành phần của hemoglobin, vận chuyển oxy trong máu, và chlorophyll (chứa magnesium) hỗ trợ quang hợp ở thực vật. Ngoài ra, các enzyme như cytochrome, peroxidase, và catalase cũng chứa porphyrin, tham gia vào các quá trình oxy hóa. Trong y học, porphyrin được sử dụng trong liệu pháp quang động (*photodynamic therapy*, PDT) để điều trị ung thư, nhờ khả năng hấp thụ ánh sáng và tạo ra oxy đơn bội (*singlet oxygen*, 1O_2), gây tổn thương tế bào ung thư qua apoptosis hoặc necrosis [3]. PDT cũng được áp dụng cho bệnh thoái hóa điểm vàng với verteporfin, đạt hiệu quả cao (hơn 12% trong tế bào quang động) [4]. Ngoài ra, porphyrin được nghiên cứu cho cảm biến sinh học, hình ảnh MRI, PET/CT, và tế bào quang động nhạy nhuộm, với tiềm năng trong năng lượng tái tạo.

Một số nghiên cứu gần đây tập trung vào việc sử dụng porphyrin trong các vật liệu tiên tiến, đặc biệt là vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs), để phát hiện và hấp phụ ion kim loại, với ứng dụng trong xử lý môi trường và y khoa. Các MOFs như PCN-224 và PCN-221 được nghiên cứu để phát hiện ion kim loại như Cd^{2+} (LOD, 2×10^{-9} M), Cu^{2+} (LOD từ $5,0 \times 10^{-8}$ M đến $6,8 \times 10^{-11}$ M tùy cấu trúc) [2], và Hg^{2+} , với khả năng hấp phụ từ dung dịch nước. Moradi *et al.* cho thấy MOFs có cấu trúc porphyrin có thể hấp phụ Hg^{2+} từ nước, với hiệu suất cao nhờ độ xốp và các vị trí Lewis base tiếp xúc [5].

Shah và cộng sự [6] đã nghiên cứu các tính chất cấu trúc, điện tử, quang phổ và tính chất quang học của porphyrin hấp phụ ion kim loại $M@P$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$ và Zn) và kết luận

rằng porphyrin hấp phụ Co và Cu là các vật liệu hoạt động trong vùng khả kiến và có thể được sử dụng cho các ứng dụng quang điện tử. Liao và Scheiner [7] đã chỉ ra rằng sự hiện diện của phối tử như phân tử CO gây ra sự nhiễu loạn trong cấu trúc điện tử của porphyrin sắt và cobalt, dẫn đến những thay đổi đáng kể trong tính chất điện tử và quang học của chúng.

Ammar và Badran [8] đã khảo sát các tính chất cấu trúc, điện tử và quang học của porphyrin hấp phụ kim loại chuyển tiếp (M@P; với M là Mn, Co, Fe, Cu, Ni, Zn) cũng như ảnh hưởng của sự hấp phụ CO lên các tính chất của M@P bằng Lý thuyết hàm mật độ ở mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ. Các kết quả báo cáo gồm năng lượng hấp phụ, độ dài liên kết, cấu hình điện tử, mô men từ, mật độ trạng thái, orbital phân tử biên và phổ UV-Vis. Kết quả tính toán cho thấy phân tử CO ưu tiên hấp phụ trên porphyrin chứa kim loại M tại đầu carbon của nó. Hấp phụ CO ổn định nhất về năng lượng thu được ở phức Fe@P. Tương tác giữa phân tử CO và M@P dựa trên cơ chế trao đổi và chuyển giao điện tích. Hạn chế của nghiên cứu này là bộ hàm cơ sở LanL2DZ là khá nhỏ để diễn tả cấu trúc điện tử của các ion kim loại.

Các phức chất kim loại của porphyrin cũng được ứng dụng rộng rãi làm xúc tác cho nhiều quá trình hóa học khác nhau, trong đó có phản ứng giải phóng hydro (*hydrogen evolution reaction*, HER). Đây là một quá trình sản xuất hydro xanh triển vọng nhất, góp phần đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng về hydro nhiên liệu. Tuy nhiên, các ứng dụng thực tế yêu cầu hiệu quả xúc tác cao để tăng tốc phản ứng và giảm hiện tượng quá thế (*overpotential*). Quá thế là điện áp bổ sung cần thiết để thúc đẩy phản ứng điện hóa ở tốc độ nhanh hơn trạng thái cân bằng của nó. Đây là sự chênh lệch giữa thế thực tế cần thiết và thế cân bằng lý thuyết. Bởi vì quá trình điện hóa này không diễn ra thuận lợi [9] và động học của nó diễn ra chậm [10], [11].

Rất nhiều loại xúc tác đã được sử dụng để tăng tốc cho phản ứng HER. Phức chất của các kim loại chuyển tiếp khác nhau đã được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng HER như Fe [12], Co [13], [14], Ni [15] và Cu [16]. Trong đó, porphyrin xuất hiện như phối tử, chủ yếu bởi vì cấu trúc tetrapyrrolic của nó, với bốn nguyên tử nitrogen N cùng hướng về tâm của porphyrin, và tạo thành khoang rỗng có thể bắt giữ nhiều cation kim loại khác nhau [17]. Vai trò của metalloporphyrins làm xúc tác cho phản ứng HER đã được đúc kết ở nhiều bài báo tổng quan lý thuyết như Zhang và cộng sự [9], Beyene và Hung [18], và Castro-Cruz và Macías-Ruvalcaba [19]. Theo đó, hiệu quả xúc tác cho phản ứng HER phụ thuộc rất nhiều vào các tính chất của xúc tác porphyrin-kim loại, như: khả năng cho proton, bản chất hóa học của cation kim loại trung tâm, cấu trúc hóa học của xúc tác (sự có mặt của các nhóm thế đẩy hoặc hút điện tử, phối tử theo trục, hiệu ứng không gian...).

Để góp phần làm rõ hơn cấu trúc điện tử và hoạt tính của porphine (cấu trúc nền của các porphyrin), đặc biệt trong điều kiện dung môi nước, nghiên cứu này sẽ khảo sát cấu trúc hình học tối ưu và cấu trúc điện tử của porphine và phức với ion kim loại Zn^{2+} bằng cách kết hợp hai phiếm hàm DFT, ω B97XD và M06-2X, và nhiều bộ hàm cơ sở khác nhau. Chúng tôi sẽ khảo sát sự phân bố các orbital biên (HOMO và LUMO), giản đồ phân bố năng lượng tương ứng của các orbitals, giản đồ thế đẳng điện (*electrostatic potential*, ESP), mật độ trạng thái (*density-of-states*, DOS), giản đồ chênh lệch mật độ điện tử (*charge densities difference maps*, CDD), hàm định vị điện tử (*electron localisation function*, ELF), và mật độ trạng thái riêng phần (*partial density-of-states*, PDOS) của các orbital *p* của N và orbital *d* của ion Zn^{2+} . Cuối cùng, cơ chế phản ứng HER trên tâm hoạt tính Zn của phức chất được tính toán.

