

## Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie – decembrie 2019

**Denumirea Programului din PN III:** Cercetare fundamentală și de frontieră

**Subprogram:** Proiecte de cercetare exploratorie (PCE)

**Codul proiectului:** PN-III-P4-ID-PCE-2016-0208

**Titlul proiectului:** Designul unor structuri supramoleculare de tip spin-crossover controlabile prin pulsuri laser ultracurte.

**Director de proiect:** Dr. Attila Bende

**Etapa 3 - Sinteza chimică respectiv caracterizarea structurală a sistemelor moleculare cu proprietăți de tip spin crossover alese în urma studiilor de design molecular.**

Activitate 3.1 - Sinteza chimica a structurilor organometalici propuse pe baza studiilor teoretice.

Activitate 3.2 - Caracterizarea prin tehnici spectroscopice de tip RMN, UV-Vis si Transient Absorption a macrocic-lurilor de tip organometalici cu structura de liganzi planari.

Activitate 3.3 - Caracterizarea prin tehnici spectroscopice de tip RMN, UV-Vis si Transient Absorption a macrocic-lurilor de tip organometalici cu structura de liganzi octaedrali.

Activitate 3.4 - Inglobarea macrociclorilor de tip organometalici in polimeri pe baza de legăturilor de coordinare sulfidica.

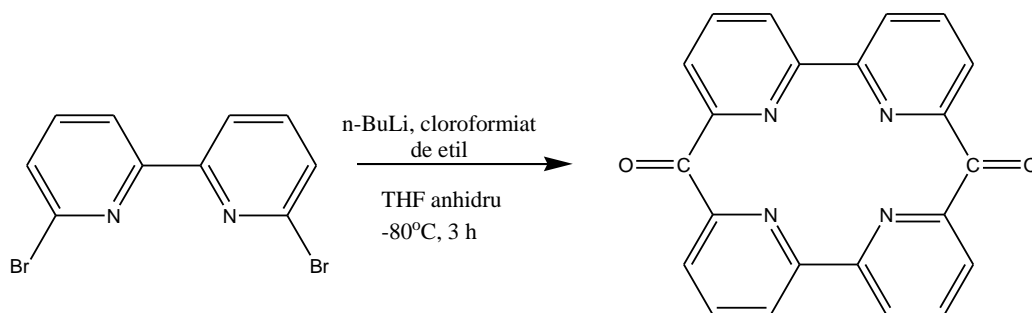
### Descrierea activității

Etapa prevăzută pentru perioada Ianuarie – Decembrie 2019 are ca scop studiul experimental pentru sistemele de tip spin-crossover pe baza rezultatelor de modelare moleculară obținută în etapele anterioare referitor perioadei 2017-2018.

## I. Sinteza chimică a noilor structuri organometalici cu proprietăți de tip spin-crossover

### I.1 Sinteza macrociclorului di-keto pyrphyrin

Sinteza macrociclorului a fost efectuată respectând o procedură raportată în literatura: E. Joliat-Wick, N. Weder, D. Klose, C. Bachmann, B. Spingler, B. Probst și R. Alberto Inorganic Chemistry 2018, 57, 1651-1655. Prin dubla litiere a 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridinei, urmată de adăugarea de cloroformiat de etil s-a obținut macrociclorul di-keto-pyrphyrin.

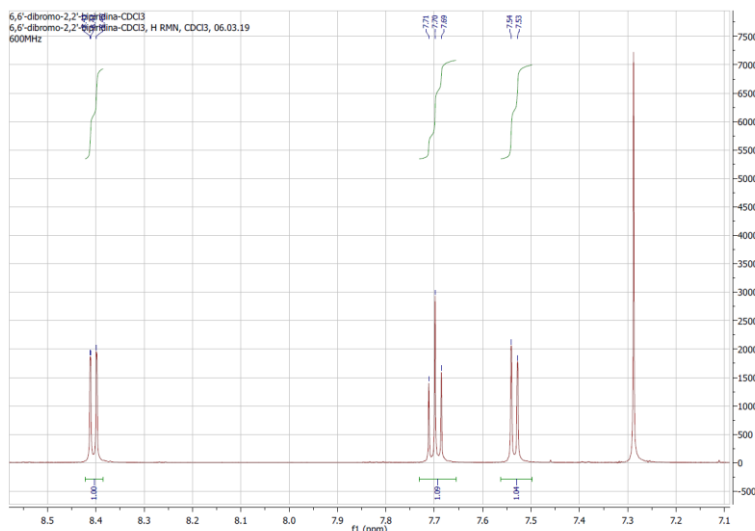


**Schema 1.** Obținerea macrociclorului și condițiile de reacție (nBuLi = n-butil litiu; THF = tetrahidrofuran)

**Experimental:** Toate procedurile experimentale au fost efectuate în atmosferă inertă (vid/argon). Peste o soluție de 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridină (1.5 g) în THF anhidru (175 mL) răcită la -80°C (isopropanol/azot lichid) s-au adăugat în picături (15 minute) 4.96 mL n-BuLi (1.6 M). Amestecul de reacție a devenit de culoare verde închis și a fost supus agitării magnetice timp de o oră, menținându-se temperatura de -80°C. În etapa următoare s-a adăugat în picături (30 minute) o soluție de cloroformiat de etil în THF anhidru (0.55 mL/ 20 mL), culoarea amestecului de reacție schimbându-se în mov închis. Amestecul a fost supus agitării magnetice timp de 30 de minute, apoi a fost gradual încălzit la temperatura de -70°C. Amestecul de reacție a fost "stins" cu exces de metanol (100 mL). Îndepărtarea solventului la

