



ACADEMIA ROMÂNĂ
Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu”

Rezumatul tezei de doctorat
Sisteme moleculare și supramoleculare în care
sunt evidențiate interacții de spin

Conducător de doctorat:

Dr. Ioniță Elena Gabriela

Doctorand:

Buta Maria-Cristina

București

2020

Cuprinsul integral al tezei

Cuvânt înainte

I. Chimia interacțiilor de spin

- I. 1. Spinul electronic și magnetismul molecular
- I. 2. Cuplajul de spin. Hamiltonian efectiv
- I. 3. Interacția în câmp magnetic. Spectroscopia de rezonanță paramagnetică electronică
- I. 4. Exemple selectate de sisteme cuplate de spin. Radicali organici stabili
- I. 5. Metode de calcul și modelare structurală
- I. 6. Complementaritatea experiment-modelare. Studiu de caz

CONTRIBUȚII ORIGINALE

II. Radicali organici stabili Considerații structurale

- II. 1. Corelații magneto-structurale în sisteme dimerice idealizate cu purtători de spin de tip nitroxid
- II. 2. Raționalizarea cuplajului de spin din punct de vedere al suprapunerii orbitale în perechi de radicali de tip nitroxid
- II. 3. Rolul solventului în medierea cuplajului de spin
- II. 4. Cuplajul dipolar și efectul solventului
- II. 5. Seturile de bază și cuplajul hiperfin
- II. 6. Interacții supramoleculare în sisteme gazdă-oaspete (ciclodextrine și radicali nitroxidici)

III. Sisteme radicalice cu grupări nitroxid în medii complexe și dinamice

- III. 1. Utilizări ale biradicalilor de tip nitroxid în nanochimie
- III. 2. Sinteza și monitorizarea instrumentală a nanoparticulelor de aur
- III. 3. Măsurători RES. Sonde de spin în sistemul albumină-nanoparticule
- III. 4. Modelarea sistemelor biradicalice flexibile
- III. 5. Estimarea experimentală a distanțelor efective dintre grupările nitroxid în biradicali

IV. Radicali organici instabili. Compuși poliaromatici cu spin

- IV. 1. Triangulele, fragmente grafenice cu spin
- IV. 2. Calcule *ab initio* Valence Bond pentru radicalul fenalenil
- IV. 3. Distribuția de spin și ordine de legătură în sisteme aromatice triunghiulare selectate

V. Sisteme cu ioni metalici. Cuplaj de spin și spectroscopie de rezonanță electronică de spin

- V. 1. Structura și spectroscopia complexilor de Cu(II) cu liganzi micști (fenantrolină și derivați pirazolici)
- V. 2. Schema câmpului liganzilor (Ligand Field)
- V. 3. Raționalizarea spectrelor RES
- V. 4. Cuplajul de spin în complecși ai Mn(III): cuplajul feromagnetic vs. antiferomagnetic

Concluzii și perspective

Bibliografie

Lista de lucrări și participări la manifestări științifice, proiecte

Cuvinte-cheie

Rezonanță paramagnetică electronică, teoria funcționalului densității, modelare moleculară, corelații structură-proprietăți, cuplaj de spin, interacție hiperfină, cuplaj dipolar, biradicali organici, sisteme supramoleculare gazdă-oaspete.

Cuvânt înainte

Această lucrare este dedicată explorării de noi detalii și corelații cu privire la interacțiunile spinilor electronici: interacțiunea cu câmpul extern (relevantă pentru rezonanța electronică de spin - RES sau măsurătorile de susceptibilitate magnetică), efectele spin-spin (cuplaje de schimb sau dipolar) sau interacțiunea cu nucleele magnetice (cuplaj hiperfin). Studiile de caz sunt colectate din diferite clase chimice, cum ar fi radicalii organici stabili ce au la bază grupări nitroxid, radicalii organici instabili rezultați din sistemele poliaromate, compuși de coordinare mononucleari și polinucleari. Părțile experimentale, în mare parte legate de aplicațiile tehnicilor RES, sunt completate cu studii sistematice de modelare, vizând raționalizarea proprietăților măsurate prin considerente structurale. În această privință, au fost concepute mai multe experimente numerice, pentru a răspunde la întrebări dedicate, rezultatul fiind noi progrese metodologice și corelații magneto-structurale.

Rezumatul tezei urmărește structura textului complet. Tabla de materii este aceea a tezei complete. Subtitlurile secțiunilor cumulează intrările originale, într-o etichetare diferită.

Mulțumiri

Această lucrare a fost susținută de bursa oferită în cadrul Programului de Studii Avansate al Academiei Române (contract SCOSAAR 49/2016), având și sprijinul grantului de cercetare UEFISCDI-PCE 108/2017.

Mulțumesc sincer conducătorului științific, Dr. Gabriela Ioniță, care mi-a acordat sprijin deplin în realizarea acestei lucrări, arătând o largă deschidere către cooperare, oferindu-mi posibilitatea de a-mi extinde interesele științifice anterioare, continuând studiile asupra compușilor coordinativi, fiind -astfel -recunoscătoare doamnei Dr. Marilena Ferbințeanu, și beneficiind de sprijinul Dr. Fănică Cimpoșu și Dr. Ana-Maria Toader, din grupul de chimie teoretică.

Sunt recunoscătoare familiei și prietenilor mei apropiați pentru sprijin pe toată durata realizării acestei teze. Dedic această lucrare memoriei tatălui meu.

Maria Cristina Buta

Capitolul I

Chimia interacțiilor de spin

I.a. Spinul electronic și magnetismul molecular. Cuplajul de spin. Hamiltonian efectiv. Interacția în câmp magnetic. Spectroscopia de rezonanță paramagnetică electronică

Primul capitol este dedicat problemelor introductive, referitoare la clasele abordate de compuși, tehnici instrumentale și principii de modelare moleculară și corelații magneto-structurale.

Spinul electronic este o componentă fundamentală a naturii cuantice a materiei, determinând legătura chimică în sine și intervine în toate proprietățile magnetice ale moleculelor și materialelor [1]. Lucrarea are ca linie roșie ideea interacțiunilor de spin, întâlnite în diferite sisteme și circumstanțe, concentrându-se pe corelația lor cu structura edificiilor moleculare și supramoleculare, explorând mecanismele de bază.

Pe lângă utilizarea bine stabilită a tehnicilor instrumentale bazate pe spinul electronic, precum rezonanța electronică de spin (RES) [2,3], pe fundalul paradigmatelor moderne ale magnetismului molecular [4,5], există așteptări mari cu privire la domeniul futurist al „spintronicii” [6], aflat încă în stadiul de speculație și deziderate. Acest capitol tratează aspecte introductive selectate, de la generalități despre hamiltonianul fenomenologic de spin, până la anumite detalii privind tehnicile de modelare moleculară.

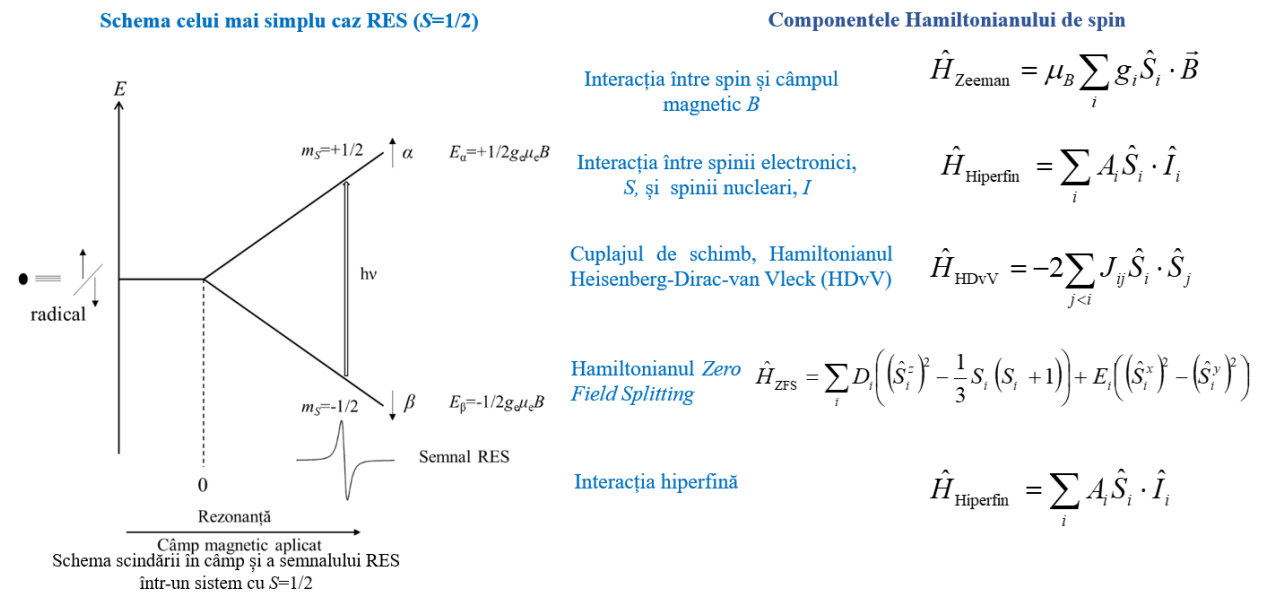


Figura I.1. Sinopsisul spectroscopiei RES (partea stângă) și prezentarea generală a modelelor parametrice hamiltoniene de spin întâlnite în RES și alte măsurători magnetice.

Figura I.1 prezintă cel mai simplu caz al unui experiment RES (pentru $S = 1/2$, adică un electron neîmperecheat) și oferă o informație asupra tipurilor de interacțiuni de spin întâlnite în măsurările și modelarea magnetismului molecular. Spectroscopia RES se bazează pe separarea indusă de câmp între proiecțiile S_z aparținând numărului cuantic de spin S care, în absența câmpului, poate avea degenerarea $2S+1$. Proba RES este afectată, pe lângă câmpul aplicat, și de o radiofrecvență (cel mai frecvent la aproximativ 9,8 GHz, așa-numita bandă X), rezonanțele (tranziții) apărând atunci când diferența dintre stări este egală cu energia sa. În acest fel, RES funcționează la o scară energetică foarte mică (fracții de centimetri reciproci, cm^{-1}), fiind sensibil la detalii structurale subtile. Pe acest fapt se bazează utilitatea sondelor de spin a procedurilor RES efectuate și interpretate în mod corespunzător, purtătorii de spin acționând ca „spioni”, furnizând informații structurale din medii complexe (soluții, geluri, sisteme vii) [7-9].