2. Phương pháp nghiên cứu

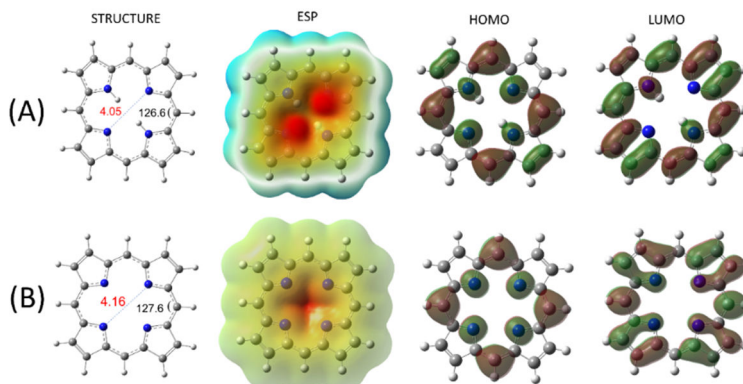
Tất cả các tính toán trong nghiên cứu này được thực hiện với phần mềm hóa tính toán Gaussian 16 Rev. C.01 [20]. Tối ưu hóa cấu trúc hình học và tần số dao động được thực hiện bằng phương pháp DFT. Cấu trúc hình học tối ưu của phức chất được khảo sát tính toán bằng nhiều phương pháp khác nhau, kết hợp giữa hai phiếm hàm (*functionals*) ω B97XD và M06-2X với các bộ hàm cơ sở (*basis sets*) như LanL2DZ, aug-cc-PVDZ và aug-cc-PVTZ, def2-SVP và def2-TZVP. Các tính chất điện tử của phức chất nghiên cứu được khảo sát bằng nhiều công cụ khác nhau. Phiếm hàm ω B97XD của Head-Gordon và các cộng sự [21] đã tích hợp hiệu chỉnh phân tán thực nghiệm khoảng cách xa (*long-range empirical dispersion*) sử dụng mô hình phân tán D2 của Grimme [22]. Trong khi đó, phiếm hàm M06-2X, cùng với ω B97XD, được sử dụng rộng rãi trong các tính toán nhiệt động học và động học phản ứng vì độ chính xác so với thực nghiệm [23]. Sự phân bố các orbitals biên như orbital bị chiếm chỗ có năng lượng cao nhất (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) và orbital không bị chiếm chỗ có mức năng lượng thấp nhất (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) cũng như giản đồ năng lượng các orbitals được tính toán và thể hiện bằng phần mềm Chemcraft [24]. Giản đồ chênh lệch mật độ điện tử (*charge densities difference maps*, CDD), hàm định vị điện tử (*electron localisation function*, ELF), và giản đồ thế đẳng điện

(*electrostatic potential maps*, ESP), và mật độ trạng thái riêng phần (*partial density-of-states*, PDOS) của phức Zn-porphine được xử lý bằng phần mềm Multiwfn [25]. Cuối cùng cơ chế phản ứng điện hóa giải phóng hydro (*hydrogen evolution reaction*, HER) trên xúc tác Zn-porphine trong dung môi nước được tính toán với phương pháp ω B97XD/def2-SVP. Đây là phương pháp được sử dụng phổ biến để xử lý phản ứng của các phức chất cơ kim, trong đó xử lý các nguyên tố hữu cơ (N, C, H) và kim loại trong một bộ hàm thống nhất. Cấu trúc tối ưu của các phức chất trung gian và bề mặt thế năng phản ứng (*potential energy surface*, PES) đã được tính toán.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của porphine và dạng dianion của nó

Hình 1 giới thiệu cấu trúc tối ưu, giản đồ thế tĩnh điện, phân bố các orbitals biên (HOMO và LUMO) của porphine (Hình 1A) và dạng dianion (Hình 1B) của nó trong dung môi nước. Cả hai cấu trúc đều có khung gồm bốn vòng pyrrole nối với nhau bằng bốn cầu methine (=CH-) và không có nhóm thế nào ở bốn vị trí methine. Cấu trúc này tạo thành một hệ vòng phẳng, liên hợp mạnh, có 18 electron π và tuân theo quy tắc Hückel ($4n+2$, với $n=4$). Khi có các nhóm thế vào các vị trí H của cầu nối methine thì ta sẽ có cấu trúc porphyrin, là một dẫn xuất và chất con của porphine.



Hình 1. Cấu trúc tối ưu, giản đồ thế tĩnh điện (*electrostatic potential*, ESP), phân bố các orbital biên HOMO và LUMO của porphine dạng trung hòa (A) và dạng dianion sẵn sàng phối trí với cation kim loại (B), tính trong dung môi nước ở mức lý thuyết $U\omega$ B97XD/def2-SVP/SMD(H_2O). Độ dài liên kết được thể hiện với đơn vị Angstrom. Góc liên kết phẳng ở đơn vị độ.

Xem Hình 1, ta có thể thấy cấu trúc hình học của dạng dianion của porphine thay đổi nhẹ so với dạng trung hòa. Khoảng cách hai nguyên tử nitrogen đối diện nhau N2-N3 tăng lần lượt từ 4.05 đến 4.16 Å. Trong khi đó, góc phẳng C-C-C của nhóm methine tăng lên 1° từ 126,6 đến 127,6°. Việc mất hai proton H^+ tạo nên cấu trúc “lỗ hổng” giàu điện tử ở dạng dianion với mật độ điện tử lớn (biểu diễn bằng màu đỏ) rất thuận lợi cho việc liên kết với cation kim loại Zn(II). Phân bố orbital HOMO của cả hai dạng trung hòa và dianion khá giống nhau, với orbital phân bố dọc theo các vị trí giàu điện tử (liên kết pi và nguyên tử N) trên khung macrocycle của porphine. Trong khi đó, phân bố orbital LUMO khá khác nhau. Do cả bốn nguyên tử N của dạng dianion đều có mật độ điện tử lớn, đã tạo thuận lợi sự bất định xứ điện tử, làm cho điện tử phân bố rộng hơn trên các nhóm C=C-N, và giúp bền hóa cấu trúc dianion. Trong khi đó, hai nhóm NH

trên vòng pyrole của dạng trung hòa đã hạn chế hiện tượng bất định xứ điện tử này. Cấu trúc điện tử của dạng dianion sẽ tạo thuận lợi trong việc cho các điện tử độc thân từ nguyên tử N đến các orbital trống $[Ar]3d^{10}$ của cation Zn(II) khi tạo liên kết phối trí.