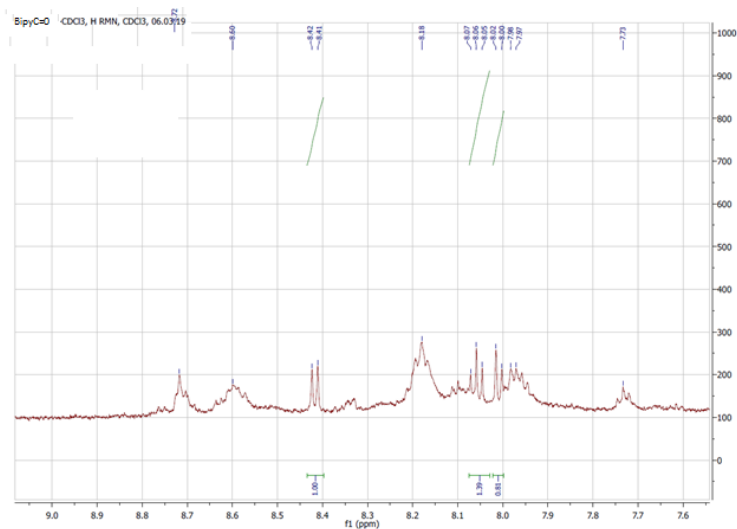
vid a fost urmată de cinci cicluri succesive de triturare / centrifugare a solidului obținut cu apă bidistilată (50 mL/ciclu), iar soluția apoasă a ajuns pH 7. Solidul obținut a fost mai departe supus la 6 cicluri de triturare / centrifugare alternând diisopropil eter (225 mL) și 1,4-dioxan (225 mL), cu scopul de a îndepărta produșii secundari de reacție.

Solidul obținut a fost investigat prin  $^1\text{H}$ -RMN. S-a înregistrat un spectru în  $\text{CDCl}_3$ , sub formă de suspensie deoarece produsul de reacție prezintă solubilitate scăzută în majoritatea solvenților organici. Spectrul înregistrat a fost comparat cu cel al 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridinei înregistrat în  $\text{CDCl}_3$  deoarece profilul spectral al macrociclului este asemănător cu cel al 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridinei, diferențele se regăsesc în valoarea deplasărilor chimice (ppm).



**Figura 1.** Spectrul  $^1\text{H}$ - RMN al 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridinei

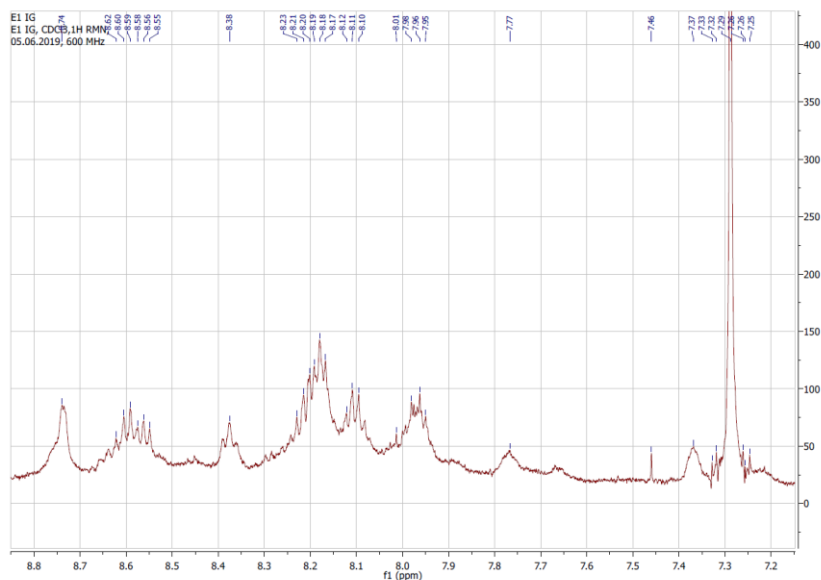
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ - 7.53 (d, 2H);  $\delta$ - 7.70 (t, 2H);  $\delta$ - 8.70 (d, 2H)



**Figura 2.** Spectrul  $^1\text{H}$ - RMN al di-keto pyrphyrin în  $\text{CDCl}_3$

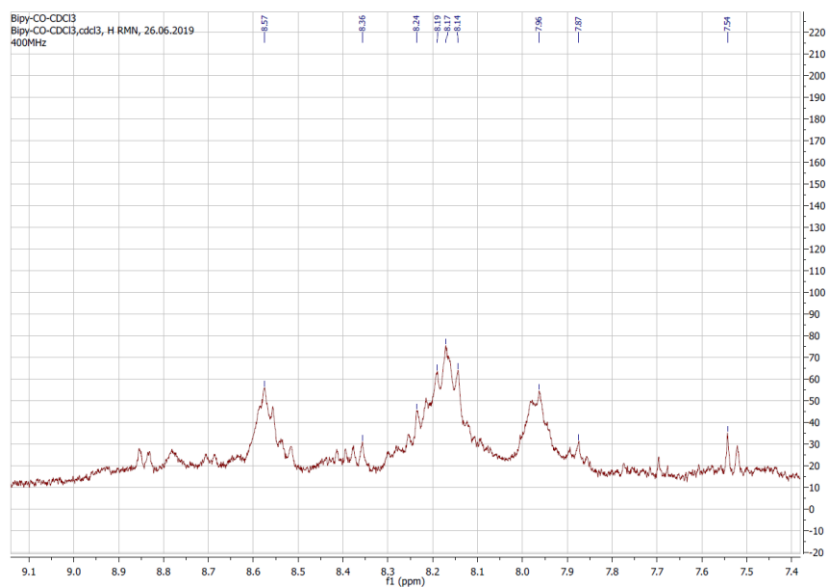
În spectrul RMN înregistrat se observă peak-urile corespunzătoare macrociclului:  $\delta$ - 7.98 (d, 2H);  $\delta$ - 8.07 (d, 2H);  $\delta$ - 8.42 (d, 2H), primele două semnale fiind mai dezecranate decât cele corespunzătoare 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridinei iar ultimul mai ecranat. În spectru se pot observa peak-uri suplimentare, care aparțin unor produși de reacție secundari sau unor impurități.

S-a încercat purificarea macrociclului prin extracții repetate în cloroform dar spectrul  $^1\text{H}$  – RMN efectuat a demonstrat faptul că macrociclul nu este stabil, acesta s-a descompus, peak-urile corespunzătoare nu au fost prezente în spectrul RMN (Figura 3).