Partea dreaptă a Figurii I.1 include expresiile generice (ca hamiltonieni parametrizați) ale interacțiunilor care intervin și sunt evidențiate în tehnicile RES. Cea mai importantă este interacțiunea Zeeman cu câmpul extern, introducând factorii giromagnetici Landé, g (posibil dicotomizați în proiecții pe axele carteziane), caracterizând un centru paramagnetic dat. Siturile paramagnetice pot fi implicate în interacțiuni reciproce, fie sub formă de cuplaj de schimb, adică un fenomen de natură cuantică pură (descriș de așa-numitul Hamiltonian Heisenberg-Dirac-van Vleck, etichetat HDvV), fie sub formă dipolară, care rezultă din efectele clasice dintre momentele magnetice orientate. Interacțiunea dipolară este proiectată în formă cuantică ca un efect *Zero-Field-Splitting* (ZFS) care, așa cum etimologia arată destul de explicit, reprezintă o îndepărtare a degenerării $2S+1$ a unui multiplu de spin (doar dacă $S \geq 1$) în absența câmpului magnetic. În cazul ZFS ce are la bază interacțiunea dipolară, starea S menționată este una colectivă, de ex. tripletul rezultat din algebra de spin a doi electroni neîmperecheați cu $S_1=S_2=1/2$. În cazul ionilor metalici, există o altă sursă de efecte ZFS, și anume cuplajul spin-orbită, care acționează atât pe ambii spini localizați, cât și pe stările lor colective, cuplate. Un alt element important al panopliilor hamiltonianului de spin este interacțiunea dintre spinii electronici și nucleari, numită cuplaj hiperfin. Vom dezbate fiecare tip de interacțiuni menționate mai sus și parametrii hamiltonianului de spin în cadrul studiilor de caz propuse în această lucrare.

I.b. Exemple selectate de sisteme cuplate de spin. Radicali organici stabili. Metode de calcul și modelare structurală. Complementaritatea experiment-modelare. Studiu de caz

Una dintre cele mai intens studiate clase de compuși manifestând RES constă în radicalii ce au la bază grupări nitroxid care, de obicei, înglobate în cicluri saturate de carbon, formează

compuși organici stabili. Radicalii pe bază de nitroxizi prezintă o mare varietate de manifestări, prezentând cuplaj feromagnetic [10] sau antiferomagnetic [11], tranziții de fază magnetică [12], cu mecanisme conduse de efecte supramoleculare [13,14]. Molecula abreviată ca TEMPO ((2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il) oxil), funcționalizată în diferite moduri, este unul dintre purtătorii de spin preferați pentru tratații referitoare la tehnicile de etichetare cu spin și modelarea asociată.

Figura I.2 prezintă schema orbitală corespunzătoare electronului neîmperecheat în molecula de TEMPO. Spinul este găzduit în orbitalul molecular (*Molecular Orbital* - MO) de tip anti-legătură al grupării N-O, acesta fiind orbitalul molecular mono-ocupat (*Single Occupied Molecular Orbital* - SOMO), în timp ce congenerul de legătură π este dublu ocupat. Din izosuprafețele reprezentate în panoul (c), se poate deduce că densitatea de spin este distribuită aproximativ egal pe atomii de azot și oxigen.

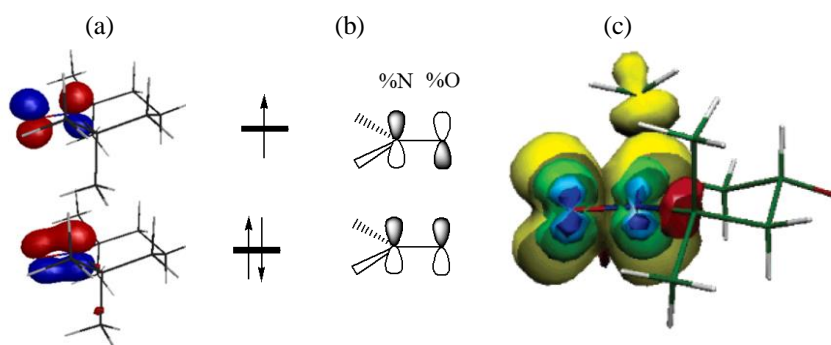


Figura I.2. Gruparea NO ca purtătoare de spin. (a, b) Orbitalii moleculari de legătură și anti-legătură π și π^* ; (c) densitatea de spin trasată la diferite valori ale izosuprafeței, respectiv 0,1, 0,05, 0,025 și 0,005 e/Å³.

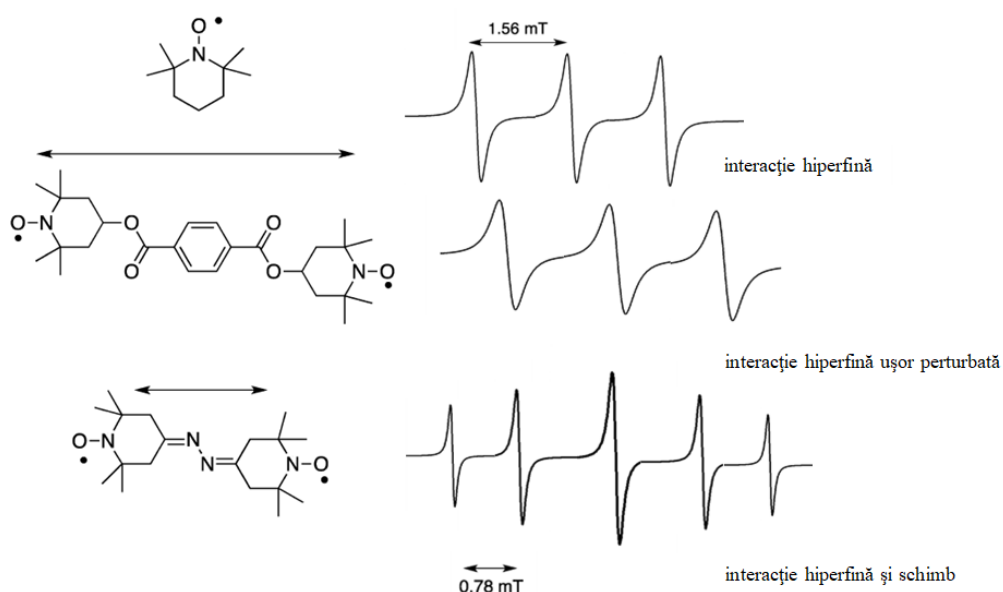


Figura I.3. Reprezentarea calitativă a tiparelor RES în biradicalii bazați pe molecule TEMPO. De sus în jos: triplet datorat cuplajului hiperfin, purtătorilor de spin cvasi-independenți (spectre hiperfine ușor perturbate) și cuplaj hiperfin îmbibat cu o interacțiune puternică de schimb. *Adaptat din M. Abe, Chem. Rev. 2013, 113(9), 7011–7088.*

Variația interacțiunii de schimb electronic (J), care depinde de distanță și reprezintă interacțiunea prin spațiu dintre cei doi spini, poate fi vizualizată cu analiza RES folosind radicali stabili, așa cum este exemplificat în Figura I.3. Când cei doi nitroxizi sunt izolați sau separați unul de celălalt la o distanță suficientă, semnalul reprezentat de cele trei linii derivă din cuplarea electronului cu nucleul de azot ^{14}N ($I=1$), generând $2I+1=3$ stări intermediare (triplet). Constanta de cuplaj hiperfin este apropiată de cea a monoradicalului. Când cuplajul de schimb este suficient de mare ($J \gg A_N$, $J/A_N > 5$), un apare un spectru RES de cinci linii. În acest caz, speciile sunt definite drept biradicali [15].

În cele ce urmează, vom discuta pe scurt despre capacitatea metodelor de modelare, drept complement al tehnicilor experimentale, mesajul acestei lucrări fiind acela că, uneori, calculul poate oferi informații utile despre detalii subtile care nu sunt disponibile direct din experiment, servind la o mai bună exploatare a datelor instrumentale.

Cea mai exploatată metodă de calcul, de-a lungul acestei lucrări, precum și în stadiul actual al literaturii, se bazează pe teoria funcționalului densității (*Density Functional Theory* - DFT) [16]. În cadrul acestei metode există variații specifice, cum ar fi abordarea *Broken-Symmetry* (BS) [17,18], pentru estimarea cuplajului de schimb, sau a așa-numitului *Time Dependent DFT* (TD-DFT), pentru simularea spectrelor electronice [19]. Cunoscând limitarea intrinsecă a DFT, în anumite circumstanțe am folosit și alte tipuri de metode, cum ar fi *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF) [20] sau metoda legăturii de valență (*Valence Bond* -VB) [21]. Un accent deosebit este faptul că metoda VB este, conceptual, foarte apropiată de paradigma hamiltonianul de spin HDvV, fiind de asemenea o abordare semnificativă a problemelor generale ale legăturii chimice.

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Capitolul II

Radicali organici stabili. Considerații structurale

II.a. Corelații magneto-structurale în sisteme dimerice idealizate cu purtători de spin de tip nitroxid. Raționalizarea cuplajului de spin din punct de vedere al suprapunerii orbitale în perechi de radicali de tip nitroxid. Rolul solventului în medierea cuplajului de spin

Acest capitol prezintă diferite studii de caz menite să analizeze conexiunea dintre structura moleculară și proprietățile de spin ale sistemelor bazate pe radicalul TEMPO, ca purtător de spin [22]. Prima jumătate a capitolului tratează variația parametrului de cuplaj, J , în sistemele care conțin doi purtători de spin. Pentru început, vom lua în considerare un sistem idealizat simplu: două molecule de TEMPO în vid, luate în configurații diferite, așa cum este ilustrat în figura II.1. În configurația 1, în care moleculele TEMPO sunt reciproc perpendiculare, suprapunerea de tip π dispare, așadar ne așteptăm să avem un parametru de cuplaj pozitiv (feromagnetic). Când cele două fragmente sunt în același plan mediu, cum este cazul Configurației 2, regăsim cuplajul antiferomagnetic, prin predominanța termenilor negativi, factorizați integrala de acoperire orbitală.

