

## **Raport stiintific**

*privind implementarea proiectului PN-III-P4-ID-PCE-2016-0208 pentru perioada iulie 2017 – decembrie 2019.*

### **Cuprins**

1. Principalele obiective științifice ale proiectului .....	2
2. Rezultatele științifice.....	2
2.1 Descrierea modelelor teoretice utilizate în cadrul proiectului.....	3
2.1.1 Introducere .....	3
2.1.2 Metodologia de lucru.....	4
2.1.3 Teoria orbitalilor moleculari .....	5
2.1.3 Metoda multi-configurational self-consistent field (MCSCF) .....	6
2.1.4 Laplace Transformed Density Fitting Local CC2 (LT-DF-LCC2) .....	7
2.1.4 Pachetul de programe Molpro2012.1 și Orca 4.2.0.....	9
2.2 Complexului molecular Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP) functionalizat cu azopiridină (Ni-TPP-AP).....	9
2.2.1 Caracterizarea stărilor excitate și a mecanismului de relaxare geometrică pentru complexul Ni-TPP-AP .....	9
2.3 Identificarea diferitelor structuri de liganzi pentru obținerea tranzițiilor LS (low spin) HS (high spin) cât mai eficientă și bine controlabilă. ....	12
2.3.1 Validarea metodei.....	12
2.3.2 Determinarea cuplajului spin-orbită.....	13
2.3.3 Design molecular pentru diferite structuri de liganzi care includ fragmente numite "molecule antenă" cu randament ridicat de absorbție a radiației laser .....	14
2.4 Sinteza chimică respectiv caracterizarea structurală a sistemelor moleculare cu proprietăți de tip spin crossover alese în urma studiilor de design molecular .....	16
2.4.1 Sinteza chimică a noilor structuri organometalici cu proprietăți de tip spin-crossover .....	16
2.5 Studiul interacției complexelor moleculare cu radiația laser .....	23
2.5.1 Selectarea frecvențelor de excitare .....	23
2.6 Studii teoretice de tip ab initio în vederea eficientizării comportamentului de tip spin-crossover. ....	25
2.7 Concluzii finale .....	26
3. Calendarul realizărilor obiectivelor propuse în planul de realizare a proiectului.....	27
5. Publicații în cadrul proiectului .....	28
6. Participări la conferințe pe tematica proiectului .....	28

## 1. Principalele obiective științifice ale proiectului

Principalele obiective științifice formulate în propunerea proiectului PN-III-P4-ID-PCE-2016-0208 au fost:

i) Validarea modelului teoretic de lucru prin compararea rezultatelor teoretice cu cele experimentale pentru sisteme metal-organice cu proprietăți de tip spin-crossover; ii) Identificarea diferitelor structuri de liganzi organici pentru obținerea tranzițiilor LS (low spin) – HS (high spin) cât mai eficientă și bine controlabilă prin radiația laser; iii) Sinteza chimică respectiv caracterizarea structurală a sistemelor moleculare cu proprietăți de tip spin-crossover alese în urma studiilor de design molecular.

## 2. Rezultatele științifice

În cadrul raportului vom prezenta rezultatele științifice obținute pentru moleculele:

### 1. Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP)

- i) Determinarea energiilor de excitare verticală pentru complexul molecular Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP) functionalizat cu azopiridină;
- ii) Determinarea spectrelor de absorbție UV-Vis pentru complexul molecular Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP) functionalizat cu azopiridină, respectiv localizarea punctului de intersecție de tip "intersystem";
- iii) Determinarea energiilor de excitare verticală pentru complexul molecular Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP) functionalizat cu biazopiridină;
- iv) Determinarea spectrelor de absorbție UV-Vis pentru complexul molecular Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP) functionalizat cu biazopiridină, respectiv localizarea punctului de intersecție de tip "intersystem";

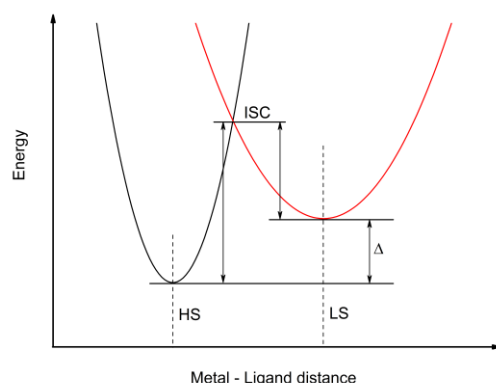
### 2. diketo-pyrphyrin

- i) Design molecular pentru diferite structuri de liganzi care includ fragmente numite "molecule antenă" cu randament ridicat de absorbție a radiației laser;
- ii) Determinarea stărilor electronice excitate, respectiv spectrele de absorbție UV-VIS pentru diketo-pyrphyrin;
- iii) Localizarea punctelor de tip intersystem crossing (ISC) și determinarea cuplajului spin-orbită pentru structuri metal-organice pe bază de diketo-pyrphyrin;
- iv) Selectarea sistemelor organometalice care arată o eficiență sporită pentru tranziția LS ↔ HS (spin crossover) pe baza rezultatelor anterioare;
- v) Sinteza chimică a structurilor organometalici propuse pe baza studiilor teoretice;
- vi) Caracterizarea prin tehnici spectroscopice de tip RMN, și Raze-X a macrociclurilor de tip organometalici cu structura de liganzi planari pentru structuri metal-organice pe bază de diketo-pyrphyrin;

## 2.1 Descrierea modelelor teoretice utilizate în cadrul proiectului

### 2.1.1 Introducere

Materiale cu proprietăți de tip „*spin crossover*” (SCO) sau „*spin transition*” (ST) prezintă un interes major prin potențialele aplicații ca memorii moleculare, senzori sau comutatori moleculari<sup>1</sup>. Ideea de bază care stă în spatele acestui fenomen este ca printr-o perturbație externă, fie temperatură, presiune sau lumină excitatoare, sistemul, având o stare de spin bine definită trece într-o altă stare stabilă dar cu multiplicitate diferită de spin. Dacă trecerea este de o singură direcție sistemele respective se încadrează în categoria materialelor cu proprietăți de tip ST, iar dacă această tranziție este reversibilă ele au proprietăți de tip SCO. Trecerea dintr-o stare de spini numită „*low spin state*” (LS) cu multiplicitate joasă (de ex.  $S=0$ ) într-o stare de spini cu multiplicitate mai ridicată (de ex.  $S=2$ ), numită „*high spin state*” (HS) implică schimbări în volum, al răspunsului magnetic sau pur și simplu a culorii materialului<sup>2</sup>. Noutatea constă în faptul că aceste proprietăți pot fi exploatare pentru a realiza sisteme moleculare cu volum variabil manipulat prin radiația laser sau sisteme cu stări magnetice controlabile. Schema energetică a fenomenului de tip SCO este prezentată în figura următoare:



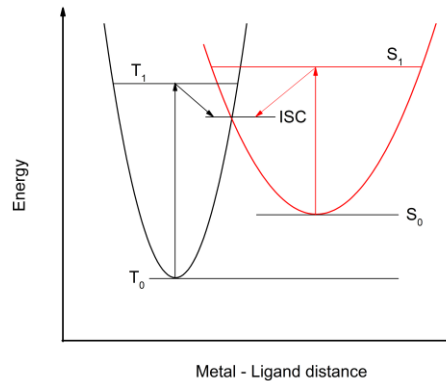
**Figura 1.** Schema energetică a fenomenului de tip SCO.

Așa cum se poate observa din diagrama prezentată în figura 1, tranziția dintr-o stare într-o altă stare stabilă de spini implică trecerea barierei de potențial definită print punctul izoenergetic numit „*intersystem crossing*” (ISC). În acest caz, stimulul extern nu face altceva decât să o ajute sistemul pentru a trece de această barieră. Pe de altă parte schimbarea stării de spini din HS în LS sau invers implică și un cuplaj de spini suficient de puternic astfel încât tranziția să se facă cu o eficiență bună în ambele direcții. În cazul în care bariera de potențial este relativ mare ( $> 1$  eV) efectele de temperatură sau de presiune nu mai sunt în stare să-l ajute sistemul să treacă dintr-o stare stabilă într-o altă stare stabilă de spini. Singura posibilitate pentru a trece această barieră este să-l utilizăm proprietățile stărilor electronice excitate astfel încât prin excitare sistemul trece într-o stare apropiată sau chiar superioară energetic punctului ISC de unde se poate ajunge mult mai ușor în cealaltă stare de spin (Vezi figura 2). Tranziții de spini induse de radiația electromagnetică (Light Induced Excited Spin State Trapping - LIESST) a fost prima dată observată

<sup>1</sup> J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.*, **12**, 2062 (2005).

<sup>2</sup> A. Hauser, *Topics in Current Chemistry*, **234**, 786 (2004).

de Decurtins<sup>3</sup> și colaboratorii în anul 1984 în cazul sistemului Fe-(propyltetrazole)<sub>6</sub>-(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Folosind o sursă de radiație de 514 nm sistemul aflat inițial în starea de spin LS a fost transferat într-o altă stare metastabilă ( $T \approx 1 \mu\text{s}$ ) având starea de spini HS. Doi ani mai târziu, în 1986, unul dintre autori<sup>4</sup> a reușit să inducă și transformarea inversă HS  $\rightarrow$  LS folosind o altă lungime de undă având valoarea de 752.7 nm.



**Figura 2.** Schema energetică a fenomenului de tip SCO indusă de radiația electromagnetică.

### 2.1.2 Metodologia de lucru

Fiind sisteme supramoleculare cu un număr mai mare de 50 – 60 de atomi, metodele teoretice bazate pe rezolvarea ecuației Schrödinger, respectiv determinarea unor proprietăți moleculare cu ajutorul funcției de undă devine aproape imposibilă. Teoria funcționalelor de densitate (Density Functional Theory – DFT)<sup>5</sup> poate fi considerată ca o soluție alternativă care descrie sistemul electronic la nivelul densității de electroni (depinde coordonatele XYZ) și nu a funcției de undă (un număr de  $3N$ ,  $N = \text{nr. atom}$ ). DFT, fiind astfel o teorie mai simplă și ca atare pot fi abordate sisteme moleculare cu un număr de atomi mai mare. În cadrul teoriei DFT, acuratețea descrierii sistemelor moleculare este dată de forma funcționalei de schimb-corelație. Ca atare, pentru a avea o abordare cât mai corectă este nevoie să folosim funcționale care includ atât efectele interacției de schimb prin includerea termenului de tip „exact exchange” cât și efectele de corelație care conțin ambii termeni de tip dinamic (corelație între perechi de electroni), respectiv de tip static (corelație între stări electronice apropiate energetic).