Tiếp theo, chúng tôi khảo sát cấu trúc hình học và các tính chất điện tử đặc trưng của hệ phức Zn-porphine trong dung môi nước. Bảng 1 liệt kê một số thông số hình học tối ưu gồm độ dài các liên kết Zn-N và góc liên kết phẳng N-Zn-N của hệ phức Zn-porphine tính bằng các mức lý thuyết khác nhau, kết hợp từ hai phương pháp DFT (ω B97XD và M062X) và các bộ hàm cơ sở (LanL2DZ, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, def2-SVP và def2-TZVP). So sánh kết quả thu được ta thấy các thông số hình học tối ưu gần như giống nhau giữa các phương pháp DFT và bộ hàm cơ sở.

Bảng 1. Các thông số cấu trúc, gồm độ dài của các liên kết Zn-N và góc liên kết N-Zn-N của phức Zn-porphine trong dung môi nước tính toán ở hai phiếm hàm ω B97XD và M06-2X kết hợp với các bộ hàm cơ sở khác nhau. Độ dài liên kết được thể hiện với đơn vị Angstrom. Góc liên kết phẳng ở đơn vị độ.

Functional	ω B97XD					M06-2X					
	Basis set	LanL2DZ	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	def2-SVP	def2-TZVP	LanL2DZ	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	def2-SVP	def2-TZVP
Zn-N1		2.07	2.06	2.05	2.06	2.05	2.07	2.06	2.06	2.08	2.07
Zn-N2		2.07	2.06	2.05	2.06	2.05	2.07	2.06	2.06	2.08	2.07
Zn-N3		2.07	2.06	2.05	2.06	2.05	2.07	2.06	2.06	2.08	2.07
Zn-N4		2.07	2.06	2.05	2.06	2.05	2.07	2.06	2.06	2.08	2.07
N1-Zn-N2		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
N2-Zn-N4		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90

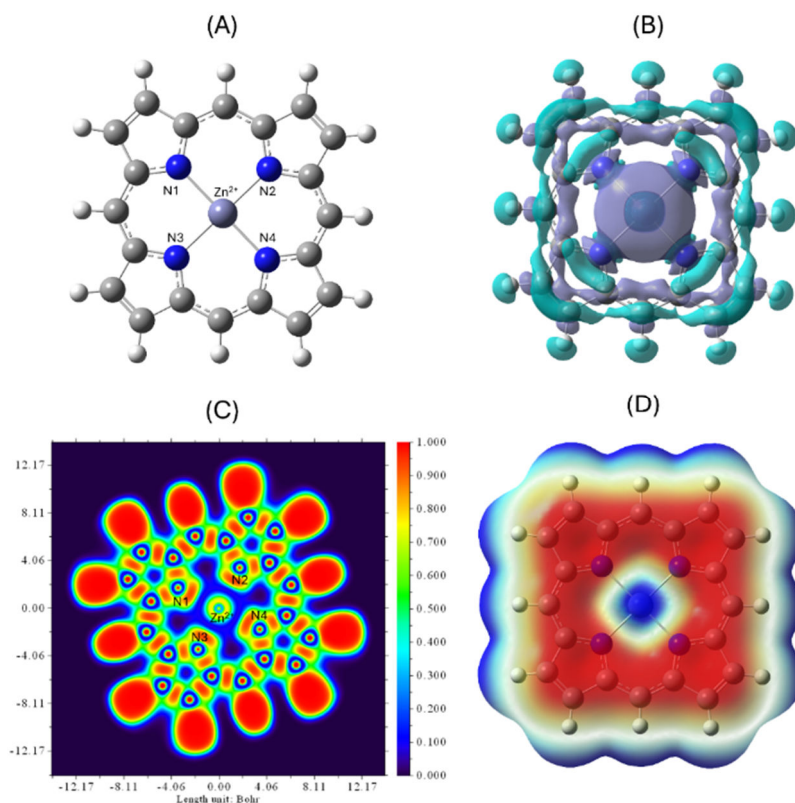
Trong các tính toán DFT cho hệ Zn-porphine, việc lựa chọn bộ hàm cơ sở (*basis set*) quyết định trực tiếp đến độ chính xác của cấu trúc hình học, năng lượng orbital và phân bố điện tử. Các bộ hàm như def2-SVP, def2-TZVP, aug-cc-pVDZ và aug-cc-pVTZ đều có những ưu, nhược điểm riêng về hiệu quả tính toán và độ chính xác mô tả hệ liên hợp kim loại-ligand. Cụ thể, def2-SVP

là bộ hàm hai-zeta (*double-zeta*) có hàm phân cực, được thiết kế tối ưu cho DFT nên cho kết quả ổn định, nhanh và đủ chính xác cho việc tối ưu hình học cũng như phân tích xu hướng năng lượng. Khi nâng cấp lên def2-TZVP, với ba hàm zeta (*triple-zeta*) và mô tả vùng phân cực tốt hơn, mô hình cho kết quả hình học gần thực nghiệm hơn, đặc biệt ở liên kết Zn-N và phân bố π trong

vòng porphine. Trong khi đó, các bộ hàm aug-cc-pVDZ và aug-cc-pVTZ thuộc họ “*correlation-consistent*” của Dunning, có hàm khuếch tán (*diffuse functions*) giúp mô tả tốt hơn mật độ điện tử ở vùng biên và các trạng thái kích thích. Đặc biệt, aug-cc-pVTZ thường cho độ chính xác cao, tái hiện gần đúng năng lượng chuyển dời $\pi \rightarrow \pi^*$ và phổ UV-Vis thực nghiệm. Tuy nhiên, chúng đòi hỏi chi phí tính toán rất lớn, khó hội tụ đối với các hệ có kim loại chuyển tiếp như Zn nếu không dùng thế lõi tương thích (*pseudopotential*). Vì vậy, bộ hàm def2-SVP/TZVP có thể là lựa chọn cân bằng giữa tốc độ và độ chính xác, phù hợp cho nghiên cứu cơ bản hoặc khảo sát xu hướng, giúp tiết kiệm tài nguyên mà vẫn đảm bảo độ tin cậy cao trong mô phỏng hệ Zn-porphine.