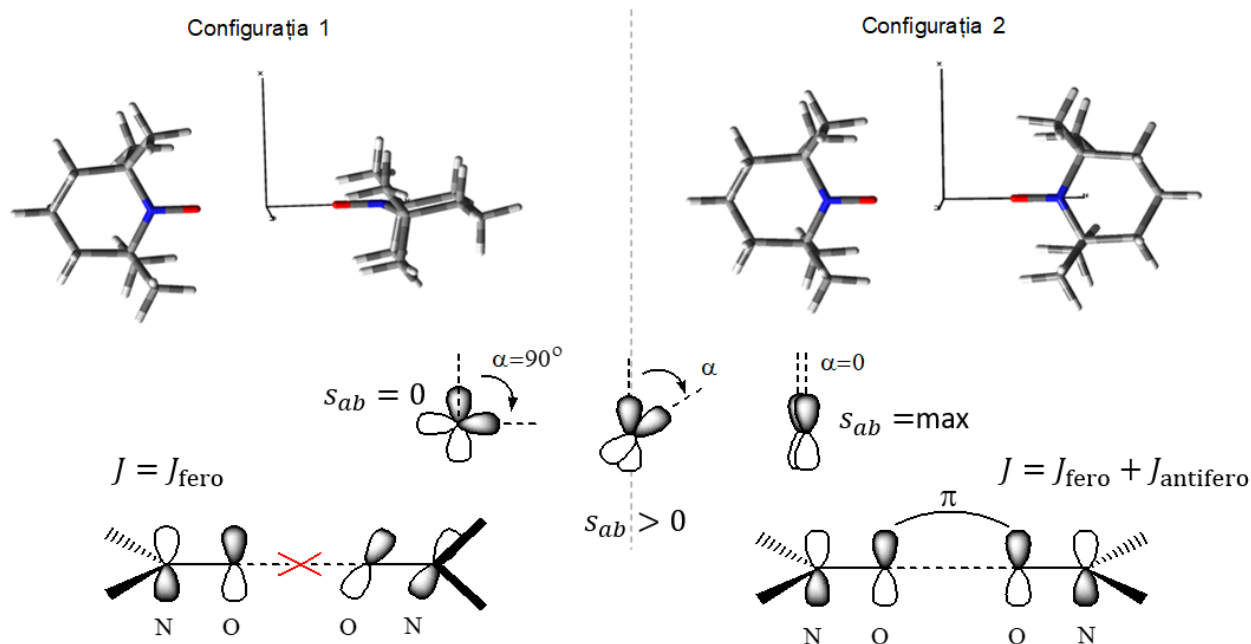


Figura II.1. Cele două configurații geometrice propuse pentru perechile TEMPO: Configurația 1- în partea stângă, Configurația 2- în partea dreaptă. Insetul reprezintă unghiurile dintre orbitalele p , vizualizate de-a lungul axelor N-O.

Pentru o mai bună înțelegere a rolului solventului în medierea cuplajului de schimb, am plasat o moleculă de diclormetan între fragmentele TEMPO, în figura II.2 fiind prezentate orientările propuse ale solventului. Am etichetat cu „a” cazul în care solventul este plasat cu atomii de clor în apropierea grupărilor NO și prin „b” configurația cu planul CClCl perpendicular pe axele grupărilor NO. Pentru calculul parametrului de schimb, J , am utilizat abordarea *Broken-Symmetry*, în cadrul DFT, aplicând formula Yamaguchi și Onishi [23,24]:

$$J = -\frac{E_{HS}-E_{BS}}{\langle S^2 \rangle_{HS}-\langle S^2 \rangle_{BS}}, \quad (\text{II.1})$$

unde HS indică configurația *High Spin*, iar BS este pentru cea de *Broken-Symmetry*.

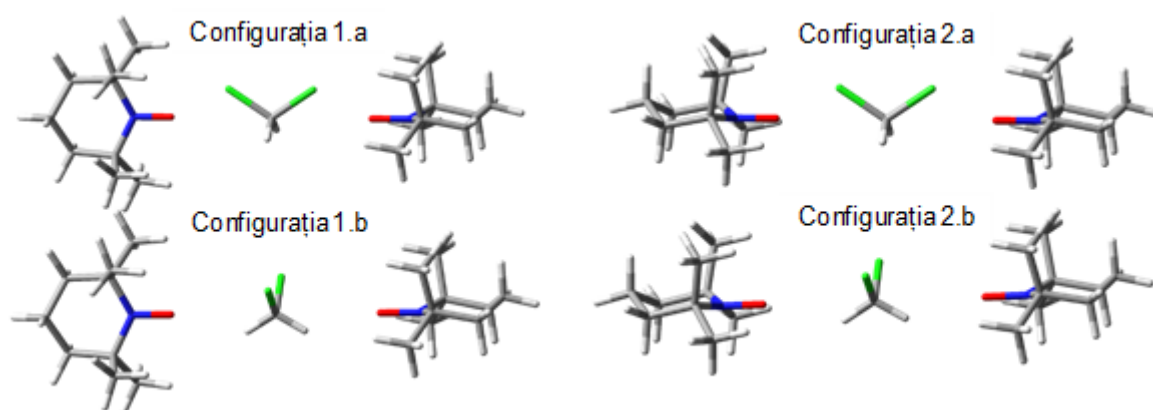


Figura II.2. Orientarea moleculară în complexii incluzând o moleculă de CH_2Cl_2 între doi radicali TEMPO. Reprezentarea corespunde unei separații O ... O de 7 Å între radicali.

Rezultatele din calculele BS-DFT sunt ilustrate în figura II.3. Aici, se poate vedea variația parametrului de cuplaj în funcție de distanța oxigen-oxigen dintre cei doi radicali TEMPO. Valorile absolute ale cuplajului de spin scad odată cu distanța O... O, dependența fiind exponențială. Graficele principale arată, cu linii punctate, solventul adăugat „de la tastatură”, prin aproximarea *Self Consistent Reaction Field* (SCRF), așa cum este implementat în programul Gaussian09 [25], testând aici parametrii integrați pentru diclormetan. Punctele calculate și liniile fitate pentru radicalii din mediul de solvent emulat nu sunt îndepărtate prea mult de cele rezultate în vid. Aceasta înseamnă că metoda SCRF nu este potrivită pentru aproximarea parametrului de cuplaj de schimb în medii cu solvenți. Graficele inserate arată parametrul de cuplaj calculat atunci când solventul este adăugat ca o moleculă reală de CH_2Cl_2 , plasată între grupele NO. Rezultatele sunt foarte diferite de cele cu solventul „tastatură”, valorile absolute crescând foarte mult (vezi liniile verzi și violete, respectiv abscisele din la stânga și dreapta). De exemplu, dacă aruncăm o privire la figura înserată în panelul din dreapta, la linia violetă, putem observa că valoarea extremă este -1500 cm^{-1} , în timp ce în vid (în graficul principal din partea dreaptă) avem -20 cm^{-1} . În partea

stângă a figurii, se poate vedea, pentru linia verde, mutația semnului parametrului de cuplaj, de la ferro la antiferomagnetic.

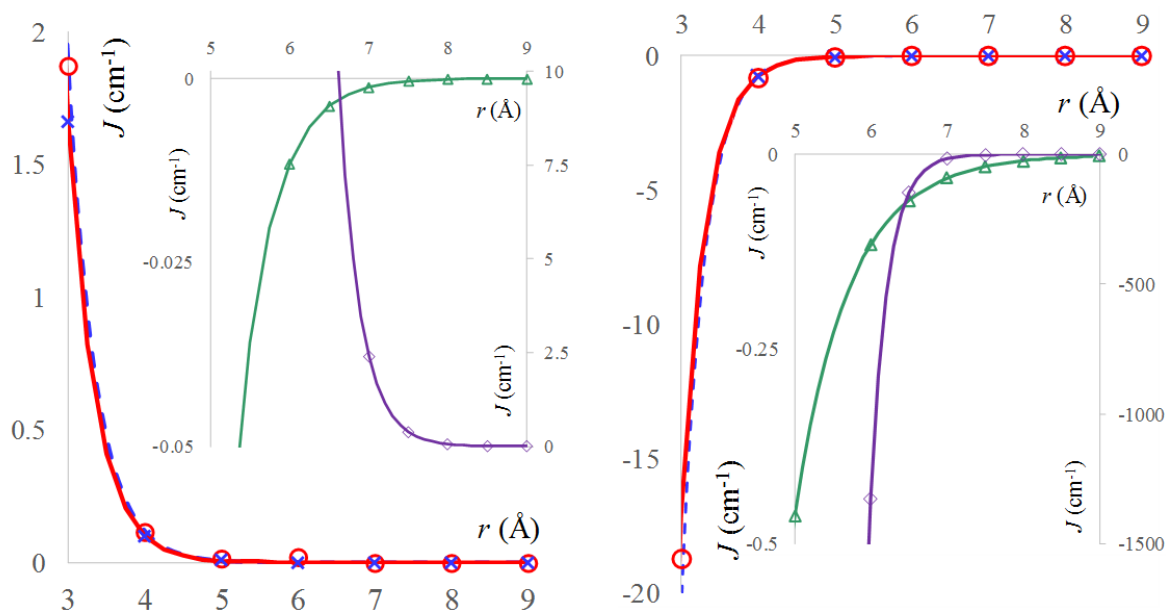


Figura II.3. Curbele calculate și fitate pentru variația parametrului de cuplaj, $J(r)$, în funcție de distanța oxigen-oxigen (r) dintre doi radicali TEMPO luați în Configurația 1 (partea stângă) și în Configurația 2 (partea dreaptă). Simbolurile cerc (o) corespund datelor BS-DFT calculate, liniile roșii continue reprezintă fitările exponențiale. Simbolul (\times) înseamnă date similare, calculate cu date BS-DFT și modelul de solvent SCRF, în timp ce liniile albastre punctate sunt fitul corespunzător. Inseturile arată rezultatele calculelor BS-DFT cu molecule de solvent adevărate plasate la orientări convenționale între radicali. Simbolurile diamantului și liniile violete corespund, respectiv, datelor calculate și fitate în cazul unui solvent poziționat cu partea CCl₂ în același plan cu cele NO ... Cl; valorile J sunt reprezentate pe abscisa din partea dreaptă a fiecărei insertii. Simbolurile triunghiului și liniile verzi reprezintă poziționarea fragmentelor CH₂ și NO ... H coplanare; reprezentarea se referă la abscisele din partea stângă a inseturilor.