**Validarea metodei.** Pentru a valida metoda de lucru alegem un caz relativ simplu pentru care metodele teoretice cu un cost computațional ridicat, cum ar fi metode multireferință sau coupled cluster pot fi aplicate cu succes. Din acest punct de vedere considerăm că molecula de fenotiazină este o alegere potrivită prin faptul ca pe o parte conține fragmente moleculare cu caracter aromatic, respectiv hetero atomi de tipul azot sau sulf, iar pe de altă parte este o moleculă suficient de mică pentru care pot fi aplicate cu succes metode avansate de tipul *equation-of-motion coupled cluster* (EOM-CCSD)<sup>6</sup>, *laplace transformed*

<sup>3</sup> S. Decurtins, P. Gutlich, C. P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 1 (1984)

<sup>4</sup> A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **124**, 543 (1986).

<sup>5</sup> P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*. **136** (3B), B864 (1964).

<sup>6</sup> T. Korona and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **118**(7), 3006 (2003).

*density fitting local CC2* (LT-DF-LCC2)<sup>7</sup> și *multireference self consistent field* (MCSCF)<sup>8</sup>. În cazul moleculei de fenotiazină am comparat rezultatele obținute prin cele trei metode avansate, definite anterior, cu metoda DFT considerând funcționala de schimb-corelație MN12-SX<sup>9</sup>. Datele pentru energiile stărilor electronice excitate, a tăriei oscilatorului (intensitatea absorbției) pentru primele trei stări excitate obținute cu patru metode teoretice diferite sunt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1.** Energia de excitare vertical în eV (și în nm) respective tăria oscilatorului pentru primele trei stări excitate ale fenotiazinei obținute cu diferite metode teoretice.

	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>
MCSCF	5.39 eV (230 nm) 0.0027	5.52 eV (224.7 nm) 0.0344	5.71 eV (217.2 nm) 0.0607	--
EOM-CCSD	4.34 eV (285.9 nm) 0.0006	4.50 eV (275.5 nm) 0.0274	4.64 eV (267.3 nm) 0.0497	--
LT-DF-LCC2	3.66 eV (338.9 nm) 0.0006	3.94 eV (314.7 nm) 0.0271	4.10 eV (302.3 nm) 0.0778	4.90 eV (252.9 nm) 0.1311
MN12-SX	3.80 eV (326.3 nm) 0.0004	4.19 eV (296.1 nm) 0.0301	4.33 eV (286.3 nm) 0.1090	5.21 eV (238.1 nm) 0.1818
Exp. <sup>10</sup>	--	320 nm	--	250 nm

După cum se poate observa metoda avansată LT-DF-LCC2 reproduce cu o bună aproximație frecvențele de absorbție UV-Vis. Celelalte metode avansate de tipul MCSCF și EOM-CCSD subestimează substanțial valorile experimentale, ca atare ele nu pot fi folosite pentru a calibra metoda DFT<sup>11</sup>. Funcționala de schimb corelație MN12-SX prezintă o soluție viabilă pentru studiul stărilor excitate prin faptul că valorile energetice a stărilor electronice excitate sunt foarte apropiate de cele obținute prin metoda avansată LT-DF-LCC2. Energiile LT-DF-LCC2 sunt puțin subestimate dar diferența dintre cele două seturi de rezultate este mică.

### 2.1.3 Teoria orbitalilor moleculari

Energia totală a unui sistem molecular în aproximația Born-Oppenheimer, nerelativist și independent de timp se poate obține prin rezolvarea ecuației [1,2]:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1.1)$$

unde  $\hat{H}$  este operatorul Hamiltonian al sistemului,  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  reprezintă funcția de undă, iar E este energia. Acest sistem de ecuații definit prin Eq. (2.1.1) este defapt o problema de valori și vectori proprii definita în cadrul teoriei Hartree-Fock (HF). Funcția de undă satisface proprietăți fundamentale ale unui sistem fermionic, și anume este o funcție asimetrică. O asemenea funcție poate fi construită cu ajutorul unui determinant de tip Slater:

<sup>7</sup> D. Kats, T. Korona and M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **125**(10), 104106 (2006).

<sup>8</sup> P. Celani and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **112**(13), 5546 (2000).

<sup>9</sup> R. Peveratia and D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16187 (2012).

<sup>10</sup> J. A. VanAllan, G. A. Reynolds and R. E. Adel, *J. Org. Chem.* **27**, 1659 (1962).

<sup>11</sup> A. Bende, *AIP Conf. Proc.*, **1917**, 020002 (2017).

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.1.2)$$

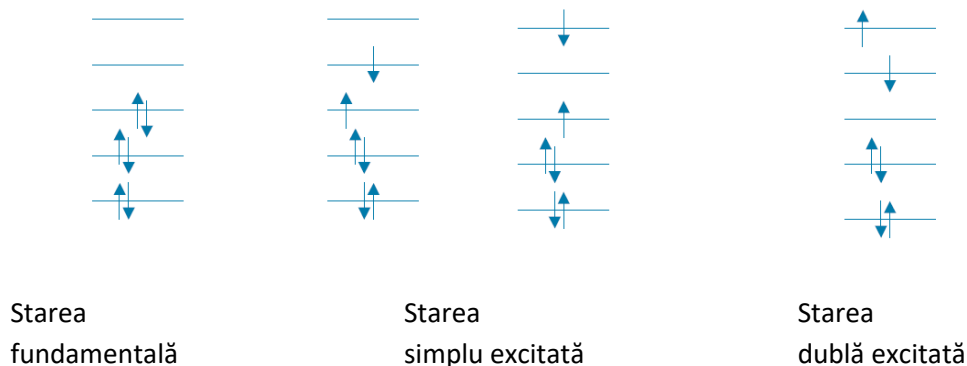
unde  $\varphi_i(r_i)$  reprezintă funcțiile de undă unielectronice. Forma Hamiltonianului în aproximația Born-Oppenheimer, adică a electronilor într-un câmp static exterior generat de sarcinile nucleelor este:

$$\hat{H} = \hat{T}_{cin} + \hat{T}_{Nuc-El} + \hat{T}_{El-El} \quad (2.1.3)$$

unde  $\hat{T}_{cin}$  este energia cinetică a sistemului,  $\hat{T}_{Nuc-El}$  descrie interacția nucleelor cu electroni (care nu este altceva decât interacția electronilor cu câmpul static exterior al nucleelor), iar  $\hat{T}_{El-El}$  reprezintă interacția între electroni.

### 2.1.3 Metoda multi-configurational self-consistent field (MCSCF)

Funcțiile de undă date prin ecuațiile 2.1.1 și 2.1.2 sunt definite numai pentru a descrie starea fundamentală a stărilor electronice pe motiv că determinantul Slater prin definiție (construcție) reprezintă această stare electronică.



**Figura 2.1.1.** Schema de definiție a determinantilor de tip Slater pentru starea fundamentală și diferite stări excitate.

Prin combinația liniară a mai multor determinanți Slater (unde pe lângă determinantul stării fundamentale includem și determinanți pentru starea excitată) avem posibilitatea să definim funcția de undă de tip multireferință care poate descrie simultan atât starea electronică fundamentală cât și stările electronice excitate până la un ordin dorit. Schema de construcție a acestor determinanți este ilustrată în figura 2.1.1. Din cauza alegerii funcției de undă de probă bazată pe dezvoltarea uni-electronică, în unele cazuri mai speciale cum ar fi stări cuasi-degenerate sau stări excitate vom obține rezultate eronate din cauza alegerii unui singur determinant Slater. Aceasta situație poate fi corectată dacă în construirea funcției de undă inițială (funcția probă) includem mai multe tipuri de determinanți Slater care conțin și excitări uni-electronice – și care sunt asemănătoare cu determinantul Slater al stării fundamentale dată de ec. (2.1.2), dar cu pozițiile  $i$  și  $j$  permutate. Astfel se obține o funcție de undă de tip MCSCF care seamănă cu funcția de undă trunchiată din teoria interacției de configurație:

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle \quad (2.1.4)$$

Includerea unui număr mare de excitări uni-electronice înseamnă generarea unui număr mare de determinanți Slater  $\binom{2k}{k}^2$ ; de exemplu pentru un număr de 18 orbitali va ajunge la o combinație de 2.363.904.260 de determinanți Slater. În asemenea situații calculele sunt aproape imposibil de realizat și ca atare dimensiunea funcției de undă  $\Psi_{MCSCF}$  trebuie redusă. Dacă considerăm ca “orbitali activi” numai o parte din orbitalii de valență avem posibilitatea să reducem dimensiunea funcției de undă  $\Psi_{MCSCF}$ . Această metodă se numește Complet Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) definită prin combinația (m,n), unde  $m$  este numărul de electroni din spațiul activ, iar  $n$  este numărul de “orbitali activi”. Prin metoda CASSCF se pot estima efectele de corelare statică care provin din forma cuasi-degenerată a unor stări electronice. Această metodă însă nu poate să acopere efectele de corelare dinamică care apar din cauza mișcării corelate ale electronilor. Pentru a include și aceste efecte s-a elaborat metodele multi reference configuration interaction (MRCI), respectiv aplicarea teoriei perturbațiilor pentru metoda CASSCF (CASPT2). Diferite stări – fie starea fundamentală sau stări excitate – care aparțin aceluiași grup de simetrie moleculară pot fi calculate împreună prin metoda state-averaged CASSCF (SA-CASSCF) ca fiind:

$$E_{SA-CASSCF} = \sum_I \omega_I E_I \quad (2.1.5)$$

unde  $\omega_I$  reprezintă un factor prin care este definită contribuția fiecărei stări în parte la energia finală  $E_{SA-CASSCF}$ . Din aceste calcule de tip SA-CASSCF putem obține energiile stărilor implicate cât și funcțiile de undă ortogonale pentru fiecare stare energetică în parte. Aceste calcule pot fi utilizate în cazuri mai speciale cum ar fi intersecții conice (conical intersection) – când două suprafețe de potențial a două stări diferite se intersectează – sau avoided crossing – când cele două suprafețe de potențial a două stări diferite sunt apropiate. Metodele clasice prezentate mai sus sunt greu de utilizat în cazul unor molecule mai mari unde avem un număr mare de stări uni-electronice care pot avea implicații în stările excitate. Dacă vrem să determinăm și efectele de corelare dinamică volumul de calcul poate crește cu încă una sau două ordine de mărime. În cursul anilor au fost introduse diferite tehnici de aproximare cum ar fi density-fitting<sup>12,13,14</sup>, localizare de orbitali<sup>15,16,17</sup> sau teoria de corelare explicită  $R_{12}$ <sup>18,19,20,21</sup>.