Ngoài ra, trong phần sau, chúng tôi cũng chọn thêm hàm ω B97XD để tính toán tính chất nhiệt động học phản ứng chuyển hóa hydrogen (*hydrogen evolution reaction*, HER). Thêm hàm ω B97XD không chỉ bao gồm các thành phần trao đổi - tương quan thông thường, mà còn tích hợp sẵn mô hình hiệu chỉnh phân tán của Grimme D2 [22], để mô phỏng chính xác hơn các tương tác yếu như: lực van der Waals, tương tác $\pi - \pi$, tương tác kim loại - ligand ở khoảng cách xa (*long-range dispersion*), và các hiệu ứng stacking trong hệ phân tử lớn (như porphyrin, protein, DNA...). So với các hàm phiếm DFT “thuần túy” không có hiệu chỉnh phân tán (như B3LYP), ω B97XD mô tả chính xác hơn các năng lượng liên kết yếu và hình học của phức chất kim loại - ligand, như phức Zn-porphine.

3.2. Cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của phức chất Zn-porphine



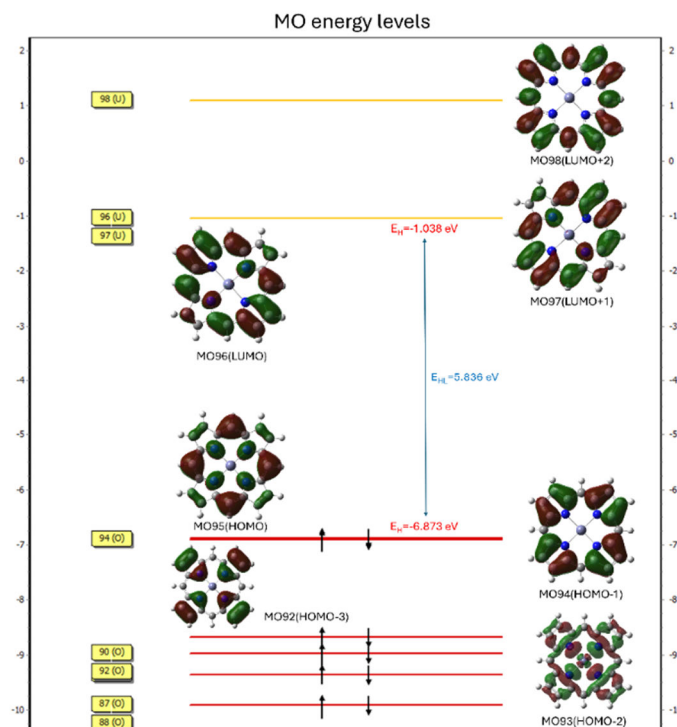
Hình 2. Cấu trúc tối ưu (A), giản đồ chênh lệch mật độ điện tử (*charge densities difference maps*, CDD) (B), hàm định vị điện tử (*electron localisation function*, ELF) (C), và giản đồ thế đẳng điện (*electrostatic potential maps*, ESP) của phức Zn-porphine trong nước (D) tính ở mức lý thuyết $U\omega$ B97XD/def2-SVP/SMD(H_2O).

Hình 2 biểu diễn cấu trúc hình học tối ưu, giản đồ chênh lệch mật độ điện tử (*charge densities difference maps*, CDD), hàm định vị điện tử (*electron localisation function*, ELF), và giản đồ thế đẳng điện (*electrostatic potential maps*, ESP) của phức giữa dạng dianion của porphine với Zn^{2+} trong nước.

Các giản đồ điện tử tính toán ở mức lý thuyết ω B97X-D/def2-SVP/SMD(H_2O) cho phép khảo sát sự phân bố điện tử trong phức. Ở giản đồ CDD, vùng màu tím biểu thị sự tăng mật độ điện tử tập trung quanh liên kết Zn-N, cho thấy quá trình cho điện tử từ các nguyên tử N sang Zn^{2+} , trong khi vùng màu xanh phân bố gần N thể hiện sự giảm mật độ điện tử do mất cặp điện tử tự do khi hình thành liên kết phối trí. Giản đồ ELF cho thấy điện tử liên kết σ giữa C-C và C-N được

định vị mạnh, trong khi vùng π của vòng và vùng quanh Zn có mức định vị thấp, phản ánh tính giải tỏa điện tử π và bản chất phối trí của liên kết Zn-N. Giản đồ ESP cho thấy vùng điện thế dương tập trung quanh Zn^{2+} và vùng âm bao quanh vòng porphine, chứng tỏ phức có phân cực điện tích mạnh với tâm Zn mang điện dương rõ rệt. Nhìn chung, các phân tích điện tử cho thấy Zn-porphine là phức ổn định, với sự chuyển điện tử rõ ràng $N \rightarrow Zn$, duy trì tính thơm của hệ vòng, đồng thời tạo nên tâm Zn dễ phối trí thêm với các phân tử như H_2O trong môi trường phân cực.

Để hiểu rõ hơn cấu trúc điện tử của hệ phức Zn-porphine, Hình 3 phân tích giản đồ các mức năng lượng orbital phân tử của phức Zn-porphine trong nước.



Hình 3. Giản đồ các mức năng lượng orbital của phức chất Zn-porphine trong nước, tính ở mức lý thuyết $U\omega$ B97XD/def2-SVP/SMD(H_2O).

Giản đồ mức năng lượng orbital phân tử (*molecular orbital*, MO) của phức Zn-porphine trong nước cho thấy đặc trưng điện tử điển hình của các hệ metalloporphyrin có tâm Zn(II). Ion Zn^{2+} với cấu hình $3d^{10}$ không tham gia trực tiếp

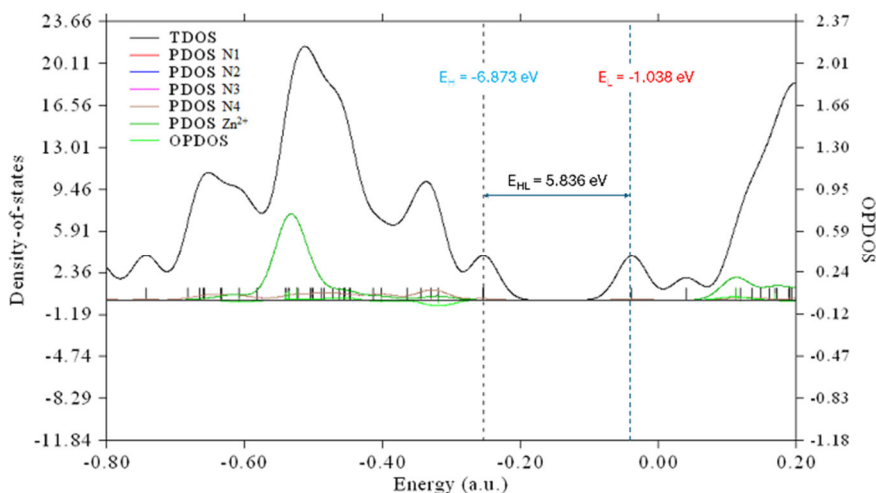
vào các orbitals π của vòng porphine mà chủ yếu đóng vai trò ổn định cấu trúc và điều chỉnh phân cực điện tử. Các orbital chiếm chỗ (HOMO và các mức dưới nó) đều mang bản chất π và phân bố trên khung vòng macrocycle, trong khi các

orbital trống (LUMO và các mức trên nó) mang bản chất π^* , phản ánh sự chuyển dời điện tử $\pi \rightarrow \pi^*$ trong hệ liên hợp. Năng lượng HOMO ở $-6,873$ eV và LUMO ở $-1,038$ eV, với độ chênh HOMO-LUMO là $5,836$ eV, cho thấy phức có độ bền điện tử cao. Như vậy, giản đồ MO khẳng định rằng trong Zn-porphine, các chuyển dời điện tử chủ yếu xảy ra trên hệ π của ligand, còn Zn đóng vai trò là tâm phối trí trung tính giúp duy trì cấu trúc phẳng, phân cực điện tích và tăng độ ổn định của toàn phức.