Când grupările NO sunt păstrate colineare, în timp ce o moleculă TEMPO este rotită în jurul axei pentru a modifica unghiul dintre lobi p , integrala de acoperire variază ca în formula $S_{ab} = S_{ab}^0 \cdot \cos(\alpha)$. Astfel, la o anumită distanță r între atomii de oxigen, se poate deduce următoarea dependență a integralei de schimb de unghiul α :

$$J(r, \alpha) = J_F(r) + J_{AF}^0(r) \cos(\alpha)^2 . \quad (\text{II.2})$$

Rezultatele fitate cu ecuația menționată mai sus și datele calculate sunt reprezentate în graficul din figura II. 4. Dacă rescalăm marginile fiecărei curbe $J(r, \alpha)$ vs. α la valorile extreme, atunci curbele pentru diferite valori ale lui r apar asemănătoare. Valorile maxime și minime ale parametrilor J scad cu distanța.

Practic toate cazurile de dependență cu distanța pot fi fitate în forma exponențială:

$$J(r) = j^0 \cdot \exp(-a \cdot r) \quad . \quad (\text{II.3})$$

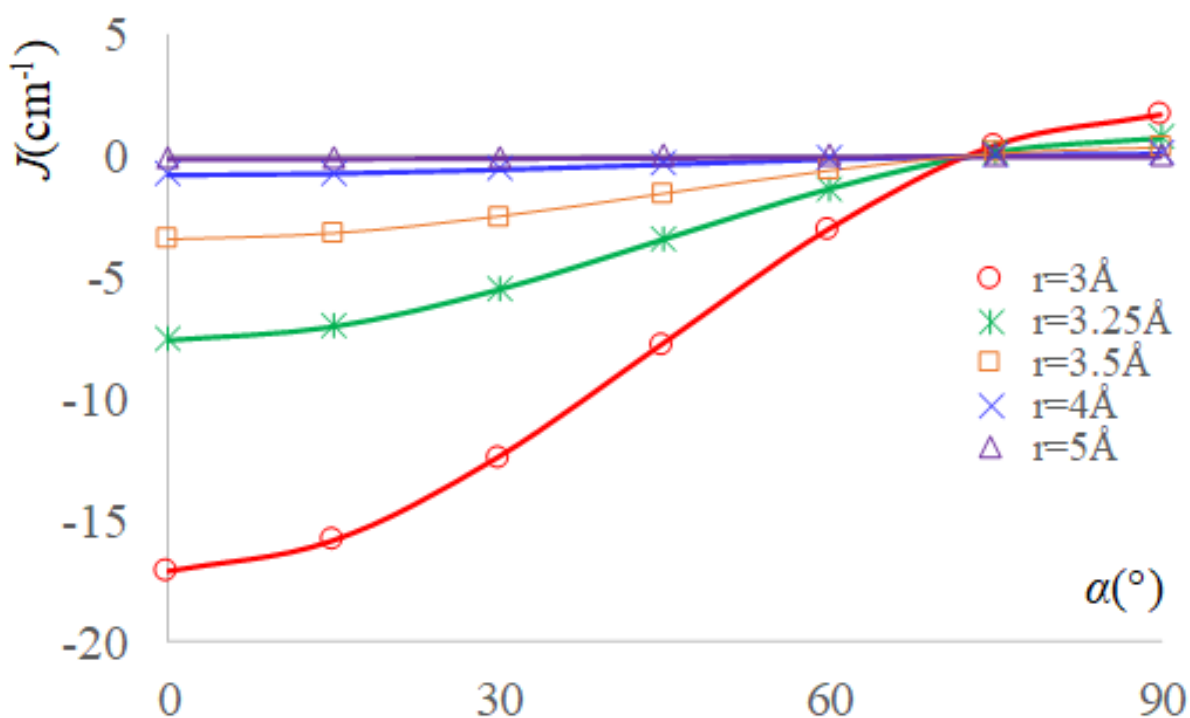


Figura II.4. Integralele de schimb ca funcție de unghiul α dintre lobi de tip p în cazul unui dimer de TEMPO cu grupări NO coaxiale. Punctele marcate corespund datelor calculate BS-DFT, liniile continue corespund fitului cu ecuația II.2, cu parametrii $J_F(r)$ și $J_{AF}^0(r)$ fițiți anterior.

Am repetat același experiment numeric de rotire a moleculei TEMPO în jurul axei, introducând o moleculă CH_2Cl_2 între cei doi purtători de spin. Rezultatele sunt ilustrate în figura II.5. Surprinzător, intervenția solventului nu afectează mult regularitatea trigonometrică în funcție de unghiul α .

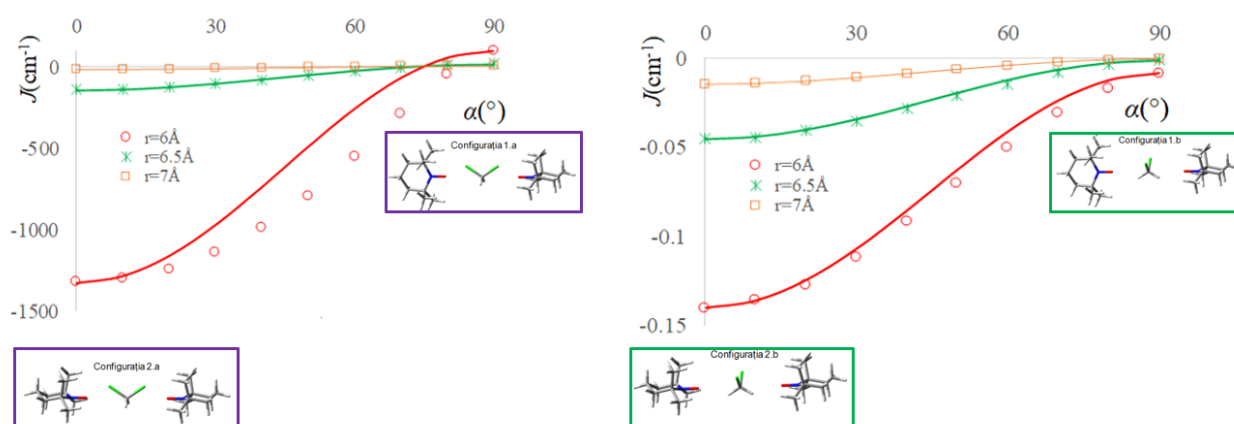


Figura II.5. Parametrii de schimb ca funcție a unghiului α dintre lobi de tip p pentru dimer TEMPO cu grupările NO coaxiale, după introducerea unei molecule de CH_2Cl_2 între ele. Geometriile din miniaturi sunt aceleași din Figura II.2. De notat menținerea aproximativă a alurii curbelor $J(r, \alpha)$ vs. α , asemănătoare cu cele din Figura II.4.

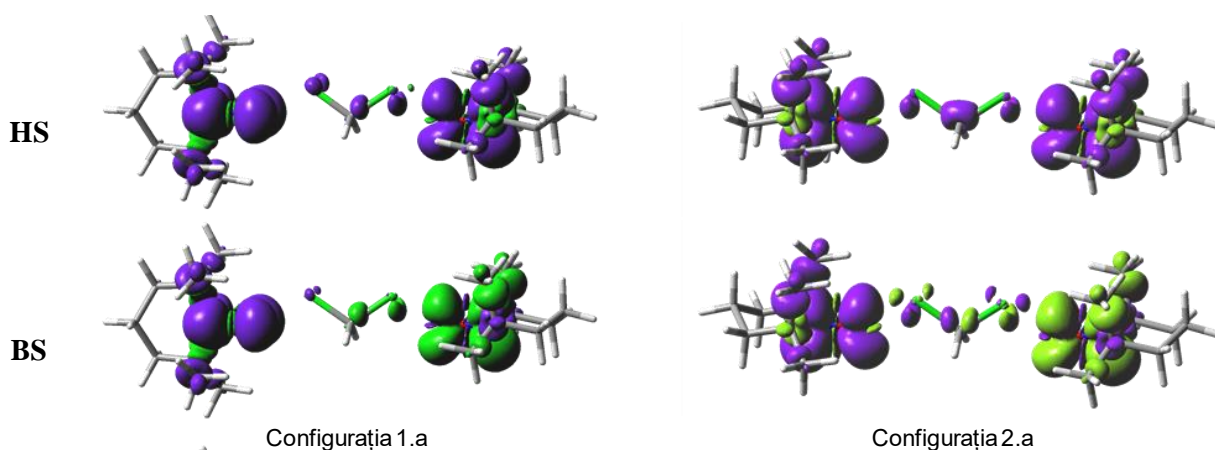


Figura II.6a. Hărțile de densitate de spin, ca izosuprafețe de $0,001e/\text{Å}^3$, pentru configurațiile 1.a și 2.a, la separarea $r=7$ Å între atomii de oxigen ai grupărilor NO colineare, cu atomii de oxigen în vecinătatea atomilor de clor ai moleculei de diclorometan. Partea de sus prezintă densitatea α predominantă a configurației de triplet, etichetată HS (*High Spin*). Jumătatea inferioară prezintă configurația *Broken Symmetry* (BS). Culoarele violet și verde corespund densităților α , respectiv β .

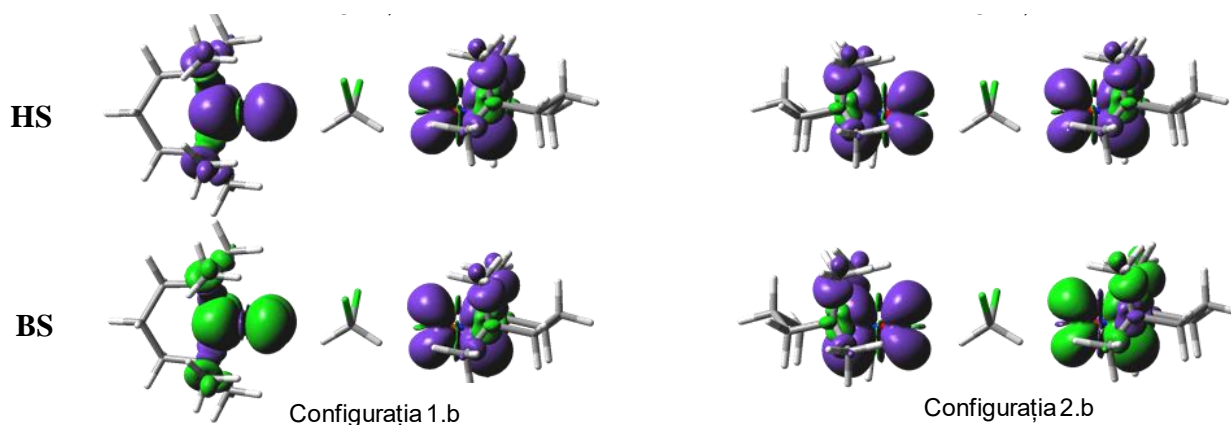


Figura II.6b. Hărțile de densitate de spin pentru configurațiile 1.b și 2.b, la separarea $r=6$ Å între atomii de oxigen ai grupărilor NO colineare, cu atomii de oxigen în vecinătatea atomilor de hidrogen ai moleculei de diclorometan.