#### 2.1.4 Laplace Transformed Density Fitting Local CC2 (LT-DF-LCC2)

Energia de excitare de tip CC2 definită prin  $\omega_{\bar{m}}$  a stărilor excitate individuale  $\Psi^{\bar{m}}$  (unde  $\bar{m}$  reprezintă indicele stării excitate) este problema de valori proprii:

$$\mathbf{A}\mathbf{R}^{\bar{m}} = \omega_{\bar{m}}\mathbf{M}\mathbf{R}^{\bar{m}} \quad \text{și} \quad \tilde{\mathbf{L}}^{\bar{m}}\mathbf{A} = \omega_{\bar{m}}\tilde{\mathbf{L}}^{\bar{m}}\mathbf{M} \quad (2.1.6)$$

<sup>12</sup> O. Vahtras, J. Almlöf, M.V. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 514 (1993).

<sup>13</sup> M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9986 (2000).

<sup>14</sup> M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **114**, 661 (2001).

<sup>15</sup> P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 151 (1983).

<sup>16</sup> S. Saebo, P. Pulay, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 213 (1993).

<sup>17</sup> C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6286 (1996).

<sup>18</sup> W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta*, **68**, 445 (1985).

<sup>19</sup> W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-No, E. F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **25**(3), 427 (2006).

<sup>20</sup> J. Noga, S. Kedžuch, J. Šimunek, S. Ten-No, *J. Chem. Phys.*, **128**, 174103 (2008).

<sup>21</sup> T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **127**, 221106 (2007).

unde  $\mathbf{A}$  este Jacobianul definit în teoria CC2 ca fiind

$$A_{\mu_i \nu_j} = \begin{pmatrix} \langle \tilde{\mu}_1 | [\hat{H}, \tau_{\mu_1}] \exp(T_2) | 0 \rangle & \langle \tilde{\mu}_1 | [\hat{H}, \tau_{\mu_2}] | 0 \rangle \\ \langle \tilde{\mu}_2 | [\hat{H}, \tau_{\mu_1}] | 0 \rangle & \langle \tilde{\mu}_2 | [\hat{F}, \tau_{\mu_1}] | 0 \rangle \end{pmatrix} \quad (2.1.7)$$

unde  $\tau_{\mu_i}$  este operatorul covariant a excitării uni- sau bi-particule, respectiv  $\langle \tilde{\mu}_i |$  operatorul contravariant a funcțiilor stării configuraționale.  $\hat{H}$  și  $F$  reprezintă operatorii Hamiltonian, respectiv Fock. Introducerea aproximației orbitalilor localizați înseamnă folosirea în locul orbitalilor canonici delocalizați acești orbitali localizați în spațiu pe baza faptului că efectele de corelare dinamică au un caracter care depinde de distanța spațială între orbitali. Scalarea foarte abruptă, proporțională cu  $N^5$ , unde  $N$  reprezintă numărul funcțiilor de bază, a metodelor de corelare post-Hartree-Fock este considerată a fi neaccesibilă din punct de vedere a modelării moleculare. În structuri de tip izolator fenomenul de corelare de electroni este dominat de efectele de lungă distanță prin dispersie, care descrește cu  $R^{-6}$ , unde  $R$  este distanța dintre două fragmente. Deasemenea, scalarea abruptă a metodelor de corelare provine tocmai din natura non-locală a orbitalilor canonici Hartree-Fock (HF). Deoarece orbitalii ocupați pot fi permutați și rotați între ei fără să schimbe funcția de undă de tip HF, este foarte posibil să alegem acești orbitali în așa fel încât să maximizăm caracterul lor local. În teoria MP2 local (LMP2) dezvoltarea generală a funcției de undă de ordinul întâi:

$$|1\rangle = T_{ab}^{ij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle \quad (2.1.8)$$

este înlocuit cu o expresie similară, dar cu restricții pentru limitele de însumare:

$$|1\rangle = \sum_{i,j \in \mathcal{P}} \sum_{a,b \in [i,j]} T_{ab}^{ij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle \quad (2.1.9)$$

Aici  $\mathcal{P}$  este o listă de perechi, care conține acele perechi de orbitali moleculari localizați (LMO<sup>22</sup>) care sunt apropiați între ei (pe baza unor criterii care pot fi variate). Domeniul de excitare a orbitalilor  $[i, j]$  sunt seturi de orbitali atomici de proiecție (PAO<sup>23</sup>) care sunt suficient de aproape de orbitalii  $i$  sau  $j$  a LMO-ului. Numărul de termeni în dezvoltarea definită prin eq. (2.1.8) crește cu  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$  pe când cel definit cu eq. (2.1.9) crește numai liniar cu dimensiunea sistemului. Tratarea de tip ab initio a efectelor de corelare între electroni necesită evaluarea integralelor de repulsie între electroni (ERI<sup>24</sup>):

$$\langle pr | r_{12}^{-1} | qs \rangle = (pq | rs) \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\varphi_p^*(1) \psi_q(1) \varphi_r^*(2) \psi_s(2)}{r_{12}} \quad (2.1.10)$$

și costul calculării lor (în general transformarea lor de la orbitali atomici la orbitali moleculari) crește foarte rapid. Sunt multe tehnici de aproximare care încearcă să reducă aceste costuri computaționale dintre care tehnica de tip “density-fitting” (DF) s-a dovedit a fi cea mai performantă, conceptual simplă și induce erori foarte mici în evaluarea energetică a sistemului molecular. Ideea pe care se bazează metoda DF este foarte

<sup>22</sup>Local Molecular Orbitals

<sup>23</sup>Projected Atomic Orbitals

<sup>24</sup>Electron Repulsion Integrals



simplă: componentele  $|pq\rangle$  și  $|rs\rangle$  care apar în formula ERI (ec. (2.1.10)) sunt produsele unor densități care pot fi dezvoltate (aproximativ) cu ajutorul unei baze:

$$|pq\rangle \approx |\widetilde{pq}\rangle = D_A^{pq} |A\rangle. \quad (2.1.11)$$

Coeficientul  $D_A^{pq}$  trebuie optimizat în așa fel încât eroarea  $|pq\rangle - |\widetilde{pq}\rangle$  să fie cât mai mică. Astfel putem aproxima integrala lui ERI prin :

$$|(pq|rs)\rangle \approx (\widetilde{pq}|\widetilde{rs}\rangle) = D_A^{pq} J_{AB} D_B^{rs}. \quad (2.1.12)$$

care conține în partea dreaptă membri de tip 2- și 3-index și unde  $J_{AB}$  este definit ca fiind:

$$J_{AB} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{A(1)B(2)}{r_{12}} \quad (2.1.13)$$

Introducerea acestor aproximații reduce volumul de calcul și ca atare calcularea stărilor excitate pentru molecule cu dimensiuni medii folosind efecte de corelare între electroni devine accesibilă.

### 2.1.4 Pachetul de programe Molpro2012.1 și Orca 4.2.0

Molpro2012.1<sup>25</sup> este un pachet de programe de chimie cuantică care conține diferite metode de tip *ab initio* cum ar fi: Hartree-Fock, Metode Perturbaționale de tip Møller-Plesset (MP) de ordinul 2-5, Teoria Funcționalelor de Densitate (DFT) cu peste 50 de funcționale de schimb-corelare, Metode bazate pe teorii de tip multireferință – CASSCF, MRCI, CASPT2, Metode de tip coupled-cluster – LT-DF-LCC2, EOM-CCSD. Pentru majoritatea metodelor sunt implementate și metoda de gradienti pentru optimizare a geometriei moleculei la nivelul teoriei date. Poate fi rulat în paralel folosind mediile de paralelizare MPI<sup>26</sup> sau GA<sup>27</sup> Toolkit. Calculele de tip TD-DFT, respectiv localizarea punctelor de intersecție de tip ISC sau MECP au fost făcute folosind pachetul de programe Orca 4.2.0<sup>28</sup>.

## 2.2 Complexului molecular Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP) functionalizat cu azopiridină (Ni-TPP-AP)

### 2.2.1 Caracterizarea stărilor excitate și a mecanismului de relaxare geometrică pentru complexul Ni-TPP-AP

Pentru a obține o concordanță și mai bună pentru metoda MN12-SX am ales complexului molecular Ni-TPP-AP care prezintă un comportament de tip „spin crossover” și pentru care există în literatura de specialitate date experimentale referitor la spectrele de absorbție UV-Vis<sup>29</sup>.

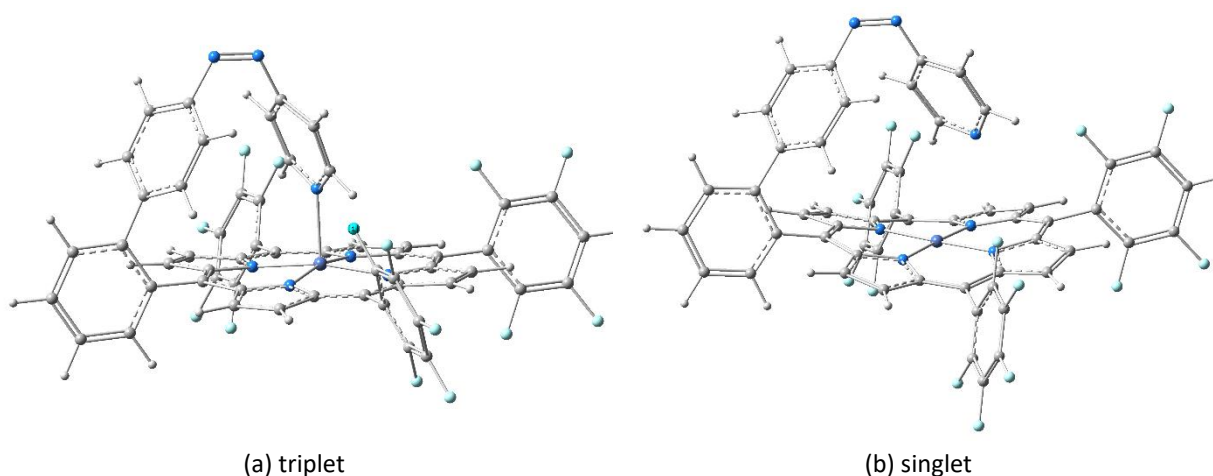
<sup>25</sup> MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others, see <http://www.molpro.net>.