**Figura 3.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN în  $\text{CDCl}_3$  al macrociclului după purificare

S-a efectuat din nou sinteza macrociclului urmând pașii descriși anterior dar în spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al produsului de reacție (Figura 4) nu s-au regăsit peak-urile corespunzătoare macrociclului, posibil datorită faptului ca acesta s-a descompus în etapa de prelucrare primară a produsului de reacție (ciclurile de triturare / centrifugare).

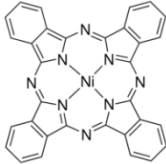
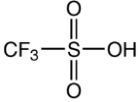
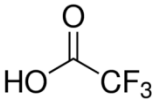
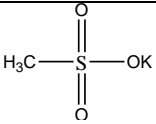
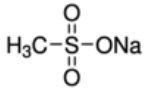


**Figura 4.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN în  $\text{CDCl}_3$  al produsului de reacție

**Concluzii:** di-keto pyrphyrin a fost sintetizat dar acesta nu a putut fi purificat; macrociclul nu este stabil chiar dacă a fost stocat la temperaturi scăzute. Se va repeta sinteza acestuia dar și procedurile de prelucrare a amestecului de reacție vor fi efectuate în atmosferă inertă. Acesta va fi stocat sub argon iar imediat după confirmarea spectrală a obținerii macrociclului, se vor efectua reacții de complexare cu nichel, mangan și fier (II) în vederea obținerii polimerilor țintă.

## 1.2 Aducți Ftalocianină nichel (II)

S-au efectuat experimente pentru obținerea și caracterizarea structurală a unor aducți de Ftalocianina nichel (II) cu acid triflic, acid trifluoroacetic, mesilat de sodiu și respectiv mesilat de potasiu (Tabel 1).

Input	<b>Ftalocianină Nichel (II) –notat PhNi</b>			
	Formula moleculară		C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> Ni	
	Structura moleculară			
	Masa moleculară		571.22 g/mol	
	<b>Co-formeri</b>			
	<b>Acid triflic (notat TrifA)</b>		<b>Acid trifluoroacetic (notat TriFAcetic)</b>	
	Formula moleculară	CHF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	Formula moleculară	CF <sub>3</sub> COOH
	Structura moleculară		Structura moleculară	
	Masa moleculară	150.07 g/mol	Masa moleculară	114.02 g/mol
	<b>Mesilat de potasiu (notat MesK)</b>		<b>Mesilat de sodium (notat MesNa)</b>	
	Formula moleculară	CH <sub>3</sub> KO <sub>3</sub> S	Formula moleculară	CH <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S
	Structura moleculară		Structura moleculară	
	Masa moleculară	134.20 g/mol	Masa moleculară	118.09 g/mol

## Aducți Ftalocianină nichel (II) Triflat

S-au efectuat patru experimente în vederea obținerii de aducți ftalocianină nichel (II) Triflat (Tabel 2-TrifA1-3).

**Metoda experimentală:** pentru obținerea aducțiilor s-a folosit metoda agitării în suspensie, etapele experimentelor fiind următoarele:

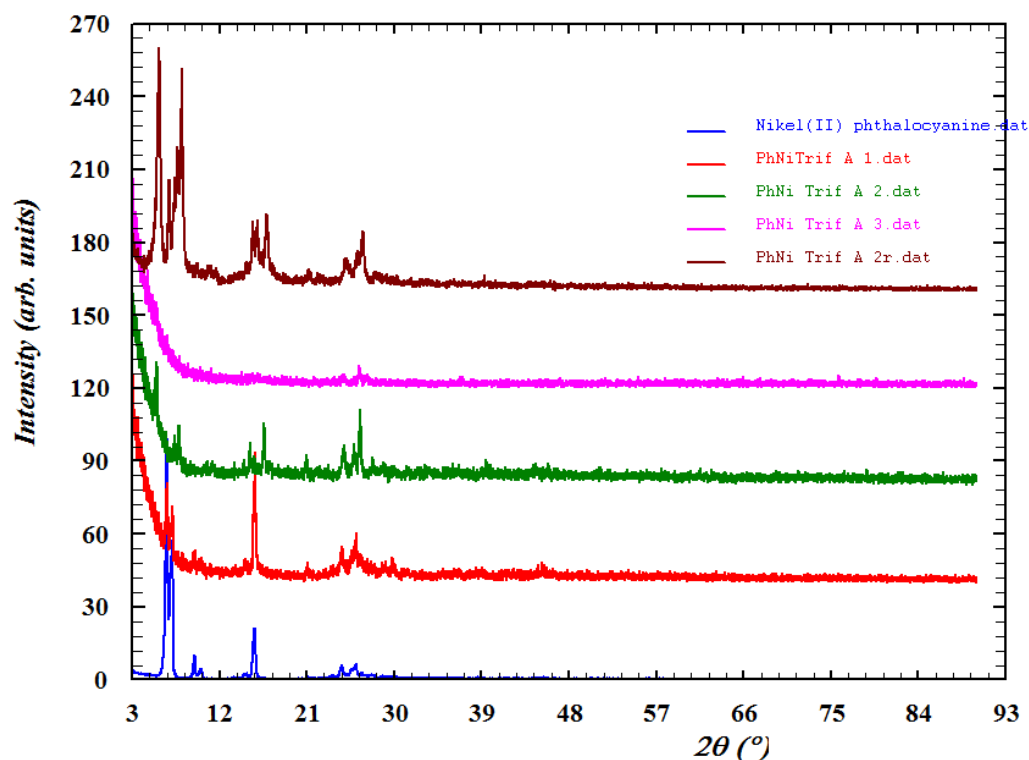
- cântărirea complexului PhNi și plasarea acestuia în sticlute de 20 mL;
- adăugarea volumului corespunzător de solvent
- adăugarea volumului corespunzător de acid triflic sub agitare magnetică;
- agitarea magnetică a amestecului de reacție pentru 24 de ore
- separarea fazelor prin centrifugare și uscarea în aer a solidului rezultat

Detaliile experimentale sunt prezentate în tabelul de mai jos (Tabel 2).