Pentru a înțelege mecanismele de mediere exercitate de solvent, am analizat distribuția densității de spin și hărțile diferenței de densitate de spin în configurațiile calculate, după scăderea norilor solventului de sine stătător și ai celor aferenți dimerilor TEMPO. Hărțile de densitate de spin sunt ilustrate în Figurile II.6. Densitatea parțială față de solvent sugerează că fragmentul CCl_2 este capabil să transmită cuplajul de schimb, pe calea delocalizării prin orbitalele virtuale ale atomilor de clor, mecanismul fiind o relație donor-acceptor a contactelor oxigen-clor respective. Deși nu sunt favorabile din punct de vedere energetic, astfel de contacte pot apărea, forțate conjunctural, în timpul dinamicii solventului.

II.b. Cuplajul dipolar și efectul solventului. Seturi de baze și cuplajul hiperfin

A doua jumătate a acestui capitol continuă analiza altor parametri EPR, și anume scindarea în câmp nul (*Zero-Field Splitting* - ZFS) datorită efectelor dipolare și cuplajul hiperfin. În primul rând, am verificat prin calcul originea parametrilor ZFS, luând aceleași modele moleculare ca în secțiunea anterioară, interacționând prin spațiu sau printr-o moleculă de diclorometan. Rezultatele, obținute cu funcționalul B3LYP și baza EPR-II, sunt prezentate în figura II.7, luând în considerare Configurația 2 a două molecule TEMPO. Calculul cu solvent fals, de tip SCRF, dă aproape aceleași rezultate ca în vid. În același timp, molecula de solvent real plasată între ele nu afectează foarte mult variația parametrului de cuplaj dipolar, solventul părând aproape „transparent” pentru acest tip de interacție.

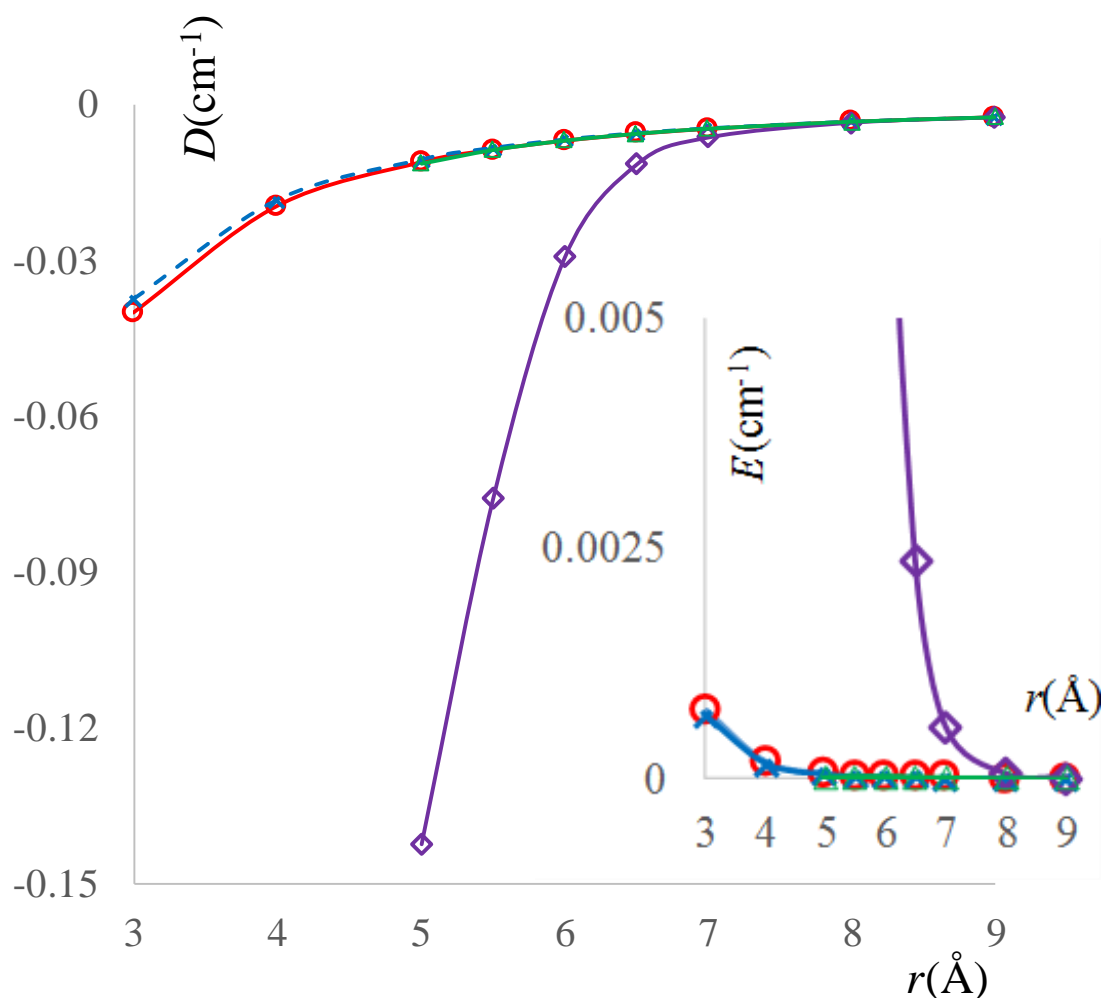


Figura II.7. Parametrii ZFS calculați pentru Configurația 2, ca funcție de separare între atomii de oxigen ai grupărilor colineare NO. Panoul principal prezintă variația parametrului D pentru: două molecule TEMPO în vid (linia roșie și cercurile deschise); cu opțiunea de solvent SCRF (linii punctate albastru deschis și simboluri \times); două molecule TEMPO cu un solvent CH_2Cl_2 între ele, având secvențele CCl_2 și $\text{NO}\dots\text{Cl}$ coplanare (Configurația 2.a-linia violet și simbolurile diamantului); două molecule TEMPO cu solvent orientat cu părți CH_2 coplanare și $\text{NO}\dots\text{H}$ (Configurația 2.b-linie verde și simboluri triunghi). Insetul corespunde parametrului E , desenat cu aceleași convenții, pentru simbolurile respective. Configurația 1 arată o variație foarte similară a lui D , în timp ce E este riguros nul, din motive de simetrie.

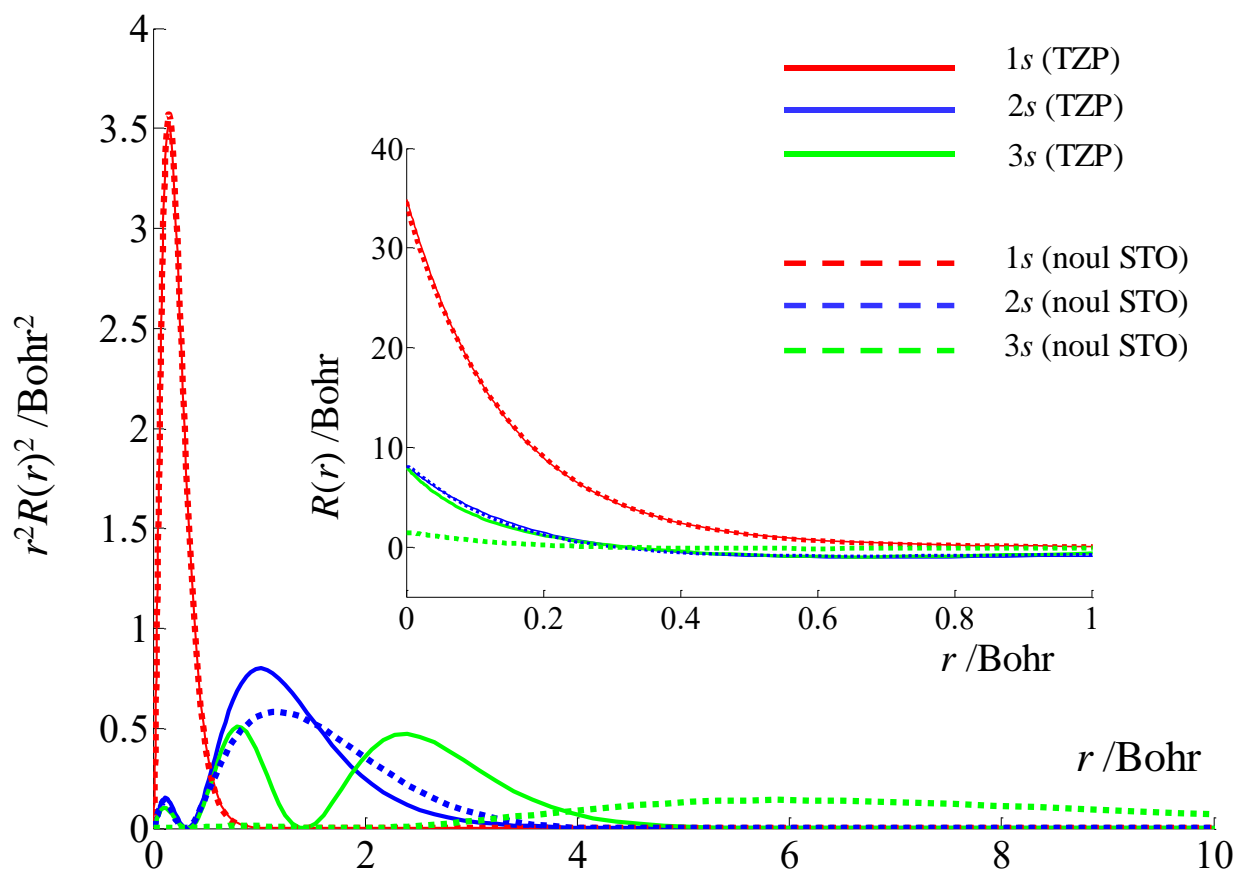


Figura II.8. Profilele radiale ale orbitalelor atomice 1s, 2s și 3s ale azotului, calculate cu funcții STO și funcționalul BLYP în codul ADF. Liniile continue corespund bazei standard TZP, liniile punctate ilustrând teste preliminare, cu o nouă bază care prezintă maxime la distanțe lungi în funcțiile $r^2 R(r)^2$. Insetul arată variația r vs. $R(r)$ în apropierea nucleului.