<sup>26</sup>Message Passing Interface

<sup>27</sup>Global Array

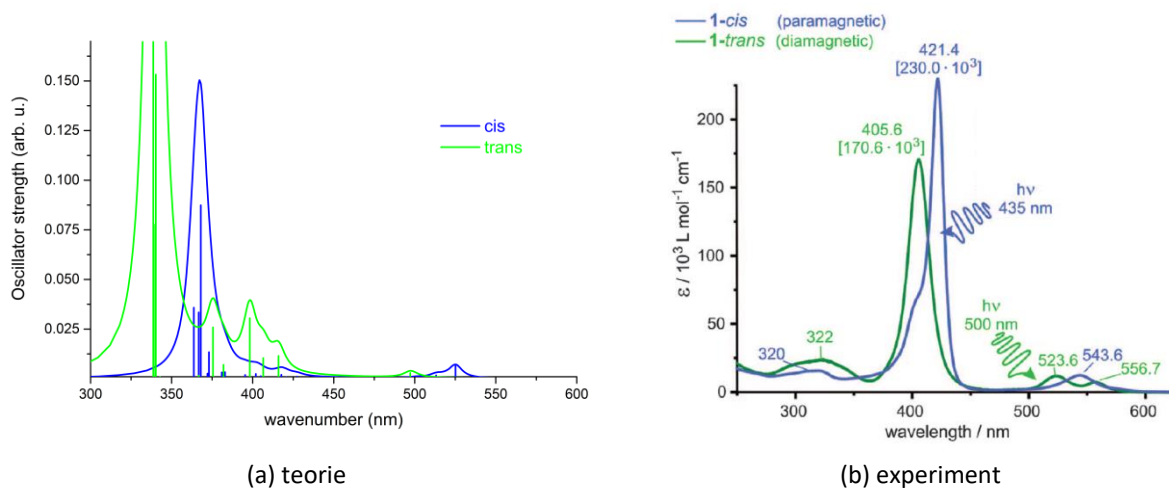
<sup>28</sup> Neese, F.; "Software update: the ORCA program system, version 4.0" *WIREs Comput Mol Sci*, **8**, e1327, (2017).

<sup>29</sup> S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuzcek, R. Herges, *Science*, **331**, 445 (2011).



**Figura 3.** Configurația geometrică a complexului molecular Ni-TPP-AP în cele două stări de spini triplet (a), respectiv singlet (b).

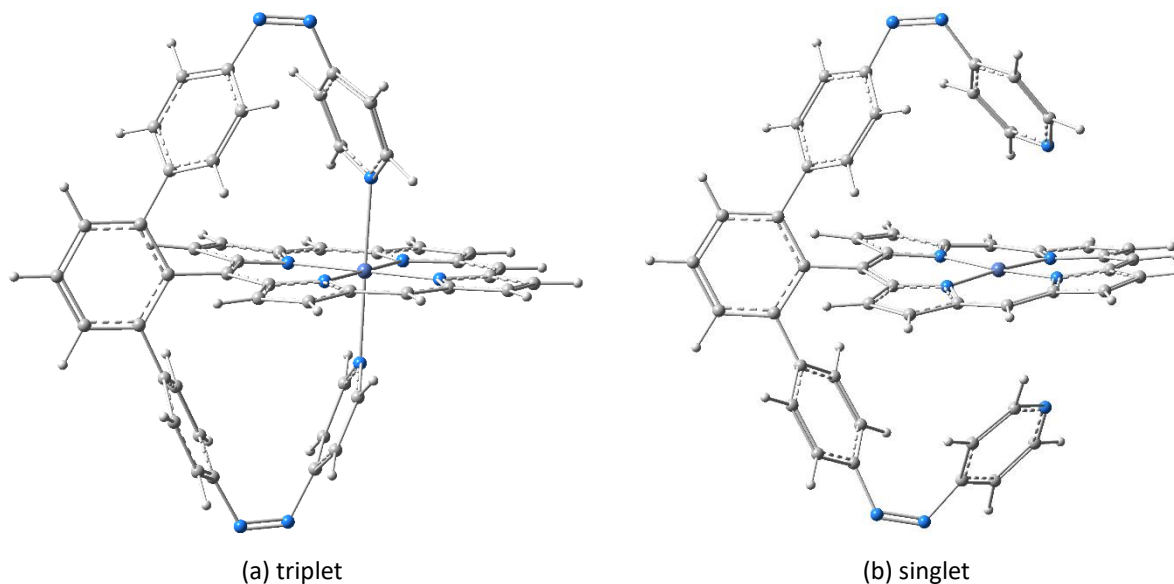
S-a optimizat geometria de echilibru atât în configurația de spini singlet cât și triplet și pentru care am calculat spectrele teoretice de absorbție UV-Vis considerând ca metodă de descriere MN12-SX/def2-TZVP și incluzând primele 30 de stări electronice excitate. Structurile geometrice pentru Ni-TPP-AP având cele două stări de spini sunt prezentate în figura 3, iar spectrele de de absorbție UV-Vis sunt prezentate în figura 4.



**Figura 4.** Spectrele de absorbție UV pentru complexului molecular Ni-TPP-AP obținute prin modelare teoretică (a), respectiv prin tehnici experimentale<sup>11</sup> (b).

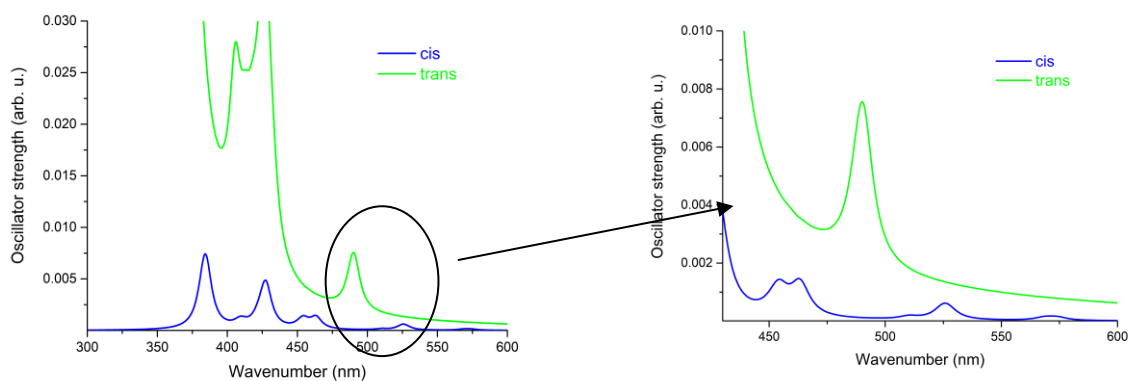
După cum se poate observa, spectrul teoretic de absorbție UV-Vis calculată prin metoda MN12-SX/def2-TZVP reproduce cu o bună aproximare forma spectrală și poziția picurilor de absorbție obținută prin tehnici experimentale. Deplasarea spre roșu (diferența față de valorile experimentale) este în medie  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Diferența de energie ( $\Delta E = E_T - E_S$ ) între cele două stări de spini este  $0.533 \text{ eV}$  pentru geometria de echilibru a stării triplet, respectiv  $-2.017 \text{ eV}$  pentru geometria de echilibru a stării singlet. Iar diferența conformațională între geometriile de echilibru a stărilor singlet, respectiv triplet este  $0.227 \text{ eV}$ . În cazul complexului molecular Ni-TPP-AP avem un schemă de coordinare în formă piramidală, dar este la fel de interesant și schema de coordinare octaedrică. Din acest motiv am construit un alt complex molecular, unde în locul unui singur fragment de azopiridină am considerat două fragmente astfel încât atomul de

azot din al doilea fragment de azopiridină face o nouă legătură de coordinare și la sfârșit obținem pentru atomul de nichel (II) schema de coordinare octaedrică. Totodată din cauza volumului mare de calcul am renunțat la cele trei grupări de pentafluorofenili (Ni-P-biAP).



**Figura 5.** Configurația geometrică a complexului molecular Ni-P-biAP în cele două stări de spini triplet (a), respectiv singlet (b).

**Aplicații în cazul complexului molecular Ni-P-biAP.** La fel ca și în cazul precedent am determinat geometria de echilibru pentru cele două configurații de spini singlet, respectiv triplet. După care am generat spectrele teoretice de absorbție UV-Vis incluzând în mod asemănător primele 30 de stări electronice excitate. Structurile geometrice pentru Ni-TPP-biAP având cele două stări de spini sunt prezentate în figura 5, iar spectrele de de absorbție UV-Vis sunt prezentate în figura 6.



**Figura 6.** Spectrul de absorbție UV pentru complexului molecular Ni-P-biAP obținute prin modelare teoretică.

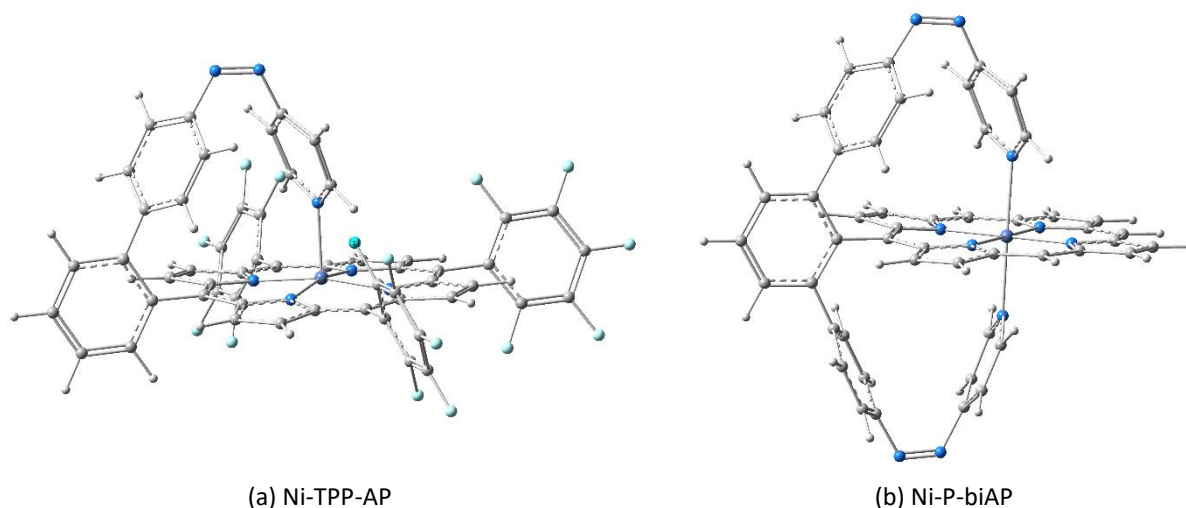
Diferența de energie ( $\Delta E = E_T - E_S$ ) între cele două stări de spini este 0.947 eV pentru geometria de echilibru a stării triplet, respectiv -0.978 eV pentru geometria de echilibru a stării singlet. Iar diferența conformațională între geometriile de echilibru a stărilor singlet, respectiv triplet este 0.135 eV.

**Punctele de tip intersystem crossing (ISC).** Prin algoritmul numit „Penalty Function”<sup>30</sup> am identificat posibilele puncte de intersecție pe hiper-suprafața energiilor potențiale pentru cele două configurații de spini singlet, respectiv triplet. Pentru complexul molecular Ni-TPP-AP am inițiat metoda de căutare a punctului de intersecție unde pentru o geometrie dată energiile configurațiilor de spini singlet, respectiv triplet sunt egale. Această geometrie este caracterizată printr-o lungire a legăturii Ni-N de la 2.089 Å specific stării singlet la 2.257 Å în cazul geometriei de tip ISC. Bariera de potențial specific acestui punct ISC este de 0.273 eV. În cazul complexului molecular Ni-P-biAP am găsit acest punct aproape de geometria de echilibru a stării triplet, pentru această intersecție distanța de legătura Ni-N este 2.379 Å față de valoarea 2.276 Å corespunzător geometriei de echilibru a stării triplet. Bariera de potențial specific acestui punct ISC este de 2.063 eV.