Exp ID	Cantitate PhNi (mg)	Volum TrifA (μL)	PhNi: TrifA Raport molar	Solvent	Volum solvent (μL)
--------	---------------------	------------------	--------------------------	---------	--------------------

PhNiTrifA1	20	6.18	1:2	acetonitril	3
PhNiTrifA2	20	18.54	1:6	acetonitril	3
PhNiTrifA3	20	30.09	1:10	acetonitril	3
PhNiTriA2-r	100	92.66	1:6	acetonitril	12

Probele obținute în urma experimentelor au fost analizate prin difracție de raze X pe pulberi, în scopul punerii în evidență a eventualelor modificări survenite, prin compararea difractogramelor de raze X ale acestora cu cea a complexului ftalocianină Ni (II) (Figura 5).



**Figura 5.** Compararea difractogramelor de raze X pe pulberi a PhNi start cu PhNiTrifA1-3

Rezultatele analizei difractogramelor de raze X pe pulberi sunt sumarizate în Tabelul de mai jos (Tabel 3).

Exp ID	Raport molar PhNi : TrifA	Observații
PhNiTrifA1	1:2	PhNi complexul de pornire
PhNiTrifA2	1:6	Compus nou, cristalinitate redusă
PhNiTrifA3	1:10	Amorf
PhNiTriA2-r	1:6	Compus nou

În difractograma corespunzătoare experimentului PhNiTrifA 2 se observă prezența unor peak-uri la unghiuri mici care nu aparțin complexului de pornire, indicând faptul că au avut loc modificări structurale. Totuși, cristalinitatea compusului este destul de redusă, experimentul a fost repetat la scala mai mare (x5) –PhNiTrifA 2r, obținându-se un produs cu o cristalinitate mai ridicată, fiind vizibile mai multe peak-uri comparativ cu experimentul PhNiTrifA2. Pentru a obține mai multe detalii despre structura chimică a acestuia, compusul va fi analizat prin spectrometrie de masă. De asemenea se va încerca obținerea de mono-cristale pentru a determina structura moleculară a acestuia prin difracție de raze X pe mono-cristal.

*Aducți Ftalocianină nichel (II) TriFAcetic*

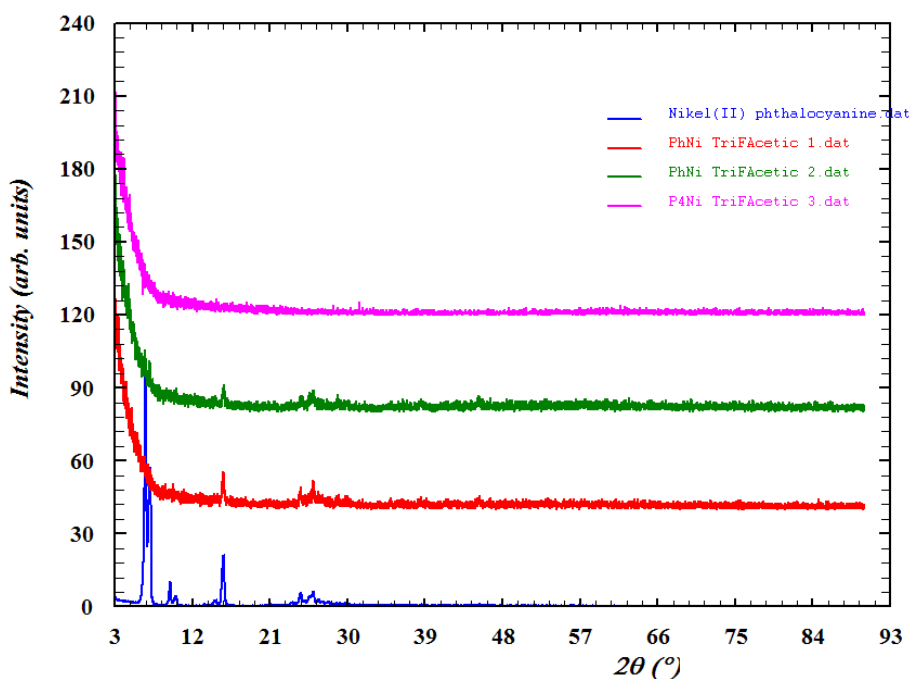
S-au efectuat trei experimente în vederea obținerii de aducți ftalocianină nichel (II) TriFAcetic (Tabel 4).

**Metoda experimentală:** pentru obținerea aducților s-a folosit metoda agitării în suspensie, etapele experimentelor fiind aceleași ca în cazul experimentelor de obținere a aducților cu acid triflic.

Detaliile experimentale sunt prezentate în tabelul de mai jos (Tabel 4).

Exp ID	Cantitate PhNi (mg)	Volum TriFAcetic ( $\mu\text{L}$ )	PhNi: TrifA Raport molar	Solvent	Volum solvent ( $\mu\text{L}$ )
PhNiTriFAcetic1	20	5.39	1:2	acetonitril	3
PhNiTriFAcetic 2	20	16.18	1:6	acetonitril	3
PhNiTriFAcetic 3	20	26.9	1:10	acetonitril	3

Probele obținute în urma experimentelor au fost analizate prin difracție de raze X pe pulberi, în scopul punerii în evidență a eventualelor modificări survenite, prin compararea difractogramelor de raze X ale acestora cu cea a complexului ftalocianină Ni (II) (Figura 6).



**Figura 6.** Compararea difractogramelor de raze X pe pulberi a PhNi start cu PhNiTriFAcetic1-3

Rezultatele analizei difractogramelor de raze X pe pulberi sunt sumarizate în Tabelul de mai jos (Tabel 4).

Exp ID	Raport molar PhNi : TrifA	Observații
PhNiTriFAcetic1	1:2	PhNi complexul de pornire
PhNiTriFAcetic 2	1:6	PhNi complexul de pornire
PhNiTriFAcetic 3	1:10	Amorf

#### Aducți Ftalocianină nichel (II) Mesilat de K și Mesilat de Na

S-a efectuat un experiment de obținere a aductului cu K și două pentru obținerea celui cu Na.