În problema calculării parametrilor de cuplaj hiperfin, am realizat primii pași ai unei întreprinderi de pionierat, vizând proiectare noi seturi de baze *Slater Type Orbitals* (STO) cu un comportament îmbunătățit în domeniul distanțelor lungi și, de asemenea, pentru densitatea la nucleu. Am lucrat în mediul *Amsterdam Density Functional* (ADF). Graficul principal din figura II.8, ilustrează cazul atomului de azot, indicând că noua noastră bază dobândește cozi extinse (desenate cu linii punctate), în comparație cu baza standard de tip ADF numită TZP (*triple zeta and polarization*), care arată profiluri radiale 2s și 3s contractate. Am testat că o reprezentare mai bună a zonelor îndepărtate de nucleu îmbunătățește răspunsul parametrilor de cuplaj hiperfin la factorii de mediu, așa cum este de așteptat din punct de vedere experimental. În plus, zona mai aproape de nucleu este mai bine descrisă, așa cum se vede în miniatură înserată în Fig. II.8. Astfel, ne putem aștepta ca valorile funcțiilor la nucleu să scadă în ordinea $1s > 2s > 3s$, regularitate respectată de noua bază STO, propusă aici. În schimb, baza standard TZP prezintă o suprapunere accidentală $2s \sim 3s$, ceea ce nu este rezonabil.

II.c. Interacții supramoleculare în sistemele gazdă-oaspete (ciclodextrine și radicali nitroxid)

Am tratat, de asemenea, probleme ale proceselor de încapsulare supramoleculare, determinați de importanța unor astfel de interacții în experimente care implică sonde de spin. Aici am luat în considerare incluziunea unui radical TEMPO în cucurbit-[6]-uril (notat CB [6]) sau în moleculele toroidale de β -ciclodextrină (β -CD). Am propus o nouă metodologie în estimarea energiei de asociere, evitând utilizarea îndoielnică a așa-numitelor calcule *counterpoise* (sau cu alte cuvinte, *Basis Set Superposition Errors* - BSSE).

Tabelul 1. Energiile moleculare și de complexare calculate cu unde plane pentru sistemul $AB=TEMPO@β-CD$ în funcție de pragul e_{cut} . Datele corespund complexului optimizat cu funcționalul PBE și corecția Grimme D2. Valorile fără tratamentul D2 sunt obținute adăugând +26,76 kcal/mol la toate valorile ΔE .

e_{cut} (a.u.)	E_A (a.u.)	E_B (a.u.)	E_{AB} (a.u.)	ΔE (kcal/mol)
10	-89.808568	-843.193164	-933.080225	-49.255
15	-91.429465	-864.977950	-956.457872	-31.662
20	-92.003204	-874.457998	-966.508544	-29.707
25	-92.155612	-877.393910	-969.588669	-24.565
30	-92.187830	-878.113239	-970.339341	-24.016
35	-92.193473	-878.238044	-970.469690	-23.954
40	-92.195163	-878.253100	-970.486430	-23.950
...
∞	-92.213100	-878.724000	-970.972000	-21.900

În această perspectivă, am apelat la metode de unde plane (PW). De obicei, acestea sunt utilizate de către fizicieni în calculul structurii de bandă în stare solidă, dar pot fi adaptate și pentru calcule moleculare, în așa-numita opțiune a punctului Gamma, cu condiția ca celula unitară care conține molecula să fie suficient de mare. Într-un calcul PW, calitatea bazei este ajustată printr-un parametru de prag energetic, (e_{cut}). Ideea noastră simplă, dar totuși de pionierat, în scopul unor tratării ansamblurilor supramoleculare, este că, după testarea unei serii de parametri e_{cut} , energiile moleculare sau de formare rezultate pot fi fitate cu funcții exponențiale, care, extrapolate la cazul $e_{cut} \rightarrow \infty$, imită situația ideală a celui mai bun set de baze. Am ilustrat în tabelul 1 un astfel de tratament pentru complexul ciclodextrină-TEMPO.

De asemenea, am purtat discuții critice comparând rezultatele extrapolate la o precizie infinită a setului PW de baze cu calcule BSSE efectuate cu diverse baze de tip Gaussian, evidențiind comportamentul non-sistematic al celor din urmă.

Capitolul III

Sisteme radicalice cu grupări nitroxid în medii complexe și dinamice

III.a. Utilizări ale biradicalilor de tip nitroxid în nanochimie. Sinteza și monitorizarea instrumentală a nanoparticulelor de aur. Măsurători RES. Sonde de spin în sistemul albumină-nanoparticule

În acest capitol, ilustrăm aplicații experimentale de mono- și bi-radicali selectați derivați din TEMPO [26], continuând apoi cu considerente structurale conexe. RES-ul sondelor spin este coroborat cu o multitudine de alte tehnici pentru a monitoriza formarea și creșterea nanoparticulelor de aur în medii care conțin biomolecule. Aceste investigații merg pe făgașul a numeroase studii de caz privind utilizarea terapeutică a nanoparticulelor de aur [27,28]. S-a demonstrat că proteinele pot iniția formarea nanoparticulelor [29], situații particulare implicând albumina [30,31]. În cele ce urmează, ne vom concentra pe albumina serică bovină (*bovine serum albumin* - BSA), ca inițiator al reducerii de săruri de aur [32-34].

Proba de BSA se dizolvă în soluție HAuCl_4 (2×10^{-3} M), sub tampon fosfat, apoi se lasă să evolueze la temperatura camerei, timp de o lună. Evoluția proteinei poate fi urmărită prin dicroism circular, sesizând schimbările globale ale structurii secundare, în timp ce particulele de aur pot fi detectate direct prin înregistrarea UV-VIS în mediu coloidal, manifestând așa-numita bandă plasmonică (determinată de electroni delocalizați pe suprafața metalică), inducând o colorație violet, specifică. Formarea nanoparticulelor este vizibilă, la sfârșit, prin tehnica microscopiei electronice de transmisie (TEM).

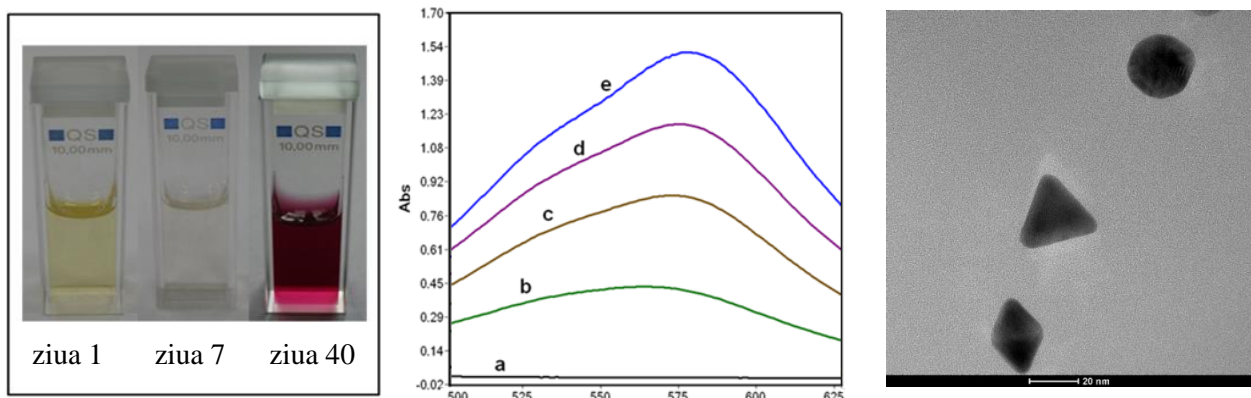


Figura III.1. Sinopsisul formării particulelor de aur în mediul BSA. Panoul din stânga: culoarea eșantioanelor (de la soluția inițială la coloizi care prezintă benzi plasmonice); panoul din mijloc: înregistrarea spectrală a eșantionului care arată creșterea benzii plasmonice (a-inițial, b-3 zile, c-1 săptămână, d-2 săptămâni, e-3 săptămâni); partea dreaptă: imaginea TEM a nanoparticulelor de aur.

Figura III.1 prezintă imagini ale eșantioanelor în diferite etape, împreună cu spectre UV-VIS care monitorizează banda plasmonică specifică și o fotografie TEM selectată a nanoparticulelor formate. Se pot observa aici profile în formă de romb, triunghiulare și circulare, care sunt probabil proiecții de particule cu formă octaedrică, piramidală și cvasisferică. Diametrul mediu al particulelor în stadiul afișat este cuprins între 15-20 nm.

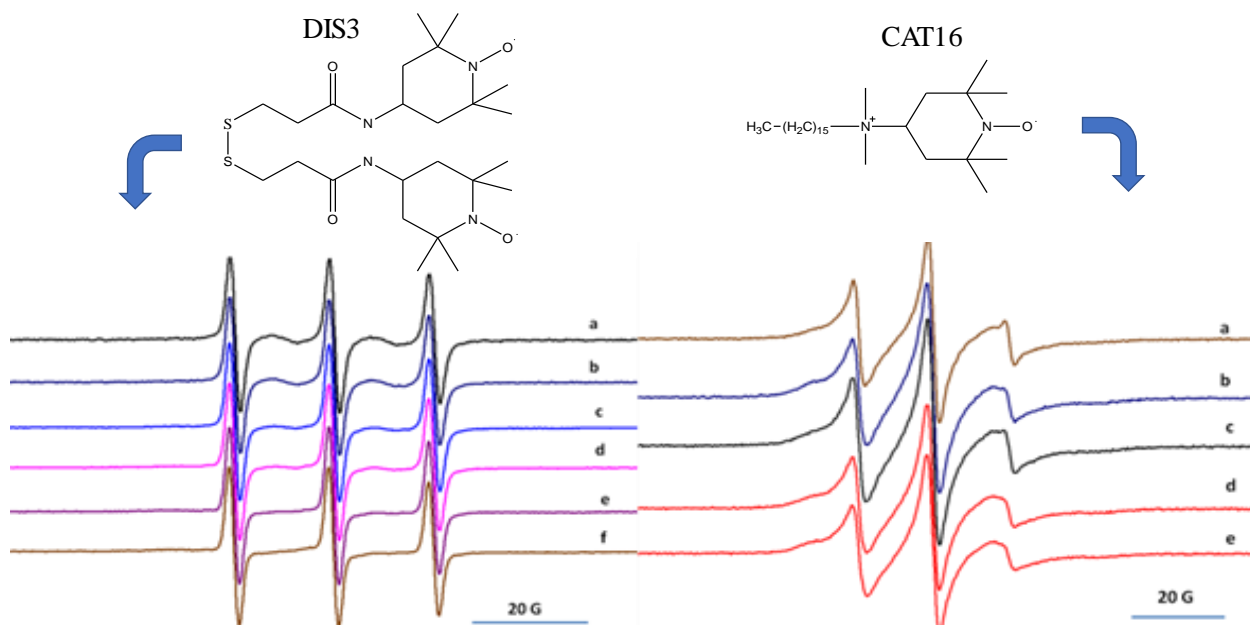


Figura III.2. Sondele de spin utilizate. Biradicalul etichetat DIS3 prezintă afinitate pentru nanoparticulele de aur, în timp ce radicalul cationic CAT16 este adecvat pentru monitorizarea structurii proteice. Partea stângă-jos: (a până la f) spectrele RES ale DIS3 pentru secvența respectivă de {0, 4, 6, 10, 13, 17} zile; partea dreaptă-jos (de la a la e) spectrele RES ale CAT16 la {0, 4, 10, 13, 17} zile, respectiv.