## 2.3 Identificarea diferitelor structuri de liganzi pentru obținerea tranzițiilor LS (low spin) HS (high spin) cât mai eficientă și bine controlabilă.

### 2.3.1 Validarea metodei

S-a continuat investigațiile începute în etapa anterioară (Iulie – Decembrie 2017) referitor la localizarea punctelor de intersecție a suprafețelor de energii potențiale numită *intersystem crossing* (ISC) pentru complexele moleculare Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP) functionalizat cu azopiridină (Ni-TPP-AP), respectiv Ni-porphyrin (Ni-P) functionalizat cu două “brațuri” de azopiridină (Ni-P-biAP) (Vezi Figura 7), respectiv calcularea cuplajelor de tip spin-orbită pentru aceste structuri moleculare.

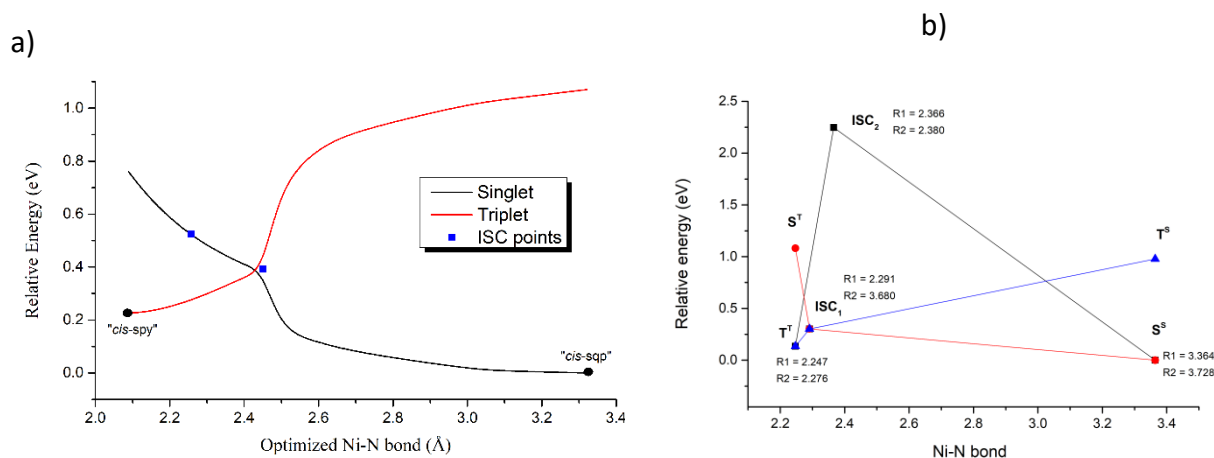


**Figura 7.** Configurația geometrică a complexelor moleculare Ni-TPP-AP (a), respectiv Ni-P-biAP (b) în starea de spin triplet.

În cazul structurii Ni-TPP-AP s-a considerat ca parametru variabil distanța interatomică Ni...N (atomul de azot a fragmentului de piridină). Valoarea distanței Ni...N a fost fixat pentru fiecare pas de optimizare geometrică în parte, dar ea a fost variată pas cu pas între valorile 2.1 și 3.3 Å cu un pas de 0.1 Å. Variația energiilor cu configurațiile de spini singlet, respectiv triplet de-a lungul distanței interatomice Ni...N este

<sup>30</sup> C. Ciminelli, G. Granucci and M. Persico, *Chem.-Eur. J.* **10**, 2327 (2004).

prezentată în Figura 8a. După cum se poate observa, la valoarea 2.45 Å curbele energetice ale stărilor de singlet, respectiv triplet se intersectează, adică între valorile 2.1 și 2.45 Å a distanței Ni...N starea de spin mai favorabilă energetic va fi tripletul, iar între valorile 2.45 și 3.3 Å sistemul se va găsi în starea de spin singlet. Bariera de potențial definit de punctul ISC având distanța interatomică Ni...N de 2.45 Å este de 0.388 eV față de nivelul de referință energetică a stării de echilibru a configurației de spin singlet ( $\Delta^-$ ). Utilizând metoda de localizare a punctului de intersecție prin tehnica de "Penalty Function"<sup>31</sup> (PF) am obținut același configurație geometrică ca și cel obținut de-a lungul coordonatei corespunzător traiectoriei optime a parametrului de distanța interatomică Ni...N, ceea ce ne arată că tehnica PF de localizare a punctelor ISC este o soluție adecvată pentru identificarea punctelor de intersecție a hiper-suprafețelor de energii potențiale.



**Figura 8.** Variația energiilor stărilor de spini singlet, respectiv triplet de-a lungul coordonatei Ni...N pentru TPP-AP (a), respectiv Ni-P-biAP (b).

Dat fiind faptul că în cazul complexului Ni-P-biAP cu două fragmente de azopiridină considerarea unei singure coordonate corespunzător traiectoriei optime a parametrului de distanța interatomică Ni...N nu este posibilă, pentru localizare a punctelor ISC am utilizat numai tehnica PF. Astfel s-a obținut pentru complexul Ni-P-biAP o configurație geometrică asimetrică în care cele două distanțe interatomice Ni...N nu sunt egale ( $R_1(\text{Ni}\cdots\text{N}) = 2.291$  Å, iar  $R_2(\text{Ni}\cdots\text{N}) = 3.680$  Å) și care definește o barieră de potențial de 0.302 eV, respectiv una aproape simetrică ( $R_1(\text{Ni}\cdots\text{N}) = 2.366$  Å, iar  $R_2(\text{Ni}\cdots\text{N}) = 2.380$  Å), dar care din punct de vedere energetic este greu de atins din cauza barierei de energie înaltă de 2.247 eV (Vezi Figura 8b).

### 2.3.2 Determinarea cuplajului spin-orbită.

După identificarea punctelor de intersecție s-a trecut la calcularea cuplajelor spin-orbită (SOC) folosind programul de calcul MolSOC<sup>32,33,34</sup>. Se știe că datorită efectelor de anizotropie slabă numită "zero-field splitting" generată prin prezența apropiată din punct de vedere energetic a stării singlet, starea triplet se

<sup>31</sup> C. Ciminelli, G. Granucci and M. Persico, *Chem.-Eur. J.* **10**, 2327 (2004).

<sup>32</sup> S. Chiodo, N. Russo, *J. Comput. Chem.*, **29**, 912 (2008).

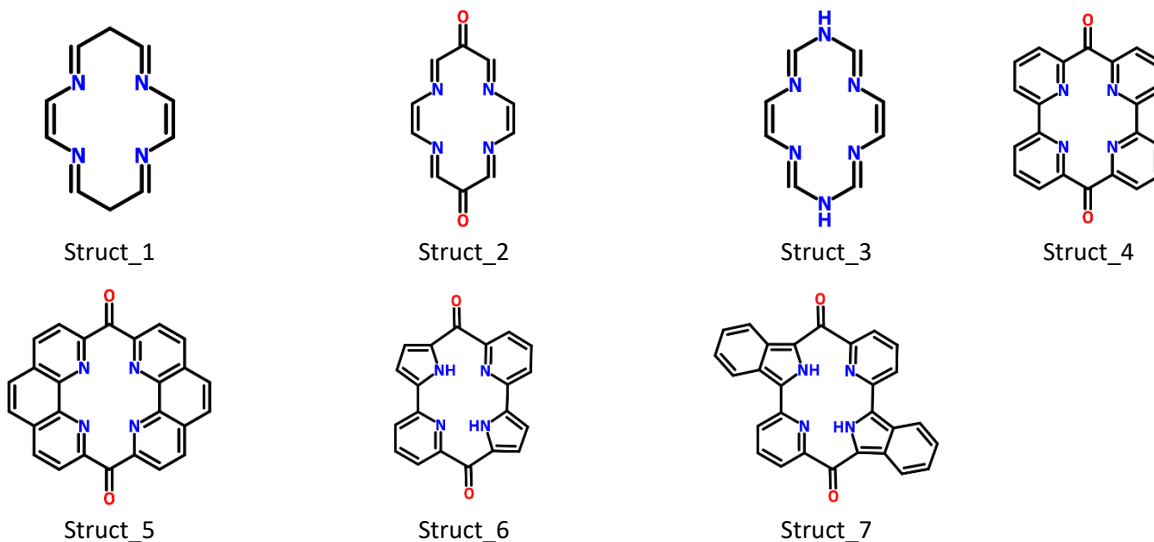
<sup>33</sup> S. Chiodo, N. Russo, *J. Comput. Chem.*, **30**, 832 (2009).

<sup>34</sup> S. Chiodo, M. Leopoldini, *Comput. Phys. Commun.*, **185**, 676 (2014).

despică în trei nivele energetice diferite ( $T_+$ ,  $T_0$  and  $T_-$  care corespund stărilor  $|\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $1/\sqrt{2}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)$  și  $|\downarrow\downarrow\rangle$  de spini). Astfel, pentru complexul Ni-TPP-AP s-a obținut următoarele valori pentru cuplajul spin-orbită:  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_+ \rangle = +18.32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_- \rangle = -18.32 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_0 \rangle = +1.20 \text{ cm}^{-1}$ . Aceste valori au fost obținute considerând Hamiltonianul Breit-Pauli complet<sup>2</sup>. Din cauza volumului mare de calcul (un calcul de tip SOC a durat mai mult de 45 de zile), s-a utilizat o aproximație a Hamiltonianului, unde în locul formei complete am considerat unul parametrizat folosind parametrul  $Z_{\text{eff}}$  ( $=0.5872$ ). Astfel a fost posibil un calcul mult mai rapid (2-3 zile) cu valori foarte apropiate:  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_+ \rangle = +18.55 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_- \rangle = -18.55 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_0 \rangle = +1.24 \text{ cm}^{-1}$ . Tot prin forma parametrizată a Hamiltonianului Breit-Pauli s-a obținut cuplajul de spin-orbită pentru complexul Ni-P-biAP care prezintă următoarele valori:  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_+ \rangle = +12.83 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_- \rangle = -12.83 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_0 \rangle = +0.23 \text{ cm}^{-1}$ . Analizând valoric aceste cuplaje de spin-orbită putem concluziona că este vorba de un cuplaj relativ puternic și ca atare probabilitatea tranziției de spini din singlet în triplet și invers este una semnificativă<sup>35</sup>.