**Metoda experimentală:** pentru obținerea aducților s-a folosit *amestecării mecanice (Ball-milling)*, etapele experimentelor fiind următoarele:

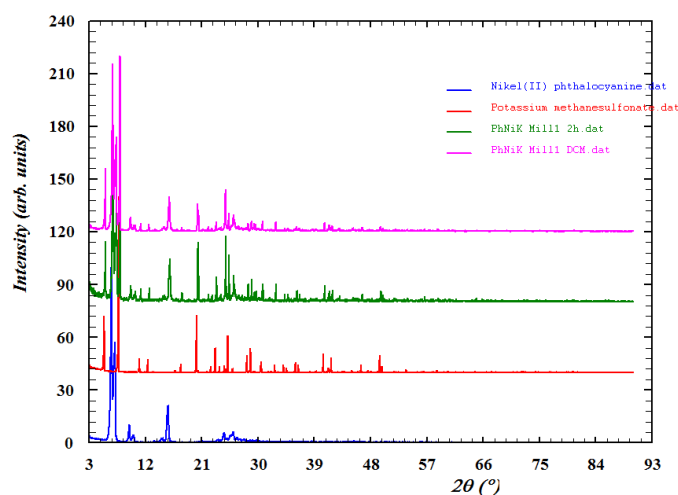
- cântărirea materialelor solide de start în cantități corespunzătoare raportului molar prezentat în tabelul de mai jos (PhNi : MesK/MesNa);

- amestecarea cu adaos de solvent-diclorometan (DCM), în moara cu bile, timp de 2 ore la o frecvență de 30Hz;
- probele recuperate au fost uscate la temperatura camerei și analizate prin difracție de raze X pe pulberi
- probele au fost suspendate în diclorometan (16 mL) și supuse agitării magnetice peste noapte (probele PhNiK Mill 1 DCM și PhNiNa Mill 1 DCM)
- separarea fazelor prin centrifugare și uscarea în aer a solidului rezultat

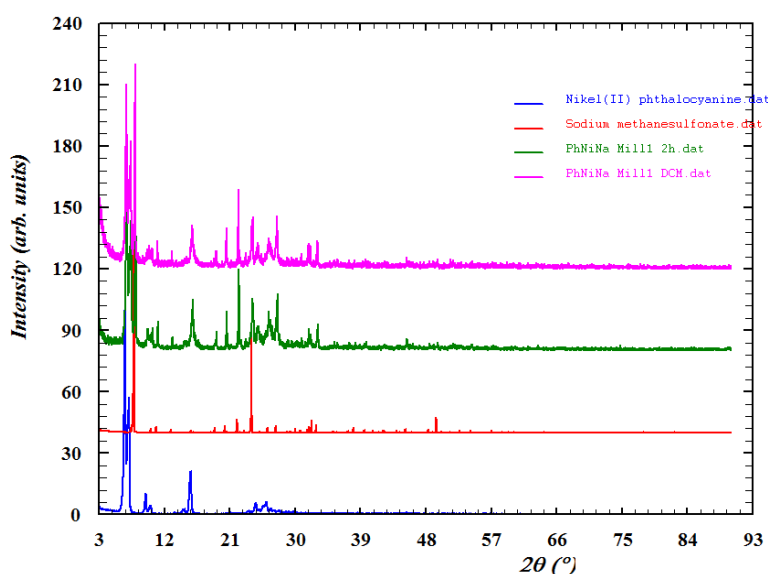
Detaliile experimentale sunt prezentate în tabelul de mai jos (Tabel 5).

Exp ID	Cantitate PhNi (mg)	Co-former	Cantitate Co-former (mg)	PhNi: Co-former Raport molar	Solvent	Volum solvent ( $\mu\text{L}$ )
PhNiK Mill 1	60	MesK	28.19	1:2	DCM	40
PhNiNa Mill 1	60	MesNa	24.08	1:2	DCM	40

Probele obținute în urma experimentelor au fost analizate prin difracție de raze X pe pulberi, în scopul punerii în evidență a eventualelor modificări survenite, prin compararea difractogramelor de raze X ale acestora cu cea a complexului ftalocianină Ni (II) și cu cea a mesilatului corespunzător (Figura 7 și Figura 8).



**Figura 7.** Compararea difractogramelor de raze X pe pulberi a PhNi start, MesK start, PhNiK Mill 1 și PhNiK Mill 1 DCM



**Figura 8.** Compararea difractogramelor de raze X pe pulberi a PhNi start, MesNa start, PhNiNa Mill 1 și PhNiNa Mill 1 DCM

Rezultatele analizei difractogramelor de raze X pe pulberi sunt sumarizate în Tabelul de mai jos (Tabel 6).

Exp ID	Raport molar PhNi : MesK/MesNa	Observații
PhNiK Mill 1	1:2	Amestec fizic între substanțele de pornire
PhNiNa Mill 1	1:2	Amestec fizic între substanțele de pornire

Analiza probelor prin difracție de raze X pe pulberi a arătat că, în cazul ambelor experimente nu s-au format aducți ai PhNi, obținându-se amestec fizic între substanțele de pornire.

**Concluzii:** În urma experimentelor de obținere de aducți ai complexului ftalocianină nichel (II), s-a obținut un compus nou, în cazul experimentului PhNiTrifA2. Structura chimică a acestuia va fi investigată prin spectrometrie de masă și RMN pe solide. De asemenea se va încerca cristalizarea acestuia în vederea determinării structurii moleculare prin difracție de raze X pe mono-cristal.

## II. Studiul interacției complexelor moleculare cu radiația laser în vederea obținerii tranzițiilor de spini.

### II.1 Selectarea frecvențelor de excitare

Identificarea și selectarea frecvențelor de excitare laser având o bună eficiență de absorbție a radiației sunt foarte importante. În acest scop, am făcut o investigație detaliată asupra parametrilor tehnici a aparatului experimental (sursa de radiație laser) pentru a putea compara cu frecvențele de absorbție obținută pe baza studiilor teoretice referitor la eficiența de absorbție a complecșilor organometalici propuse pentru sinteză chimică.