Eticheta de spin CAT16 (4-N, N-dimetil-hexadecil-amoniu-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxil iodură) este o sare de amoniu cuaternar cationic având un substituent format dintr-o catenă de șaisprezece atomi de carbon liniari și altul de tip TEMPO. Prezintă afinitate față de BSA, prin mai mulți factori: capătul cationic se apropie de părțile încărcate negativ ale proteinei, în timp ce catena de carbon găsește secvențe hidrofobe în structura macromoleculară. Intuitiv, este ușor de imaginat cum coada lungă a sondei de spin se împletește cu bio-molecula pliată, evitând mediul înconjurător apos. Apoi, asociat cu BSA, evoluția semnalului CAT16 raportează modificarea macromoleculii în mediu, curbele RES suprapuse în diferite etape fiind afișate în colțul din dreapta jos al Figurii III.2. Profilul complex se datorează probabil superpoziției diferitelor semnale ale radicalilor atașați la diferite părți ale BSA. În același timp, aspectul sugerează mișcări restrânse ale purtătorilor de spin, așa cum este de așteptat, dacă luăm în considerare că sondele sunt bine încorporate în BSA. Variația de-a lungul timpului, paralelă cu creșterea nanoparticulelor de aur, arată schimbări relativ mici, ceea ce sugerează că proteinele nu sunt mult afectate, la nivel global, în acest proces.

Sonda DIS3 este un biradical constând în jumătăți identice conectate printr-o legătură sulf-sulf. Această sondă „spionează” formarea nano-particulelor de aur, având în vedere natura sa aurofilă. Anume, legăturile S-S disociază, formând legături Au-S pe suprafața clusterului, transformând apoi biradicalii în sonde de spin monoradicalice disjuncte. Profilurile RES evoluează odată cu creșterea particulelor, așa cum se arată în partea stângă-jos a Figurii III.2. La început, principalele trei semnale datorate scindării hiperfine sunt intercalate cu două benzi largi, plasate între ele, indicând un cuplaj de schimb slab. În timp, aceste detalii dispar, intervalele dintre vârfurile hiperfine devenind plane. Aceasta poate fi interpretată ca decuplarea schimbului inițial, deoarece creșterea particulelor determină distanțe mai mari între radicalii „plantați” pe suprafața lor, când concentrația sondei de spin este constantă. Astfel, cu sonde de spin potrivite pot fi colectate informații despre diferitele componente ale unui sistem complex.

III.b. Modelarea sistemelor biradicalice flexibile

Deși nu putem descrie prin modelare complexitatea fenomenelor implicate în utilizarea sondelor de spin din studii precum cele ilustrate anterior, vom încerca primii pași într-o asemenea direcție, efectuând calcule pe biradicalii prezentați în Figura III.3. Sistemele sunt formate din grupuri 4-amino-TEMPO grefate pe miezuri aromatice [35], respectiv pe benzen 1,3 di-sulfonil în sistemul notat (1) și pe dibenzo-furan-2,8-di-sulfonil pentru biradicalul numit (2). Aceași figură arată și spectrele RES în diclormetan, semnalele plasate între cele două spații ale tripletului hiperfin sugerând un cuplajul de schimb semnificativ, fapt care va fi testat prin experimente numerice.

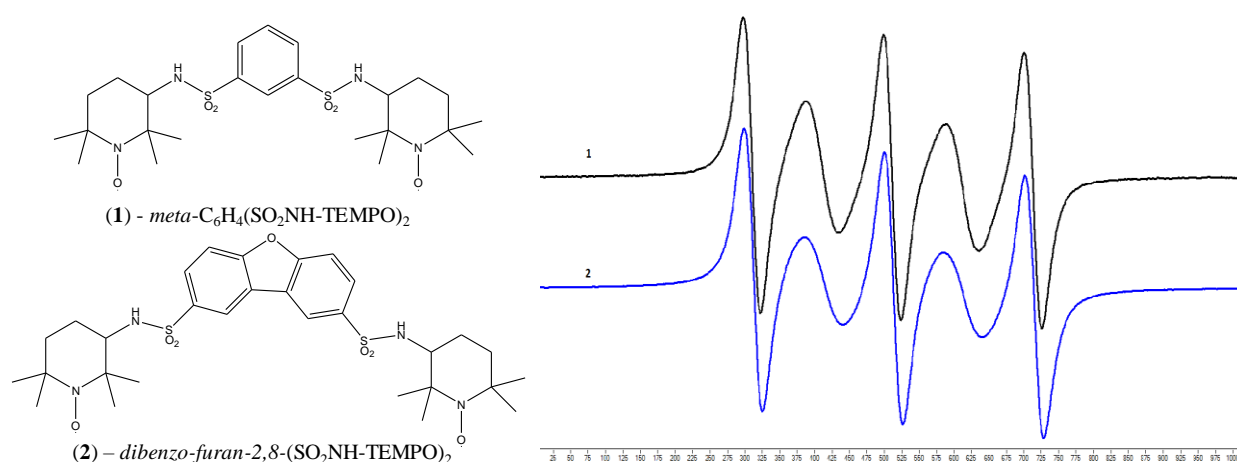


Figura III.3. Biradicalii etichetați 1 și 2, alături de spectrele lor RES experimentale.

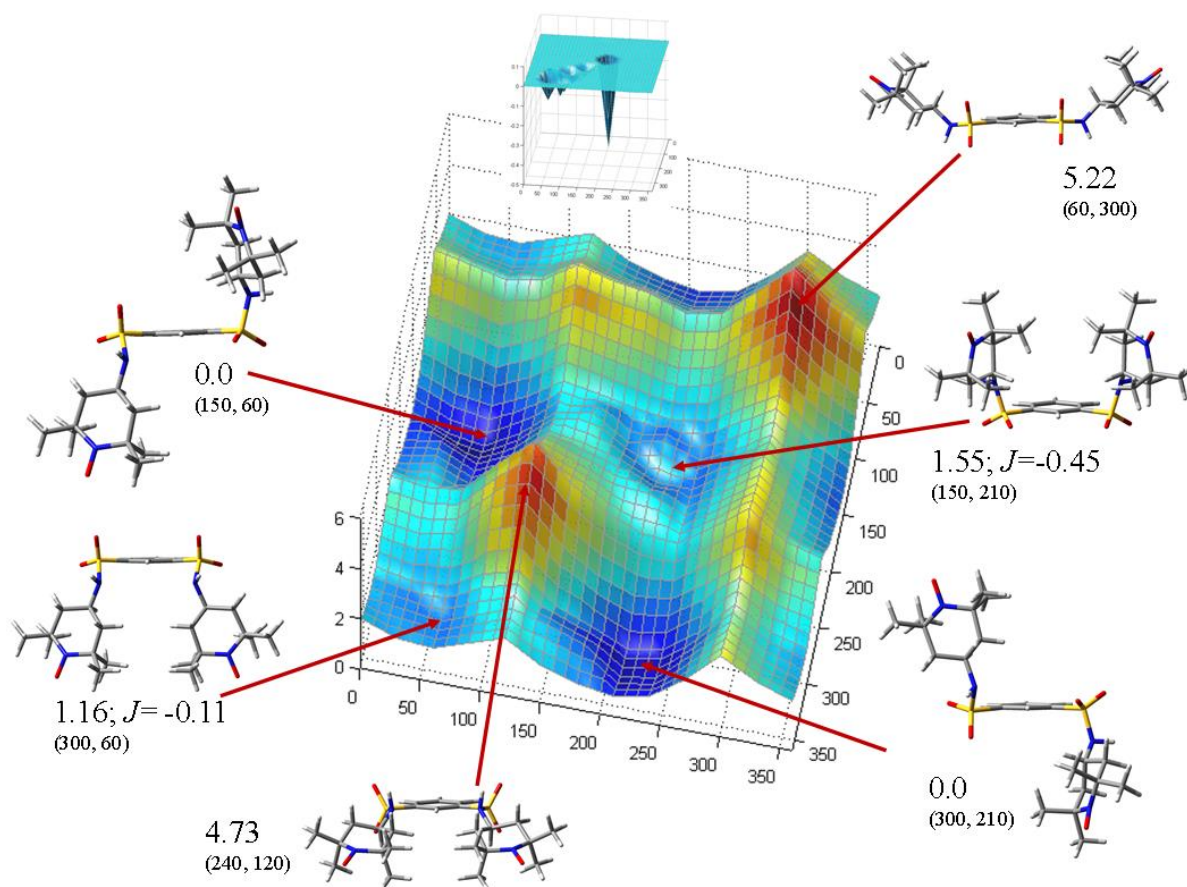


Figura III.4. Suprafețele de energie potențială relaxată rezultate din scanarea unghiurilor diedre C-C-S-O care leagă fragmentele TEMPO la miezul central (notate τ_1 și τ_2), cu extrase de structuri moleculare în punctele de extrem. Valorile asociate sunt energia relativă în kcal/mol (cu 0 pentru minim) și parametrii cuplajului de schimb calculat (în cm^{-1}). Parantezele tipărite sunt parametrii τ_1 și τ_2 la punctele corespunzătoare de pe grilă.