### 2.3.3 Design molecular pentru diferite structuri de liganzi care includ fragmente numite "molecule antenă" cu randament ridicat de absorbție a radiației laser

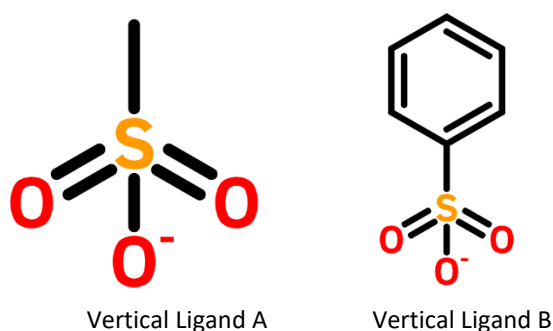
Având aceste rezultate referitor la determinarea configurațiilor geometrice, la stări excitate electronice, la cuplajele spin-orbită, respectiv cele pentru determinarea punctelor de intersecții de tip ISC, validate și prin obținerea unor concordanțe bune pentru spectrul de absorbție UV-Vis între teorie și experiment s-a trecut (**Etapa 2 de implementare a proiectului**) la design-ul unor structuri de liganzi care au proprietăți selective de excitare a stărilor electronice corespunzător stărilor de spini singlet, respectiv triplet, au domeniul de excitare electronică care se încadrează în intervalul 300 – 600 nm, arată o barieră de potențial relativ înaltă definită prin punctul de intersecție ISC și care atribuie diferitelor stări de spini o stabilitate energetică potrivită. Astfel ca liganzi organici au fost alese următoarele structuri moleculare:



**Figura 9.** Schema configurației chimice ale liganzilor organici propuse pentru complexare cu Ni(II).

<sup>35</sup> A.-A. Farcaș, T. A. Beu, A. Bende, *J. Photochem. Photobio. A* **376**, 316-323 (2019).

Pentru cele șapte structuri propuse (vezi **Figura 9**) au fost determinate geometriile de echilibru atât pentru configurația de spini singlet cât și cea de triplet, pentru care ca liganzii verticali s-a ales moleculele mesylate ( $\text{CH}_3\text{-SO}_3^-$ ), respectiv benzen-mesylate ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^-$ ) (vezi **Figura 10**). S-a folosit metoda de calcul DFT cu funcționala schimb-corelație MN12-SX, respectiv setul de bază def2-TZVP. După optimizare s-a constatat că complexul bazat pe ligandul organic *Struct\_3* s-a distorsionat, ea nu și-a păstrat configurația de coordinare octaedrică așa cum a fost prevăzut inițial. În acest caz concluzia a fost că fragmentul N-H de pe inelul de ligand atrage atomul de oxigen din gruparea mesylate, iar apropierea de metalul din centrul inelului va fi mult mai puțin probabil. În cazul complexului *Struct\_6*, în starea ei de spin singlet, protonii de pe gruparea pirolică sunt transferați pe atomii de oxigeni a grupării mesylate, care din păcate stopează tranziția inversă de spin, adică transferul din singlet în starea triplet. Totodată trebuie menționat faptul că complexul *Struct\_4* a fost completat și cu liganzi verticali de forma benzen-mesylate ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^-$ ) și care a fost denumit *Struct\_4a*.



**Figura 10.** Schema chimică a liganzilor verticali.

Pentru șase din cele opt (7+1) structuri propuse cu forma de coordinare octaedrică s-a calculat spectrul de absorbție teoretică UV-Vis, respectiv nivelele energetice excitate active (stări excitate care prezintă o intensitate suficient de largă pentru a avea absorbție a radiației laser excitatoare) folosind metoda DFT dependentă de timp (TD-DFT).

Geom:	Struct_1	Struct_2	Struct_4	Struct_5	Struct_7	Struct_4a
$E^{\text{sing}}$ (H)	-3442.3404706	-3590.3342839	-4050.1460117	-4202.6133649	-4133.1143178	-4433.5836821
$R^{\text{S}}(\text{Ni}\cdots\text{O})$ (Å)	2.811	2.640	2.668	2.609	1.924	2.593
$E^{\text{trip}}$ (H)	-3442.3480159	-3590.3517147	-4050.1663279	-4202.6286404	-4133.1447417	-4433.6038005
$R^{\text{T}}(\text{Ni}\cdots\text{O})$ (Å)	2.136	2.109	2.122	2.133	2.109	2.125
$E^{\text{S-T}}$ gap (eV)	0.205	0.474	0.553	0.416	0.828	0.547
Active Excited States	$S_{12}$ (311.99 nm) $T_{21}$ (308.77 nm)	$S_4$ (599.94 nm) $T_7$ (537.14 nm)	$S_3$ (521.73 nm) $T_{12}$ (401.51 nm)	$S_3$ (546.55 nm) $T_{12}$ (434.87 nm)	$S_5$ (484.20 nm) $T_8$ (463.46 nm)	$S_2$ (554.67 nm) $T_{10}$ (424.54 nm)

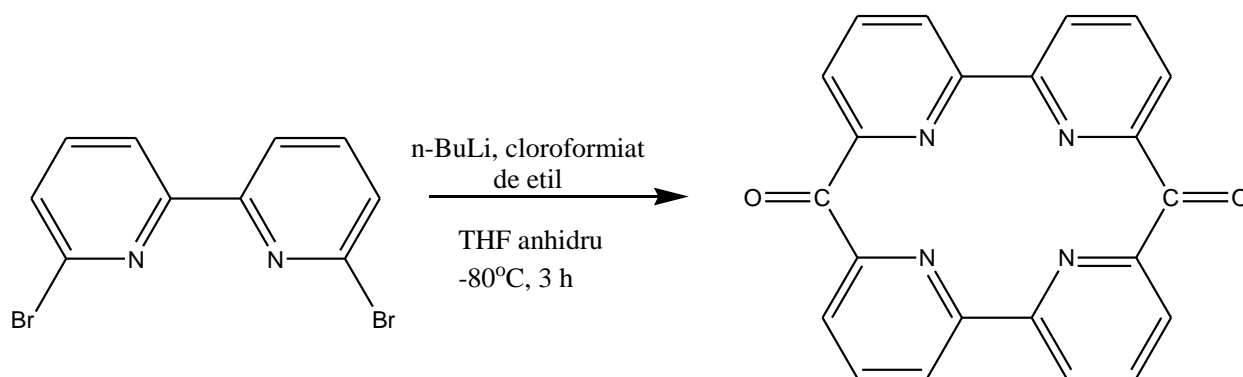
**Tabel 2.** Energia totală pentru stările de spini singlet, respectiv triplet (in Hartree), lungimea de legătură  $d(\text{Ni}\cdots\text{O})$  pentru geometriile având stările de spini singlet, respectiv triplet (in Å), bariera energetică adiabatică între energiile stărilor de spini singlet (in eV), respectiv triplet și energiile, respectiv ordinul stărilor electronice excitate ale nivelelor energetice active pentru geometriile având stările de spini singlet, respectiv triplet.

Rezultatele au fost colectate în **Tabelul 2**. După cum se poate observa complexe moleculare denumite *Struct\_1*, respectiv *Struct\_7* nu arată o selectivitate suficient de bună astfel încât excitarea nivelelor energetice ale stărilor de spini singlet, respectiv triplet să poate fi făcută independent fără a influența și cealaltă stare de spin. În cazul *Struct\_1*, această diferență este de numai 3 nm, iar în cazul *Struct\_7* este aproximativ 20 nm. În acest caz din urmă, semi-lărgimea la jumătatea înălțimii (full width at half-maximum sau FWHM) a lungimii de undă a laserului este încă suficient de largă astfel încât cele două frecvențe excitatorie ale laserului pentru stările singlet, respectiv triplet să prezinte o suprapunere spectrală considerabilă. Ca urmare, din cele opt sisteme propuse, patru complexe moleculare satisfac condițiile de bază pe care am stabilit inițial. Dat fiind faptul că două dintre structuri care satisfac condițiile de stabilitate și selectivitate se bazează pe configurația de ligand definită prin *Struct\_4* am decis ca în prima etapă această structură să fie și propusă pentru sinteza chimică pentru Etapa 3 de implementare a proiectului. Totodată un argument în plus legat cu *Struct\_4*, numită și diketo-pyrphyrin, este că în literatura de specialitate a fost deja publicată metoda de sinteză chimică<sup>36</sup>. Pentru acest caz s-a făcut calcul de localizare a punctului de intersecție conică numită *intersystem crossing*, care reprezintă o geometrie intermediară între cele de singlet, respectiv triplet. Astfel, distanțele de legătură  $d(\text{Ni}\cdots\text{O})$  pentru cele trei geometrii: triplet – ISC – singlet sunt 2.122 Å – 2.243 Å – 2.668 Å, respectiv pentru fiecare geometrie în parte valorile  $d(\text{Ni}\cdots\text{O})$  sunt perfect egale. Barierea de potențial definită prin punctul ISC este  $\Delta^+ = 2.86$  eV, respectiv  $\Delta^- = 3.24$  eV, unde  $\Delta^+$  și  $\Delta^-$  sunt energiile de activare în stânga, respectiv în dreapta barierei.

## 2.4 Sinteza chimică respectiv caracterizarea structurală a sistemelor moleculare cu proprietăți de tip spin crossover alese în urma studiilor de design molecular

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

**Sinteza macrociclului di-keto pyrphyrin.** Sinteza macrociclului 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 aditia de cloroformiat de etil s-a obținut macrociclul di-keto-pyrphyrin.