Spectrul de emisie a aparatului experimental este prezentat pe figura 9. După cum se poate observa din figura 9 domeniul spectral cu intensitate a radiație laser ridicată se poate obține pentru regiunea de frecvență 630 -1100 nm, iar domeniul UV între 330 – 630 nm arată o intensitate mult mai slabă. Din acest punct de vedere este nevoie de găsirea unor soluții tehnice bazată pe studii teoretice care să ne permită obținerea de putere laser mai ridicată. Din acest punct de vedere s-a făcut studii în cadrul acestui proiect două studii teoretice care vizează găsirea unor parametrii optime ale laserului prin care se poate ajusta intensitatea radiației emise.

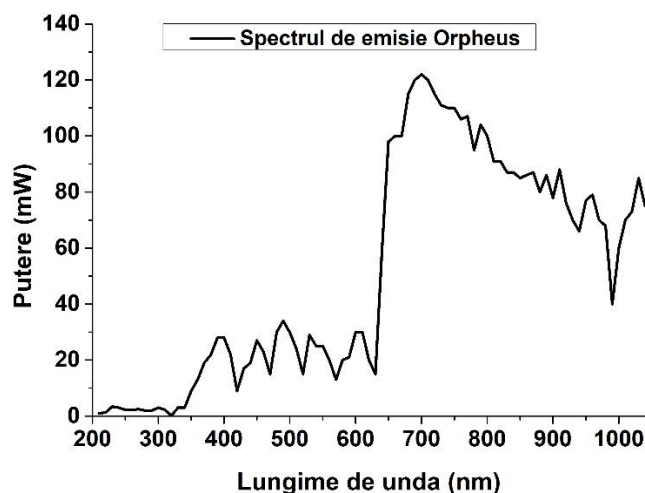


Figura 9 Spectrul de emisie în funcție de domeniul de frecvență a aparatului experiemntal.

În articolul intitulat "Macroscopic attosecond chirp compensation" autorii K. Kovács și V. Toșa (Optics Express 27 (15), 21872 (2019)) studiază prin simulări numerice procesul prin care se poate controla respectiv corecta modularea în frecvență a radiațiilor (extreme)UV de durată attosecundelor.

Procesul fizic de bază prin care se obțin aceste pulsuri de attosecunde este generarea de armonici superioare pornind de la un puls de femtosecunde în domeniul spectral IR. Generarea de armonice este un proces nelinier și implică interacțiunea unui puls laser cu un atom de gaz rar (de cele mai multe ori, dar poate fi și un alt atom sau moleculă), într-un proces care se întâmplă în trei pași distinși: în primul pas câmpul laser intens smulge prin tunelare un electron de pe ultimul strat al atomului; în pasul doi electronul se mișcă liber în câmpul laser, fiind îndepărtat de atomul părinte, iar mai apoi accelerat în sens contrar și reapropiat de atom; în ultimul pas electronul se recombina radiativ cu atomul,



și toată energia cinetică dobândită în câmpul laser este eliberată sub forma unui foton a cărui lungime de undă poate fi în domeniul VUV, XUV sau chiar în cel al razelor X moi.

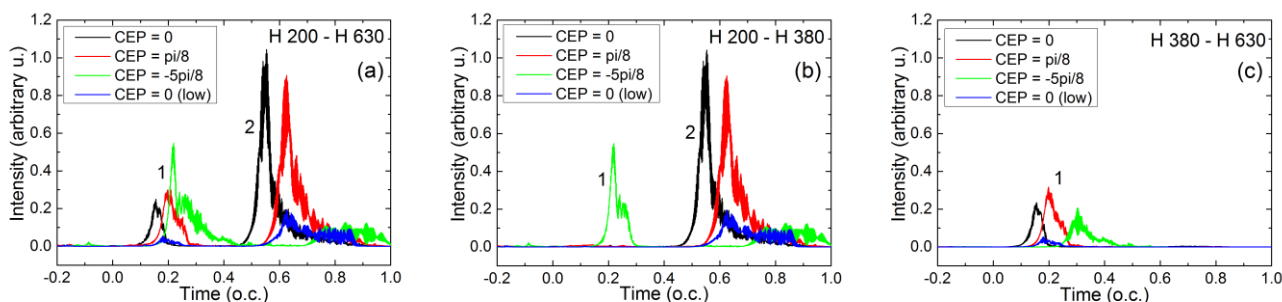
Pulsul de attosecunde rezultat are o structură temporală și spectrală complexă, deoarece rezultă dintr-un proces puternic neliniar. În plus, procesul de generare are loc la nivel macroscopic cu intensități diferite, ceea ce complică și mai mult structura temporală a pulsului rezultat din experimente. În acest articol noi arătăm că există posibilitatea de a controla și chiar de a corecta modularea în frecvență a pulsurilor de attosecunde prin propagarea lor printr-un mediu de plasmă preformat, cu densitate de plasmă cunoscută. Metoda propusă este de interes pentru laboratoarele de fizica attosecundelor, fiind relativ simplu de realizat.

O aplicație importantă a acestei metode de compensare a chirp-ului este posibilitatea de a acorda frecvența instantanee a pulsurilor UV, astfel acordarea lor la frecvența de rezonanță care facilitează procesul de spin crossover.

În al doilea articol trimis spre publicare la Scientific Reports demonstrăm că este posibilă separarea spectrală completă a pulsurilor de attosecunde emise succesiv în timp. Acest articol este intitulat "Three ways to select from two attosecond pulses", autorii fiind K. Kovács și V. Toșa.