Hình 4 biểu diễn hàm mật độ trạng thái riêng phần (*partial density-of-state*, PDOS) của các nguyên tử N và Zn, và hàm mật độ trạng thái tổng quát (*total DOS*) của phức Zn-porphine tính trong nước.

Biểu đồ PDOS của phức Zn-porphine cho thấy rõ bản chất điện tử điển hình của các hệ metalloporphyrin chứa Zn(II). Quan sát PDOS của các nguyên tử N (N1 - N4), ta thấy chúng có đóng góp mạnh trong vùng gần HOMO (-6.8 eV

đến -7.5 eV) và một phần nhỏ trong vùng LUMO. Điều này chứng tỏ các orbital p của N (chứa cặp điện tử tự do) tham gia mạnh vào hệ liên hợp π của vòng porphine, đồng thời phối trí trực tiếp với Zn^{2+} . Mật độ N cao quanh HOMO chứng tỏ N là nguồn donor chính, cung cấp điện tử cho hệ π và cho liên kết Zn-N. Trong khi đó, đường PDOS của Zn (màu xanh lá) có các đỉnh nhỏ và tách biệt, tập trung sâu hơn (khoảng -9 eV đến -8 eV) và một phần nhỏ giao với vùng HOMO. Orbital d của Zn đã đầy (d^{10}) và đóng góp rất nhỏ vào HOMO hoặc LUMO, chủ yếu mang tính ổn định cấu trúc. Một đỉnh nhỏ gần HOMO phản ánh tương tác yếu giữa orbital $4s/4p$ của Zn và hệ π của vòng, phù hợp với bản chất phối trí σ -donation từ N sang Zn, chứ không có back-donation đáng kể. Tóm lại, các đỉnh mật độ trạng thái tập trung chủ yếu trên khung vòng porphine, đặc biệt tại các nguyên tử N, phản ánh vai trò donor electron mạnh của N trong quá trình phối trí và trong hệ liên hợp π của macrocycle.



Hình 4. Hàm mật độ trạng thái riêng phần (*partial density-of-state*, PDOS) của các nguyên tử N và Zn, và hàm mật độ trạng thái tổng quát (*total DOS*) của phức Zn-porphine tính trong nước ở mức lý thuyết $U_{\omega}B97XD/def2-SVP/SMD(H_2O)$.

Ngoài ra, mức HOMO ($-6,873$ eV) chủ yếu mang bản chất π liên hợp trên vòng porphine, trong khi mức LUMO ($-1,038$ eV) mang đặc trưng π^* , với đóng góp từ Zn gần như không đáng kể do cấu hình điện tử d^{10} bão hòa của ion Zn^{2+} . Khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO

khá lớn ($5,836$ eV) cho thấy hệ có độ bền điện tử cao và ít hoạt tính hóa học, đồng thời các chuyển dời điện tử chủ yếu là $\pi \rightarrow \pi^*$ trong ligand chứ không phải chuyển dời ligand-metal. Như vậy, phức Zn-porphine có bản chất ligand-centered, trong đó Zn chỉ đóng vai trò ổn định cấu trúc và

phân cực điện tích, còn tính chất quang-điện tử hoàn toàn do hệ π của vòng porphine chi phối.