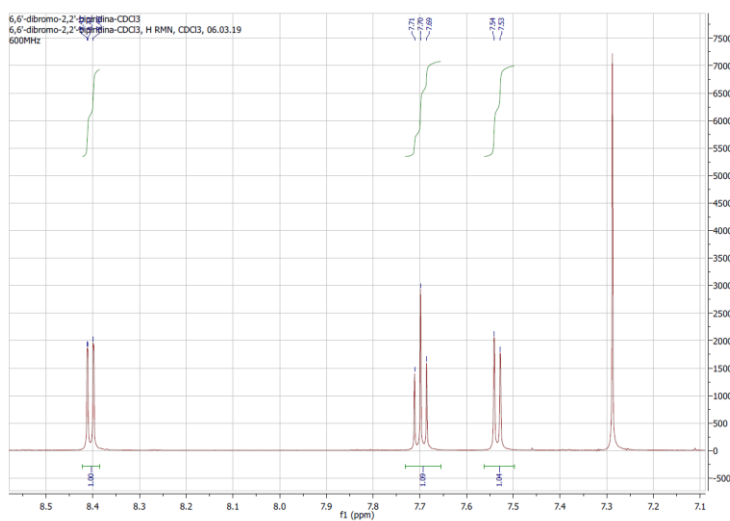


**Schema 1.** Obținerea macrociclului și condițiile de reacție (nBuLi = n-butil litiu; THF = tetrahidrofuran)

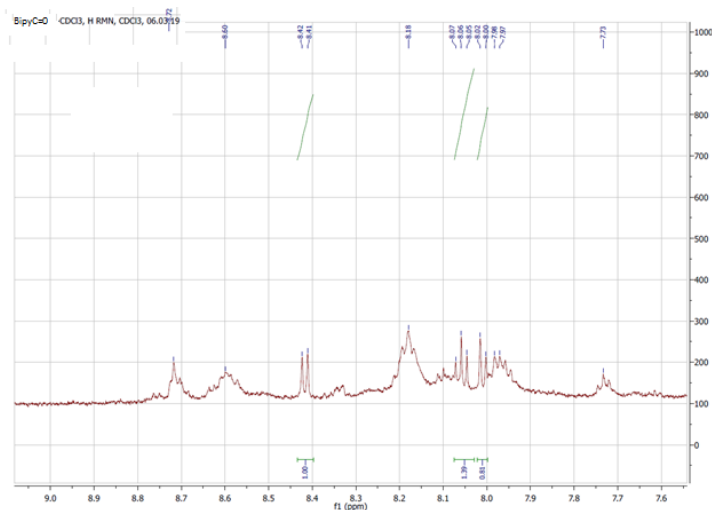
<sup>36</sup> E. Joliat-Wick, N. Weder, D. Klose, C. Bachmann, B. Spingler, B. Probst, and R. Alberto, *Inorg. Chem.*, **57**, 1651, (2018).



*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  $-80^{\circ}\text{C}$  (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  $-80^{\circ}\text{C}$ . 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  $-70^{\circ}\text{C}$ . 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.



**Figura 11.** Spectrul  $^1\text{H}$ - RMN al 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridinei



**Figura 12.** Spectrul  $^1\text{H}$ - RMN al di-keto pyrrhyn în  $\text{CDCl}_3$

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

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).

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 13).

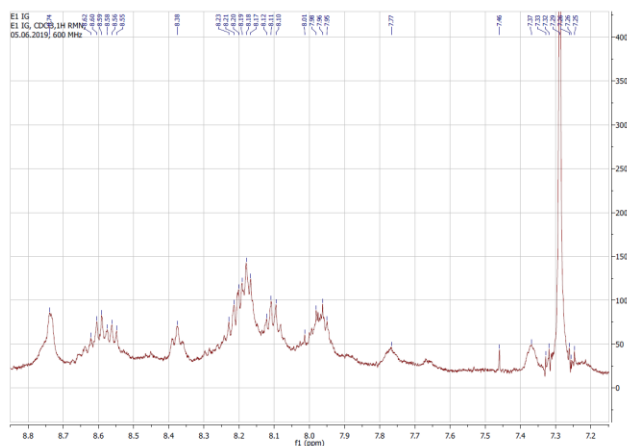


Figura 13. Spectrul  $^1\text{H}$ - RMN în  $\text{CDCl}_3$  al macrociclului după purificare

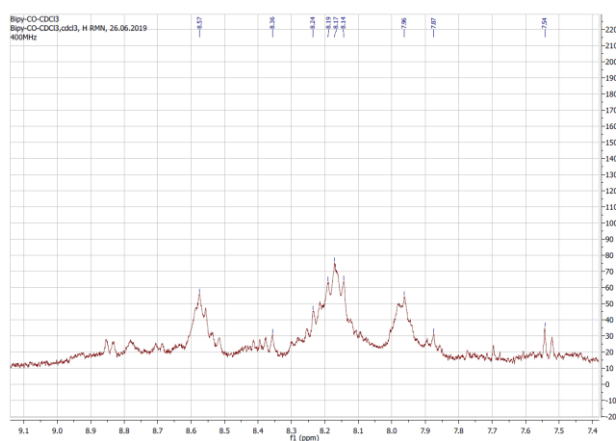
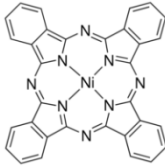
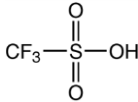
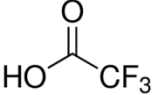
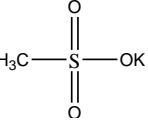
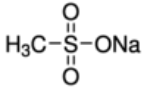


Figura 14. Spectrul  $^1\text{H}$ - RMN în  $\text{CDCl}_3$  al produsului de reacție

S-a efectuat din nou sinteza macrociclului urmând pașii descriși anterior dar în spectrul  $^1\text{H-RMN}$  al produsului de reacție (Figura 14) 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).

**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.

**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 3).

Input	Ftalocianină Nichel (II) –notat PhNi			
	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).

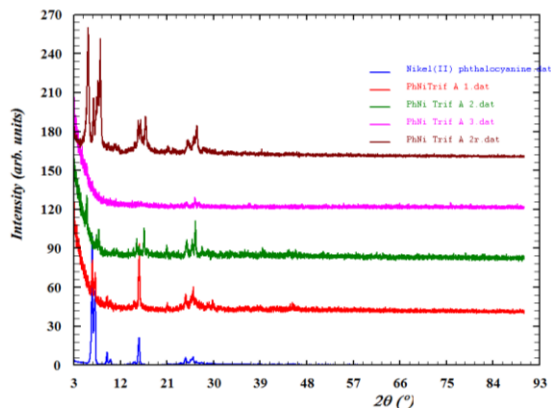
**Metoda experimentală:** pentru obținerea aducțiilor s-a folosit metoda agitării în suspensie, etapele experimentelor fiind următoarele:

- 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 4).

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 15.** 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 5).

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

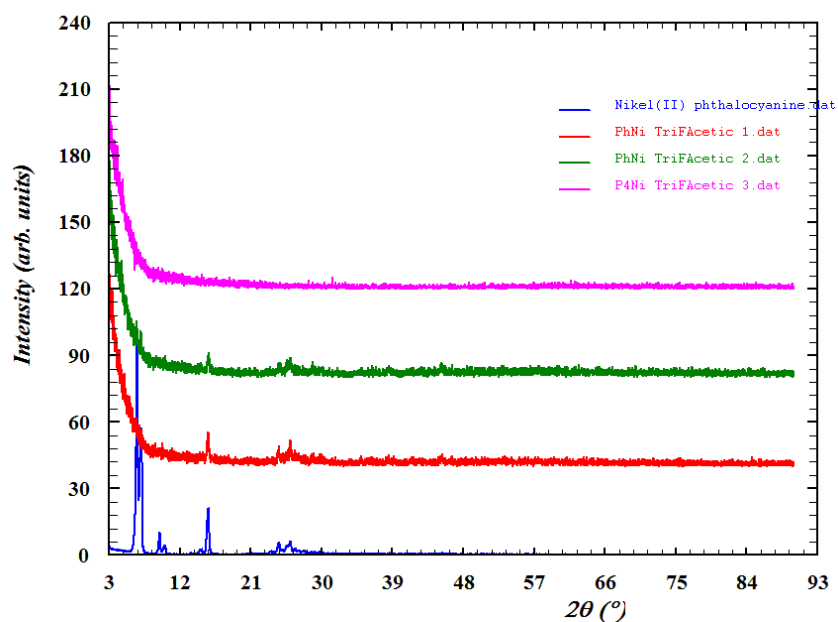
În difractograma corespunzătoare experimentului PhNiTrifA 2 se observă prezența unor peak-uri la unghiuri mici care nu aparțin complexului de pornire, indicând faptul că au avut loc modificări structurale. Totuși, cristalinitatea compusului este destul de redusă, experimentul a fost repetat la scala 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 6).

**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 6).

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 16).



**Figura 16.** 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 7).

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.

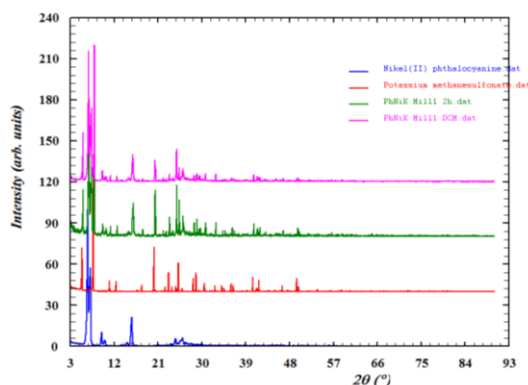
**Metoda experimentală:** pentru obținerea aducțiilor s-a folosit *amestecării mecanice (Ball-milling)*, etapele experimentelor fiind următoarele:

- 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

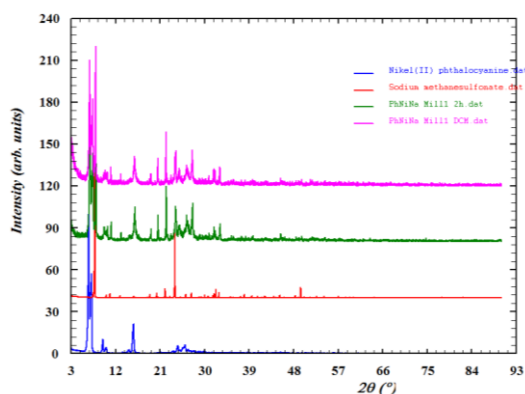
Detaliile experimentale sunt prezentate în tabelul de mai jos (Tabel 8).

Exp ID	Cantitate PhNi (mg)	Co-former	Cantitate Co-former (mg)	PhNi: Co-former Raport molar	Solvent	Volum solvent (μL)
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 (Figura 17 și Figura 18).



**Figura 17.** Compararea difractogramelor de raze X pe pulberi a PhNi start, MesK start, PhNiK Mill 1 și PhNiK Mill 1 DCM



**Figura 18.** 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 9).

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.

## 2.5 Studiul interacției complexelor moleculare cu radiația laser

### 2.5.1 Selectarea frecvențelor de excitare

Identificarea și selectarea frecvențelor de excitare laser avînd 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 complexilor organometalici propuse pentru sinteză chimică.

Spectrul de emisie a aparatului experimental este prezentat pe figura 19. 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.

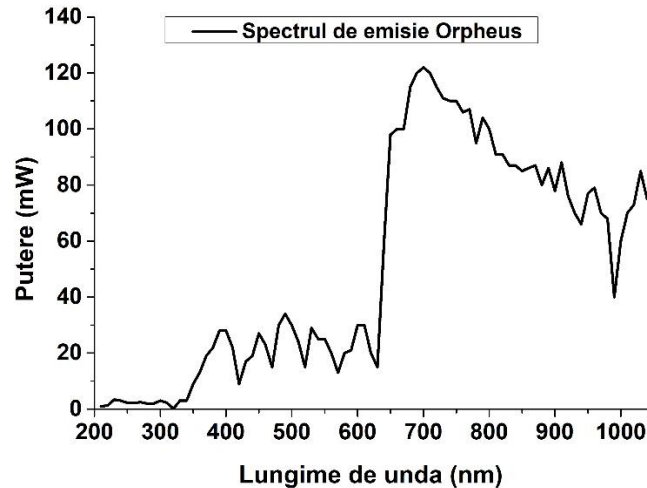


Figura 19 Spectrul de emisie în funcție de domeniul de frecvență a aparatului experimental.