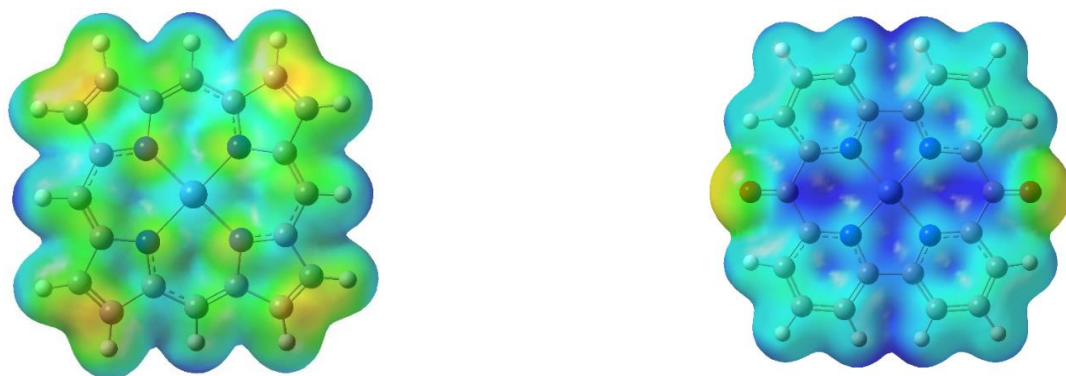
Pornind de la un puls IR de doar câteva cicluri optice, prin procesul de generare de armonici superioare se pot obține un tren de două pulsuri de attosecunde succesive, separate în timp de perioada pulsului inițial, spectral fiind în domeniul XUV, adică 150-450 eV. Datorite efectelor de propagare în mediul gazos macroscopic, cele două pulsuri XUV în mod natural se separă spectral: (1) Pulsul care vine primul în timp este în domeniul >300 eV, iar (2) pulsul al doilea conține radiație sub 300 eV, astfel încât separarea lor în domeniul spectral este completă, dependentă doar de faza pulsului inițial.

Cea mai importantă consecință a acestei proprietăți constă în faptul că separarea spectrală a celor două pulsuri XUV se întâmplă la marginea domeniului de water window, adică la oxigen K-edge. Astfel, aceste pulsuri de attosecunde se pot folosi în experimente de XUV pump – XUV probe atât pe molecule de interes biologic cât și pentru structuri organometalice.



### III. Studii teoretice de tip ab initio în vederea eficientizării comportamentului de tip spin-crossover.

S-a continuat investigațiile începute în etapa anterioară (Ianuarie – Decembrie 2018) referitor la rolul structurilor de liganzi planari în stabilitatea structurală și reversibilitatea tranzițiilor de spin a complexilor organometalici. S-a comparat două structuri de liganzi planari, cel al porfirinei care este foarte mult utilizat ca ligand planar în aceste tipuri de structuri moleculare și cel al macrociclului di-keto pyrphyrin (vezi Schema 1, pagina 1).



**Figura 10.** Suprafețele potențialului electrostatic pentru structurile de ligand planar de tip porfirină și di-keto pyrphyrin ( $e_{\min}$  (roșu) = 0.1e and  $e_{\max}$  (albastru) = 0.3e).

Din punct de vedere a stabilității structurale punctul nevralgic o constituie stabilitatea speciei moleculare având configurația de spin de tip singlet. În această conformație liganzii verticali sunt legați mai slab de miezul central definit de metalul cationic și ligandul planar, iar există posibilitatea ca acești liganzi vertical să se îndepărteze de miez, ne mai putând reface structura de coordinare octaedrică. Din acest punct de vedere am analizat suprafața potențialului electrostatic pentru cele două tipuri de miez, adică complexul de metal cationic cu ligandul planar. Cele două suprafețe sunt prezentate în figura 10. După cum se poate observa distribuția de sarcină pe structura porfirinică este mult mai abundentă (valoarea mică înseamnă mai puțină lipsă de sarcină negativă) și ca atare interacția electrostatică ceea ce se dezvoltă între electronii neîmperecheați a liganzilor vertical și centru pozitiv creat de metalul cationic va fi mult mai slabă decât pentru di-keto pyrphyrin (zona albastră înseamnă zona mai pozitivă de punctul de vedere a distribuției de sarcină). În acest caz s-a ales diferite tipuri de liganzi vertical: piridină pentru cazul cu porfirină, pirol pentru cazul di-keto pyrphyrin, respectiv mesilat neutru și anionic pentru cazul cu porfirina, respectiv di-keto pyrphyrin. Rezultatele preliminare arată că structuri metalorganice pe bază de di-keto pyrphyrin ca ligand planar au stabilitate mai bună decât cea bazată pe porfirină. Dintre liganzii verticali cea mai bună stabilitate s-a obținut pentru gruparea mesilat în forma neutră  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$  și în forma anionică  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ . S-a demonstrat faptul că tranziția de spin singlet-triplet nu înseamnă o simplă schimbare de orientare a spinului, ci o redistribuție instantaneu a distribuției de sarcină între liganzii verticali și cel planar. Pe baza acestor studii s-a demonstrat și faptul că cuplajul de spin-orbită nu se corelează cu direcția transferului de sarcină definită de legătura electrostatică puternică între metalul central și liganzii verticali. Toate aceste efecte prezentate anterior sunt o consecință a modului de deprotonare în structurile organometalice, adică deprotonare la ligandul planar în cazul structurilor bazate pe porfirină, respectiv deprotonare la liganzii verticali în cazul structurilor bazate pe di-keto pyrphyrin.

## Diseminarea rezultatelor

Rezultatele etapei au fost prezentate în cadrul a patru conferințe internaționale: ISTCP 2019, DFT 2019, CESTC 2019 respectiv PIM 2018 care cuprind o prezentă orală, respectiv trei postere. Totodată în perioada Septembrie 2018 – Ianuarie 2019 a fost elaborată o lucrare legat de fenomenul numit "Light-induced excited state spin trapping sau (LIESST)" în complexele moleculare Ni-TTP-AP, respectiv Ni-P-biAP. Lucrarea originală trimisă la revista *Physical Chemistry Chemical Physics* în anul 2018, a fost modificată și retrimisă la *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* și care a fost acceptată în 2019 (vezi lista de publicații). S-a publicat o altă lucrare referitor la modul de a controla respectiv corecta modularea în frecvență a radiațiilor (extreme) UV de durată attosecundelor în revista *Optic Express*. Rezultatele cele mai importante obținute în Etapa a 2-a de implementare au fost publicate în revista de tip open access *Molecules* A.-A. Farcaș and A. Bende: "Improving the light-induced spin transition efficiency in Ni(II)-based macrocyclic-ligand complexes", respectiv în *AIP Conference Proceedings* A.-A. Farcaș and A. Bende: "Structural stability of Ni (II)-based macrocyclic-ligand complexes with square-pyramidal and octahedral coordination configuration". Sunt în curs de evaluare alte două publicații de tip articol: 1) K. Kovács and V. Toșa: "Three ways to select from two attosecond pulses." în *Scientific Reports*, 2) A.-A. Farcaș T. A. Beu and A. Bende: "The influence of the metal-to-ligand charge transfer on the strength of the spin-orbit coupling in Ni(II)-based metal-ligand complexes", în *International Journal of Quantum Chemistry*.