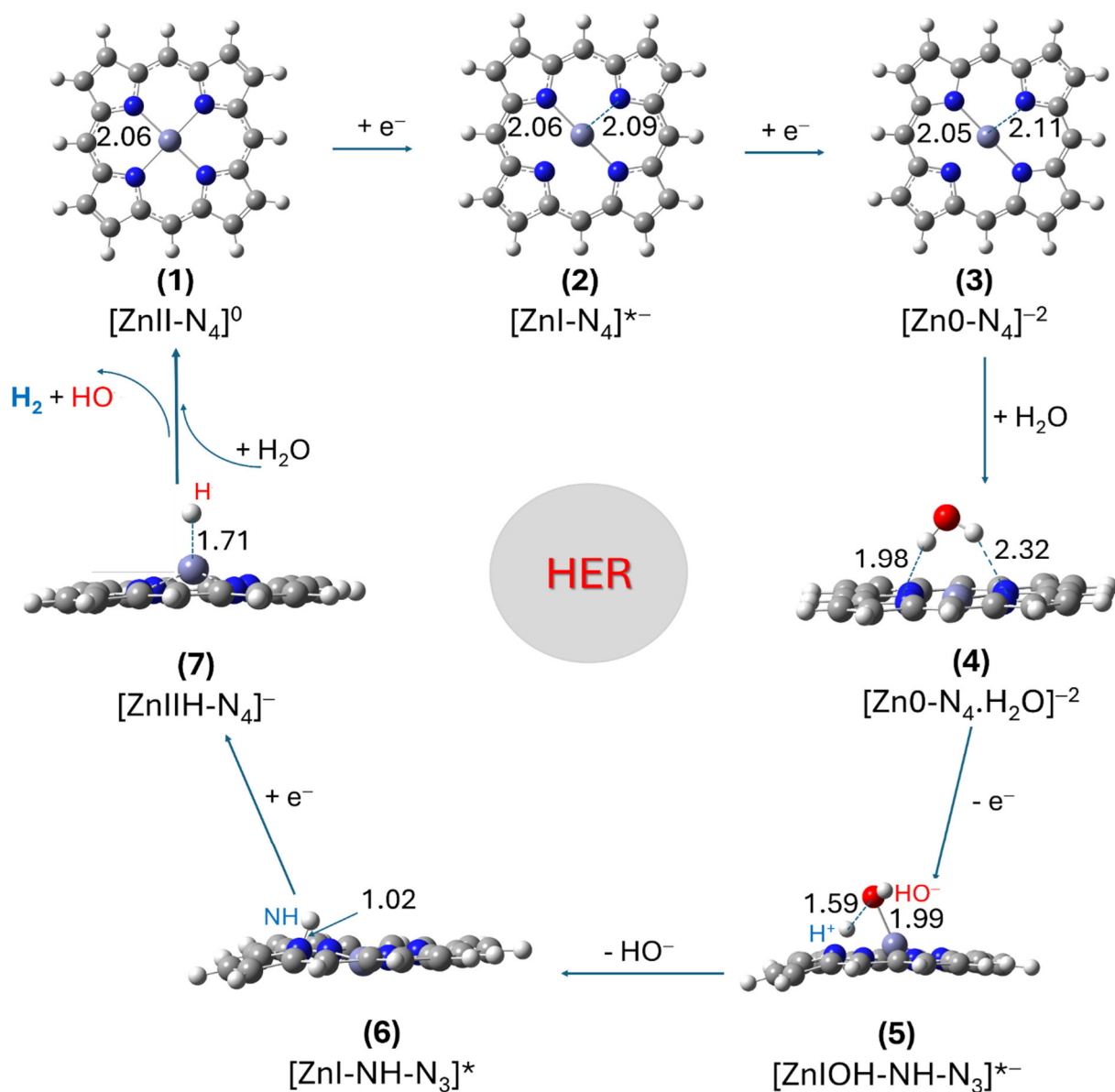
3.3. Cơ chế phản ứng giải phóng hydro

Bất chấp một trở ngại lớn liên quan đến tính khó tan trong nước của các phức chất metalloporphyrin nói chung, thì việc thu giữ hydro từ quá trình khử điện hóa proton trong dung môi nước được quan tâm nghiên cứu nhiều, vì so với các dung môi hữu cơ khác, nước rẻ hơn và thân thiện với môi trường hơn rất nhiều [19]. Để tăng tính hòa tan trong nước của phức chất, người ta có thể thêm vào cấu trúc của porphine hay porphyrin các nhóm thế cationic hoặc anionic. Trong phần này, phức chất Zn-porphine được khảo sát làm xúc tác cho phản ứng giải phóng hydro trong dung môi nước, để cung cấp những ước lượng ban đầu về mặt nhiệt động học của quá trình. Hình 5 mô tả các phản ứng trong quá trình giải phóng hydro dùng phức chất Zn-porphine làm xúc tác trong dung môi nước, cùng cấu trúc tối ưu của các phức chất trung gian. Hình 6 mô tả bề mặt thế năng của phản ứng điện hóa giải phóng hydro từ H_2O trên bề mặt phức chất Zn-porphine.

Như mô tả trên Hình 5, cơ chế phản ứng xúc tác trong dung môi nước của phức chất Zn-porphine trung hòa ($[\text{Zn(II)-N}_4]^{0}$) được khơi mào bằng các phản ứng nhận 2 electron liên tiếp để biến thành dạng monoanionic ($[\text{Zn(I)-N}_4]^{*-}$) và dianionic ($[\text{Zn(0)-N}_4]^{2-}$). Trong quá trình đó, trạng thái oxi hóa của phức chất Zn-porphine cũng được giảm đi từ ZnII về Zn0. Phản ứng điện hóa nhận liên tiếp 2 điện tử này là quá trình thuận lợi với các giá trị âm của năng lượng tự do Gibbs, tương ứng là -3,465 eV và -6,406 eV, và tỏa nhiệt với giá trị enthalpy tương đối (ΔH^0) âm, tương ứng là -3,464 eV và -6,422 eV (Hình 6). Năng lượng solvat hóa của electron được tính theo phương pháp của Markovic [26], và bằng

chênh lệch của năng lượng của H_2O dạng anion và H_2O trung hòa. Kết quả là enthalpy và năng lượng tự do Gibbs solvat hóa của electron trong nước lần lượt bằng 0,555 và 0,531 eV, tính toán ở cùng mức lý thuyết.

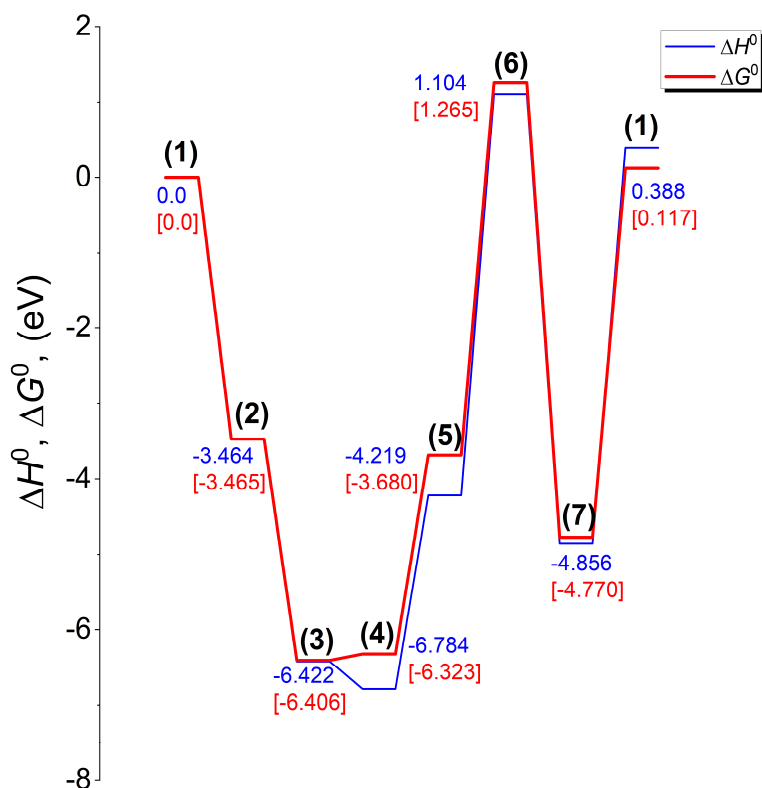
Tiếp theo, một phân tử H_2O có thể hấp phụ lên tâm hoạt tính Zn tạo thành phức chất trung gian $[\text{Zn(0)-N}_4.\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Quá trình hấp phụ H_2O là không thuận lợi nhưng vẫn tỏa nhiệt mạnh, với giá trị $\Delta H^0/\Delta G^0$ lần lượt bằng -6,784 eV/ -6,323eV. Sau khi hấp phụ H_2O , phức chất trung gian $[\text{Zn(0)-N}_4.\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ nhường 1 electron cho môi trường trong một phản ứng thu nhiệt mạnh và không tự xảy ra, với các giá trị $\Delta H^0/\Delta G^0$ tăng mạnh, lần lượt bằng -4,219 eV/ -3,680 eV, để tạo thành phức chất trung gian $[\text{Zn(I)OH-NH-N}_3]^{*-}$. Ở trạng thái tích điện âm, liên kết H-OH của phân tử nước kéo dài hơn, lên đến 1.59Å, là cho proton H^+ có xu hướng chuyển đến, tạo liên kết với N của vòng macrocycle, để lại nhóm HO^- tạo liên kết với Zn. Tiếp theo, cần cấp thêm nhiều nhiệt lượng để tách nhóm HO^- ra khỏi tâm hoạt tính Zn tạo thành phức chất $[\text{Zn(I)-NH-N}_3]^*$, với giá trị $\Delta H^0/\Delta G^0$ tăng mạnh lên lần lượt bằng 1,104 eV/ 1,265eV. Phức chất $[\text{Zn(I)-NH-N}_3]^*$ nhận một electron từ môi trường, đồng thời chuyển H từ -NH ra tâm hoạt tính Zn, để tạo thành phức chất trung gian của Zn hydride $[\text{Zn(II)H-N}_4]^-$ với năng lượng $\Delta H^0/\Delta G^0$ giảm mạnh xuống, lần lượt bằng -4.856 eV/ -4.770 eV (Hình 6). Trong quá trình này, trạng thái oxi hóa của Zn tăng từ I lên II. Cuối cùng, $[\text{Zn(I)-NH-N}_3]^*$ nhận một proton H^+ từ H_2O , và giải phóng 1 phân tử H_2 , đồng thời để lại một anion HO^- , và hoàn nguyên lại phức chất Zn-porphine ban đầu. Các giá trị năng lượng $\Delta H^0/\Delta G^0$ của phản ứng cuối này lần lượt tăng lên giá trị tương ứng là 0,388 eV/ 0,117 eV.