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 neliniar 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.

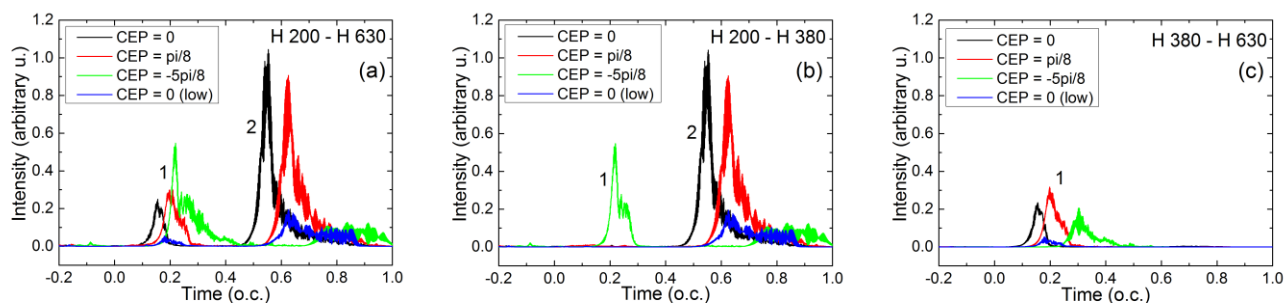
În al doilea articol trimis spre publicare la Scientific Reports demonstrăm că este posibilă separarea spectrală completă a pulsurilor de attosecunde emise succesiv în timp. Acest articol este intitulat "Three ways to select from two attosecond pulses", autorii fiind K. Kovács și V. Toșa.

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,



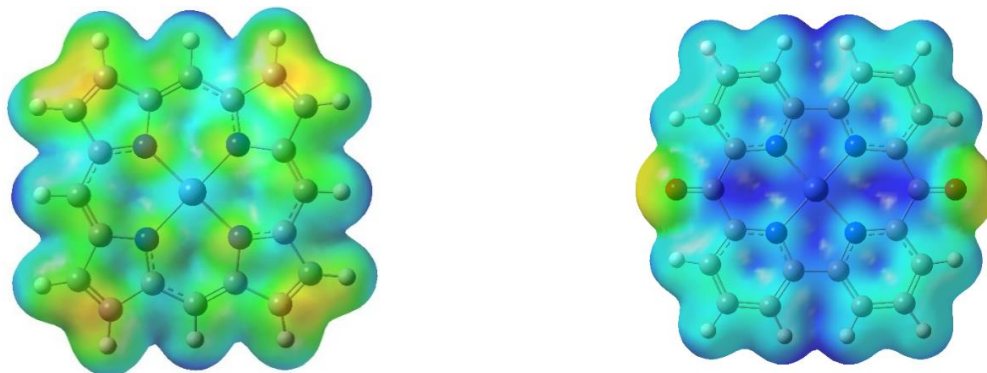
spectral fiind în domeniul XUV, adică 150-450 eV. Datorite efectelor de propagare în mediul gazos macroscopic, cele două pulsuri XUV în mod natural se separă spectral: (1) Pulsul care vine primul în timp este în domeniul >300 eV, iar (2) pulsul al doilea conține radiație sub 300 eV, astfel încât separarea 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.



## 2.6 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).



**Figura 20.** 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.

## 2.7 Concluzii finale

În cazul complexului molecular Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP) functionalizat cu azopiridină (Ni-TPP-AP) am reușit să validăm funcționala de schimb-corelație MN12-SX ca cel care descrie cel mai bine atât geometriile de echilibru cât și stările electronice excitate pentru stările de spini singlet respectiv triplet. Am reușit să determinăm punctul de intersecție pentru care cele două stări electronice ale stării fundamentale (cu diferite stări de spini singlet respectiv triplet) devin egali energetic. Prin calcule teoretice de tip TDDFT, am reușit să reproducem spectrul de absorbție UV-Vis măsurat experimental și am identificat acele stări electronice excitate prin care sistemul absoarbă radiația laser și cu o bună probabilitate va trece în cealaltă stare de spin. S-a demonstrat și comportamentul reversibil de schimbare a stării de spin controlat prin radiația laser. Rezultatele au fost valorificate în forma unui articol publicat în [Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry](#), 376, 316–323 (2019), (IF 2018 = 3.261).

Pe baza rezultatelor obținute pentru complexul metal-organic Ni-TPP-AP am selectat un număr de opt structuri de liganzi noi și am investigat proprietățile spin-crossover. Din cele opt structuri, la trei am găsit un comportament favorabil atât din punct de vedere energetic cât și structural. Dintre aceste trei structuri am propus pentru sinteză complexul care se bazează pe macrociclul di-keto pyrphyrin datorită spectrului de absorbție mai favorabilă din punctul de vedere a domeniului spectral al laserului. Rezultatele au fost valorificate în forma unui articol publicat în [Molecules](#), 24(23), Art. № 4249 (2019), (IF 2018 = 3.060). Totodată, pentru a avea o mai mare libertate în alegerea structurii potrivite cu eficiență bună a efectului de spin-crossover am inițiat un studiu detaliat în legătură cu parametrii 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 complexilor organometalici propuse pentru

sinteză chimică. Am făcut studii de simulări numerice referitor la procesul prin care se poate controla respectiv corecta modularea în frecvență a radiațiilor (extreme)UV de durată attosecundelor. Rezultatele au fost valorificate în forma unui articol publicat în [Optics Express](#), 27(15), Art. №: 21872, (2019), (IF 2018 = 3.561), respectiv în forma unui articol aflat în curs de evaluare în Scientific Reports, (2019).

Am inițiat o serie de investigații experimentale în vederea sintetizării și caracterizării structurilor metal-organice propuse prin studiile noastre teoretice. Rezultatele sunt promițătoare, în sensul că, am reușit sintetizarea macrocicului di-keto pyrphyrin dar din păcate încă nu am reușit complexarea lui cu metalul Ni<sup>2+</sup>, respectiv cu liganzii verticali pe baza de mesilate. Acest lucru o considerăm ca un obiectiv pe care încă nu am reușit să realizăm, dar am făcut demersuri pentru a putea finaliza. Astfel, a fost refăcut sinteza chimică și imediat după ce macrociclu s-a obținut am inițiat și reacția de complexare. Caracterizarea experimentală a structurii obținute este încă în curs de finalizare, iar spectrele RMN indică prezența unei noi structuri față de componentele de reacție inițiale.

### 3. Calendarul realizărilor obiectivelor propuse în planul de realizare a proiectului

În perioada de execuție **Iulie 2017 – Decembrie 2018** s-a studiat fenomenul de tip spin-crossover în complexe metal-organice bazată pe Ni<sup>2+</sup>. S-a validat metoda teoretică de calcul, iar pe baza acestor rezultate s-a propus structuri noi care prezintă eficiență mai ridicată a efectului de tranziții de spin. A fost elaborată o lucrare sub forma unui articol de tip „Conference Proceedings” apărută în revista American Institute of Physics Conference Series, iar rezultatele preliminare au fost prezentate la cinci conferințe internaționale sub forma de prezentări orale sau poster.

În perioada de execuție **Ianuarie – Decembrie 2019** s-a continuat studiul stabilității, eficienței și a reversibilității tranzițiilor de spini în complexe metal-organice bazată pe Ni<sup>2+</sup>, respectiv s-a inițiat investigații experimentale în vederea sintetizării și caracterizării structurilor metal-organice propuse prin studiile teoretice anterioare. Totodată, am inițiat un studiu detaliat în legătură cu parametrii tehnici a aparatului experimental (sursa de radiație laser) pentru a putea ajusta domeniul de frecvență a aparatului cu frecvențele de absorbție obținută pe baza studiilor teoretice. Au fost elaborate șase articole cotate ISI dintre care patru au apărut deja în revistele Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Optics Express, Molecules respectiv American Institute of Physics Conference Series. Alte două articole sunt în curs de evaluare, ele au fost trimise la Scientific Reports, respectiv International Journal of Quantum Chemistry. Totodată, rezultatele au fost prezentate la patru conferințe internaționale sub forma de prezentare orală și poster.

Data  
02.12.2019

Director proiect,

## 5. Publicații în cadrul proiectului

- [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. Toşa: "*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) – acceptat.
- [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). ([PDF](#))
- [5.] K. Kovács and V. Toşa: "*Macroscopic attosecond chirp compensation*", Optics Express, **27**(15), Art. №: 21872, (2019). ([PDF](#))
- [6.] A.-A. Farcaș, T. A. Beu and A. Bende: "*Mapping the light-induced intersystem crossings in Ni(II)-based macrocyclic-ligand complexes: A DFT study*", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **376**, 316–323 (2019). ([PDF](#))
- [7.] A. Bende: "*Low-lying excited states and their relaxation pathways of phenothiazine*", AIP Conference Proceedings, **1917**, Article №: 020002 (2017). ([PDF](#))

## 6. Participări la conferințe pe tematica proiectului

- [1.] 12<sup>nd</sup> 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*".
- [5.] 9<sup>th</sup> Conference on Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD2018); 28 – 30 October **2018** in Cluj Napoca, Romania; **Oral presentation:** A. Bende: "*DFT modeling of singlet-triplet spin transitions in Ni(II)-based macrocyclic-ligand supramolecular complexes*".
- [6.] 9<sup>th</sup> Conference on Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD2018); 28 – 30 October **2018** in Cluj Napoca, Romania; **Poster presentation:** A.-A. Farcaș and A. Bende: "*Intersystem crossing in metalligand coordination complexes with pyramidal-planar and octahedral coordination configurations*".
- [7.] 12<sup>th</sup> Joint Conference on Mathematics and Computer Science (MaCS 2018); 14 – 17 June **2018** in Cluj-Napoca, Romania; **Oral presentation:** A.-A. Farcaș and A. Bende: "*Modeling laser-induced spin crossover transitions using time-dependent density functional theory*".

- [8.] Central European Conference on Photochemistry (CECP 2018); 4 – 8 February **2018** in Bad Hofgastein, Austria; **Poster presentation:** A.-A. Farcaș and A. Bende: "*Structural stability and laser induced singlet-triplet transition in Ni(II) macrocyclic ligand complex: A TD-DFT study*".
- [9.] 11<sup>th</sup> International Conference on "Processes in Isotopes and Molecules" (PIM 2017); 27 – 29 September **2017** in Cluj Napoca, Romania; **Poster presentation:** A. Bende: "*Low-lying excited states and their relaxation pathways of phenothiazine*".