## Plan de activitate pentru Etapa a 3-a de implementare

În continuare vom face eforturi considerabile pentru a obține prin sinteza chimică o formă stabilă a complexului numit *Struct\_4*. În cazul unui reușite vom porni studii experimentale prin iradierea cu fascicul laser pentru a pune în evidență comportamentul de spin-crossover controlat prin laser. Vom continua diseminarea rezultatelor obținute, în special, cele experimentale, atât ceea ce se referă la sinteza și caracterizarea structurală cât și comportamentul tranzițiilor de spini induse de câmpul electromagnetic coerent. Vom monitoriza procesul de evaluare a articolelor trimise spre publicare și în cazul în care ele necesită modificări sau completări vom face completările corespunzătoare. Vom completa raportul științific pentru anul 2019, respectiv vom face raportul științific final pentru întreaga perioadă de desfășurare a proiectului. În perioada imediat următoare a încheierii proiectului vom face eforturi considerabile pentru a realiza acele obiective care au fost formulate în Etapa a 3-a de implementare și care din cauza unor dificultăți întâmpinate la realizarea experimentală a structurilor propuse nu am reușit să-l îndeplinim în totalitate. Totodată, vom

Încerca să identifice acele rezultate care pot fi valorificate în continuare într-o formă mai complexă și la un nivel de maturitate tehnologică (TRL) mai avansată.

#### **Rezumatul etapei:**

- ✓ Prin sinteză chimică s-a încercat realizarea compusului numit *Struct\_4* ales prin design molecular descris în raportul din 2018 ca fiind unul dintre posibilele structuri organometalice cu proprietăți de tip *spin-crossover*.
- ✓ Datorită faptului că complexul inițial propus *Struct\_4* s-a descompus în etapa de prelucrare primară a produsului de reacție s-a trecut la varianta cu Ftalocianină Nichel (II) ca ligand planar pentru care s-a demonstrat forma complexată cu liganzii verticali de tip mesilat.
- ✓ S-a făcut un studiu teoretic prin care s-a propus diferite scheme de construcție a pulsurilor laseri ultrascurte în vederea îmbunătățirii intensității radiației în domeniul spectral UV (330-630 nm).
- ✓ S-a continuat investigațiile teoretice privind stabilitatea structurală, respectiv reversibilitatea tranzițiilor de spin pentru liganzi planari bazate pe cicluri de porfirină, respectiv di-keto pyrphyrin.

## Publicații

(Ianuarie – Noiembrie 2019)

### Articole ISI:

1. A.-A. Farcaș T. A. Beu and A. Bende: "*The influence of the metal-to-ligand charge transfer on the strength of the spin-orbit coupling in Ni(II)-based metal-ligand complexes*", **International Journal of Quantum Chemistry**, (2019) – în curs de evaluare.
2. K. Kovács and V. Toșa, *Three ways to select from two attosecond pulses*, **Scientific Reports**, (2019) – în curs de evaluare.
3. A.-A. Farcaș and A. Bende, *Structural stability of Ni (II)-based macrocyclic-ligand complexes with square-pyramidal and octahedral coordination configuration*, AIP Conference Proceedings, (2019) – in print.
4. A.-A. Farcaș and A. Bende, *Improving the light-induced spin transition efficiency in Ni(II)-based macrocyclic-ligand complexes*, **Molecules**, 24(23), Art. № 4249 (2019). DOI. (IF 2018 = 3.060)
5. K. Kovács and V. Toșa, *Macroscopic attosecond chirp compensation*, **Optics Express**, 27(15), Art. №: 21872, (2019). DOI. (IF 2018 = 3.561)
6. A.-A. Farcaș, T. A. Beu and A. Bende, *Mapping the light-induced intersystem crossings in Ni(II)-based macrocyclic-ligand complex-es: A DFT study*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 376, 316–323 (2019). DOI. (IF 2018 = 3.261)

### Conferințe:

1. International Conference on "Processes in Isotopes and Molecules" (PIM 2019); 25 – 27 September 2019 in Cluj Napoca, Romania; **Oral presentation**: A. Bende and A.-A. Farcaș: "*Structural stability of Ni (II)-based macrocyclic-ligand complexes with square-pyramidal and octahedral coordination configuration*".
2. 17<sup>th</sup> Central European Symposium on Theoretical Chemistry (CESTC 2019); 9 – 12 September 2019 in Burg Schlaining, Austria; **Poster presentation**: A.-A. Farcaș, T. A. Beu and A. Bende: "*The influence of the metal-ligand charge transfer effects on the structural stability and the strength of the spin-orbit coupling in Ni(II)-based metal-ligand complexes*".
3. 18<sup>th</sup> International Conference on Density-Functional Theory and its Application (DFT 2019); 22 – 26 July 2019 in Alicante, Spain; **Poster presentation**: A.-A. Farcaș, T. A. Beu and A. Bende: "*Light induced singlet-triplet transition in Ni(II)-based macrocyclic-ligand complexes*".
4. 10<sup>th</sup> Triennial Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP 2019); 11 – 17 July 2019 in Tromsø, Norway; **Poster presentation**: A.-A. Farcaș, T. A. Beu and A. Bende: "*The influence of the metal-ligand charge transfer effects on the structural stability and the strength of the spin-orbit coupling in Ni(II)-based metal-ligand complexes*".

Director proiect,

---