Hình 5. Cấu trúc tối ưu của các cấu tử trung gian trong cơ chế phản ứng giải phóng hydro (*hydrogen evolution reaction* – HER) trên phức chất Zn-porphine trong nước, tính ở mức lý thuyết U ω B97XD/def2-SVP/SMD(H₂O). Độ dài liên kết hóa học được đo bằng đơn vị Å.

Một cách tổng quát, quá trình phản ứng điện hóa giải phóng hydro từ H₂O trên xúc tác Zn-porphine là một quá trình thu nhiệt với ΔH^0 bằng 0,388 eV (tương đương 8,96 kcal/mol), và không tự xảy ra về nhiệt động với giá trị ΔG^0 bằng 0,117 eV (khoảng 2,70 kcal/mol). Kết quả

thu được về năng lượng phản ứng giải phóng hydro (HER) của Zn-phorphine gần tương tự với năng lượng phản ứng tính được cho hệ Fe-các dẫn xuất của porphyrin thu được trong nghiên cứu của Heppel và cộng sự (2023) [27].



Hình 6. Bề mặt thế năng phản ứng giải phóng hydro trên phức chất Zn-porphine trong nước, tính ở mức lý thuyết U ω B97XD/def2-SVP/SMD(H₂O). Giá trị màu xanh là enthalpy tương đối, giá trị màu đỏ trong ngoặc vuông là năng lượng tự do Gibbs. Cấu trúc tối ưu các phức chất trung gian từ (1) đến (7) được thể hiện trong Hình 5.

4. Kết luận

Bài báo đã trình bày một số kết quả khảo sát về cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của phức chất Zn-porphine trong dung môi nước bằng phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ. Sau đó, phức chất Zn-porphine được khảo sát như chất xúc tác cho phản ứng giải phóng hydro (*hydrogen evolution reaction*, HER). Cấu trúc các phức chất trung gian xuất hiện trong cơ chế phản ứng, và bề mặt thế năng phản ứng đã được tính toán. Kết quả có thể được tóm lược như sau:

+ Zn-porphine là phức chất ổn định, trong đó mật độ điện tử chuyển theo hướng N \rightarrow Zn. Điều này giúp duy trì tính thơm của hệ vòng, và giúp tâm Zn dễ phối trí thêm với các phân tử như H₂O trong môi trường phân cực.

+ Phân tích cấu hình các orbitals, đặc biệt là các orbitals biên HOMO và LUMO, cho thấy ion Zn²⁺ với cấu hình 3d¹⁰ không tham gia trực tiếp vào các orbitals π của vòng porphine mà chủ yếu

đóng vai trò ổn định cấu trúc và điều chỉnh phân cực điện tử. Ngoài ra, các chuyển dời electron chủ yếu xảy ra trên hệ π của vòng macrocycle, còn Zn đóng vai trò là tâm phối trí trung tính giúp duy trì cấu trúc phẳng, phân cực điện tích và tăng độ ổn định của toàn phức.

+ Khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO khá lớn (5,836 eV) cho thấy hệ có độ bền điện tử cao và ít hoạt tính hóa học, đồng thời các chuyển dời điện tử chủ yếu là $\pi \rightarrow \pi^*$ trong ligand chứ không phải chuyển dời ligand-metal.

+ Nghiên cứu này cũng khảo sát cơ chế phản ứng giải phóng hydro (HER) trên xúc tác phức Zn-porphine. Kết quả tính toán bằng DFT cho thấy đây là một phản ứng thu nhiệt nhẹ với giá trị biến thiên enthalpy phản ứng (ΔH^0) bằng 0,388 eV (khoảng 8,96 kcal/mol), và không thuận lợi về nhiệt động với giá trị ΔG^0 bằng 0,117 eV (khoảng 2,70 kcal/mol). Tuy nhiên, kết quả này gần bằng với phản ứng tương tự sử dụng

các hệ phức Fe và các dẫn xuất khác nhau của porphyrin [12].

Nghiên cứu này hi vọng giúp hiểu rõ hơn bản chất điện tử của phức Zn-porphine và ảnh hưởng của tính chất điện tử của nó lên phản ứng giải phóng hydro trong dung môi nước.

Tài liệu tham khảo

- [1] Gkika, D. A.; Ladomenou, K.; Bououdina, M.; Mitropoulos, A. C.; Kyzas, G. Z. (2024). "Adsorption and Photocatalytic Applications of Porphyrin-Based Materials for Environmental Separation Processes: A Review". *Science of The Total Environment* (908), 168293. DOI: j.scitotenv.2023.168293.
- [2] Qi, Z.-L.; Cheng, Y.-H.; Xu, Z.; Chen, M.-L. (2020). "Recent Advances in Porphyrin-Based Materials for Metal Ions Detection". *International Journal of Molecular Sciences* (21), 5839. DOI: 10.3390/ijms21165839.
- [3] Lim, C. K. (2000). "Porphyrins: Liquid Chromatography". In *Encyclopedia of Separation Science*; Elsevier; pp 3960–3973. DOI: B0-12-226770-2/01771-3.
- [4] Wormald, R.; Evans, J. R.; Smeeth, L. L.; Henshaw, K. S. (2007). "Photodynamic Therapy for Neovascular Age-Related Macular Degeneration". *Cochrane Database of Systematic Reviews* (3), 1465-1858. DOI: 10.1002/14651858.CD002030.pub3.
- [5] Moradi, E.; Rahimi, R.; Safarifard, V. Porphyrinic Zirconium-Based MOF with (2020). "Exposed Pyrrole Lewis Base Site as an Efficient Fluorescence Sensing for Hg²⁺ Ions, DMF Small Molecule, and Adsorption of Hg²⁺ Ions from Water Solution". *Journal of Solid State Chemistry* (286), 121277. DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121277.
- [6] Shah, E. V.; Kumar, V.; Sharma, B. K.; Rajput, K.; Chaudhary, V. P.; Roy, D. R. (2018). "Co-Tetraphenylporphyrin (Co-TPP) in TM-TPP (TM = Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) Series: A New Optical Material under DFT". *Journal of Molecular Modeling* (24), 239. DOI: 10.1007/s00894-018-3783-8.
- [7] Liao, M.-S.; Scheiner, S. (2002). "Electronic Structure and Bonding in Metal Porphyrins, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn". *The Journal of Chemical Physics* (117), 205–219. DOI: 10.1063/1.1480872.
- [8] Ammar, H. Y.; Badran, H. M. (2019). "Effect of CO Adsorption on Properties of Transition Metal Doped Porphyrin: A DFT and TD-DFT Study". *Heliyon* (5), e02545. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02545.
- [9] Zhang, W.; Lai, W.; Cao, R. (2017). "Energy-Related Small Molecule Activation Reactions: Oxygen Reduction and Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions Catalyzed by Porphyrin- and Corrole-Based Systems". *Chemical Review* (117), 3717–3797. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00299.
- [10] Dogutan, D. K.; Bediako, D. K.; Graham, D. J.; Lemon, C. M.; Nocera, D. G. (2015). "Proton-Coupled Electron Transfer Chemistry of Hangman Macrocycles: Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions". *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* (19), 1–8. DOI: 10.1142/S1088424614501016.
- [11] Wang, S.; Lu, A.; Zhong, C.-J. (2021). "Hydrogen Production from Water Electrolysis: Role of Catalysts". *Nano Convergence* (8), 4. DOI: 10.1186/s40580-021-00254-x.
- [12] Rose, M. J.; Gray, H. B.; Winkler, J. R. (2012). "Hydrogen Generation Catalyzed by Fluorinated Diglyoxime–Iron Complexes at Low Overpotentials". *Journal of the American Chemical Society* (134), 8310–8313. DOI: 10.1021/ja300534r.
- [13] Singh, W. M.; Baine, T.; Kudo, S.; Tian, S.; Ma, X. A. N.; Zhou, H.; DeYonker, N. J.; Pham, T. C.; Bollinger, J. C.; Baker, D. L.; Yan, B.; Webster, C. E.; Zhao, X. (2012). "Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production in Aqueous Solution by a Molecular Cobalt Complex". *Angewandte Chemie International Edition* (51), 5941–5944. DOI: 10.1002/anie.201200082.
- [14] McCrory, C. C. L.; Uyeda, C.; Peters, J. C. (2012). "Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Acidic Water with Molecular Cobalt Tetraazamacrocycles". *Journal of the American Chemical Society* (134), 3164–3170. DOI: 10.1021/ja210661k.
- [15] Jacques, P.-A.; Artero, V.; Pécaut, J.; Fontecave, M. (2009). "Cobalt and Nickel Diimine-Dioxime Complexes as Molecular Electrocatalysts for Hydrogen Evolution with Low Overvoltages". *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)* (106), 20627–20632. DOI: 10.1073/pnas.0907775106.
- [16] Cioncoloni, G.; Roger, I.; Wheatley, P. S.; Wilson, C.; Morris, R. E.; Sproules, S.; Symes, M. D. (2018). "Proton-Coupled Electron Transfer Enhances the Electrocatalytic Reduction of Nitrite to NO in a Bioinspired Copper Complex". *ACS Catalysis* (8), 5070–5084. DOI: 10.1021/acscatal.8b00361.
- [17] Liao, M.; Scheiner, S. (2002). "Comparative Study of Metal-porphyrins, -porphyrazines, and -phthalocyanines". *Journal of Computational Chemistry* (23), 1391–1403. DOI: 10.1002/jcc.10142.
- [18] Beyene, B. B.; Hung, C.-H. Recent Progress on Metalloporphyrin-Based Hydrogen Evolution Catalysis. (2020). *Coordination Chemistry Reviews* (410), 213234. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213234.
- [19] Castro-Cruz, H. M.; Macías-Ruvalcaba, N. A. (2022). "Porphyrin-Catalyzed Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. Metal-Centered and Ligand-Centered Mechanisms". *Coordination*

- Chemistry Reviews* (458), 214430. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214430.
- [20] 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.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams, Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16 Rev. C.01*, 2016.
- [21] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. (2008). "Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections". *Physical Chemistry Chemical Physics* (10), 6615. DOI: 10.1039/b810189b.
- [22] Grimme, S. (2006). "Semiempirical GGA-type Density Functional Constructed with a Long-range Dispersion Correction". *Journal Computational Chemistry* (27), 1787–1799. DOI: 10.1002/jcc.20495.
- [23] Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R. (2014). "Kinetics of Radical-Molecule Reactions in Aqueous Solution: A Benchmark Study of the Performance of Density Functional Methods". *Journal Computational Chemistry* (35), 2019–2026. DOI: 10.1002/jcc.23715.
- [24] Chemcraft - Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations. Version 1.8, Build 682. <https://www.Chemcraftprog.Com>. <https://www.chemcraftprog.com>.
- [25] Lu, T.; Chen, F. (2012). "Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer". *Journal Computational Chemistry* (33), 580–592. DOI: 10.1002/jcc.22885.
- [26] Marković, Z.; Tošović, J.; Milenković, D.; Marković, S. (2016). "Revisiting the Solvation Enthalpies and Free Energies of the Proton and Electron in Various Solvents". *Computational and Theoretical Chemistry* (1077), 11–17. DOI: 10.1016/j.comptc.2015.09.007.
- [27] Heppe, N.; Gallenkamp, C.; Paul, S.; Segura-Salas, N.; Von Rhein, N.; Kaiser, B.; Jaegermann, W.; Jafari, A.; Sergueev, I.; Krewald, V.; Kramm, U. I. (2023). "Substituent Effects in Iron Porphyrin Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction". *Chemistry - A European Journal* (29), e202202465. DOI: 10.1002/chem.202202465.