Aici ilustrăm doar cazul compusului **1**, celălalt congener comportându-se calitativ similar. Am considerat că cele mai importante grade de libertate sunt cele legate de rotația grupărilor sulfonil din jurul trunchiului aromatic, selectând ca parametri activi diedrele C1-C2-S-O și C1-C6-S-O, unde etichetarea atomilor de carbon urmează numerotarea standard pentru inelele de benzen substituie. Cu alte cuvinte, C1 corespunde grupei CH plasată între substituenții sulfonil. Cele două unghiuri diedre, notate cu τ_1 și τ_2 , sunt echivalente topologic, dar pot varia independent, generând peisajul energetic ilustrat în Figura III.4. Minimele absolute corespund plasării *anti* a grupărilor TEMPO, rotite în raport de inelul benzenic central. Cu toate acestea, conformații de tip *sin*, corespunzătoare valorilor maxime sau unor minime relative, sunt distanțate de o valoare energetică scăzută (cel mult 5,22 kcal/mol), astfel încât acestea sunt ușor accesibile, în conjunctură dinamică. Simularea de mai sus este realizată în vid (cu setarea B3LYP/6-31G *), rezultatele cu solvent emulat prin incremente SCRF fiind similare calitativ.

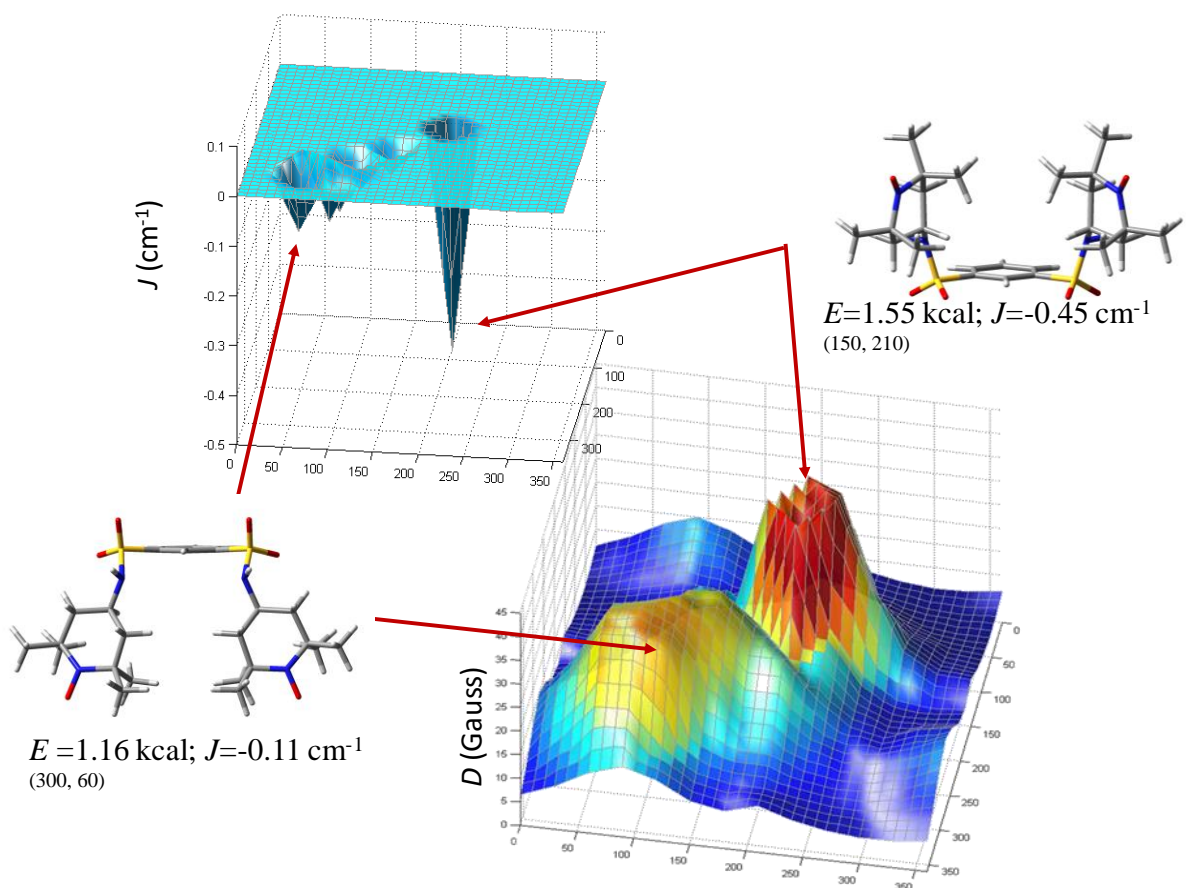


Figura III.5. Harta lui J și D , parametrii calculați pe același domeniu de geometrii descris pentru figura anterioară.

Parametrii de schimb (J) și dipolar (D) calculați sunt cartografiați pentru aceleași seturi de geometrii care au rezultat din suprafața de energie potențială relaxată de mai sus, fiind arătate în Figura III.5. Parametrii de schimb pentru conformațiile selectate au fost de asemenea adnotate în graficul precedent, din Figura III.4. Se observă că, pentru cazurile cu apropierea relativă a grupărilor radicalice NO, parametrul de schimb înregistrează valori semnificative, luând valori negative (adică ordonare de spin antiferomagnetică). De exemplu, o valoare $J = -0,45 \text{ cm}^{-1}$ este atinsă la o conformație cu energia relativă 1,55 kcal/mol, care este, în principiu, ușor de obținut în timpul dinamicii în soluție. Parametrul de tip ZFS, D , realizează, de asemenea, amplitudini relativ semnificative (până la aproximativ 40 Gauss) pe domeniul scanat. Așa cum am discutat anterior, modulele SCRF nu sunt utile pentru imitarea rolului de solvent în cuplajul de schimb. În același timp, am arătat că solventul poate amplifica anumite căi de cuplaj. Prin urmare, se pot prelungi calitativ rezultatele modelării în vid, presupunând că, într-un mediu înconjurător de solvent, harta valorilor cuplajului de schimb poate fi augmentată în mod sensibil. Astfel, am obținut, prin modelare, o justificare a cuplajului de schimb detectat experimental.

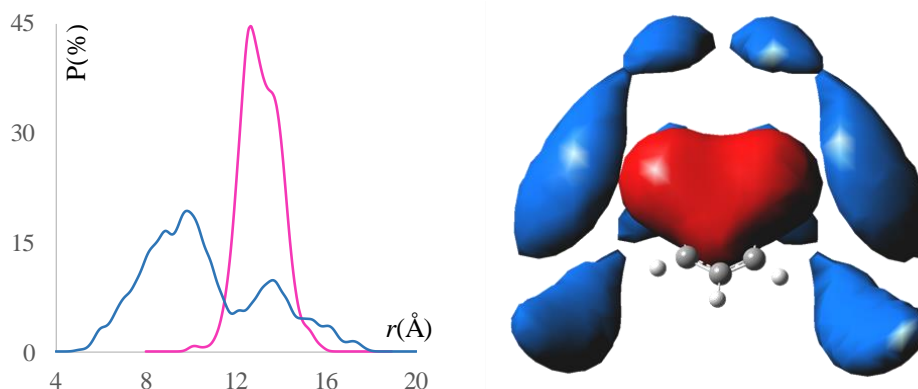


Figura III.6. Distribuția distanței O..O între doi purtători de spin ai biradicalului (**1**), TEMPO-NHSO₂-C₆H₄-SO₂NH-TEMPO, din simulări de dinamică moleculară (*vide infra*). Linia albastră: biradicalul în vacuum, linia roz: biradicalul în CH₂Cl₂. Densitatea de probabilitate a plasamentului baricentrului celor două legături NO (contur albastru) și a punctului de mijloc dintre cele două grupări NO (contur roșu), ca rezultat din dinamica moleculară în solventul CH₂Cl₂.

Un indiciu asupra rolului solventului este obținut prin recurgerea la dinamică moleculară, luată în cadrul simplificat al mecanicii moleculare. Am considerat o cutie cubică cu latura de 30 Å, care conține 248 molecule CH₂Cl₂ și o moleculă de biradical **1**. Un câmp de forță care conține toți parametrii intra și inter-moleculari necesari a fost identificat ca fiind *oplsaa* [36], practic singura opțiune, în circumstanțele date. Utilizarea codului *Tinker* [37] pentru dinamica moleculară empirică și efectuarea unei manipulari ulterioare a datelor din cutia neagră prin coduri „*home-made*”, am condus la concluzii ilustrate în graficele din Figura III.6. Luând poziția radicalului la mijlocul legăturilor NO, am trasat distanța medie între radicali în vid vs. în diclormetan. O privire spre partea stângă a figurii III.6 arată că solventul restrânge distanța la un domeniu de separații reciproce mai mari, centrat la aproximativ 14 Å, valoare ce sugerează că acestea pot aparține conformațiilor de tip *anti*. Pentru o rezoluție mai clară, am reprezentat, în partea dreaptă a figurii III.6, probabilitatea de distribuție spațială a altor doi parametri geometrici. Suprafețele albastre corespund poziției radicalilor individuali, relativ la inelul benzenic central. Cei patru lobi echivalenți corespund probabilității egale a fiecărui TEMPO de a fi „deasupra” sau „sub” planul benzenului, precum și faptul că cele două ramuri radicalice sunt echivalente topologic. Conturul roșu desenează poziția preferată pentru mijlocul liniei trasate între cei doi purtători de spin. Faptul că această familie de puncte se încadrează în centrul moleculei (peste zona benzenului) arată că cea mai frecventă plasare reciprocă este *anti*. Dacă structurile *sin* ar fi mai frecvente, ar fi fost de așteptat doi elipsoizi roșii, deasupra și dedesubtul benzenului central.

Rezultatele de mai sus sunt concluzii parțiale, care merită o dezvoltare ulterioară. Coroborate cu studiile pedantice dezvoltate în capitolul II, pe cazurile idealizate, pot aduce o lumină nouă în chimia spinului și a sondelor de spin bazate pe radicali de tip nitroxid.

Capitolul IV

Radicali organici instabili. Compuși poliaromatici cu spin

IV. a. Triangulele, fragmente grafenice cu spin

Acest capitol este dedicat radicalilor aromatici pe bază de carbon aparținând unei clase speciale, descrisă ca fragmente grafenice cu simetrie triunghiulară [38]. Concentrația noastră asupra acestui domeniu provine din preocupările anterioare [39], având în vedere, de asemenea, că RES-ul radicalilor hidrocarburilor poliaromatice este un subiect distinct, întreg tabloul fiind coroborat cu noua undă de interes pentru materialele pe bază de carbon, stimulată de descoperirea recentă a grafenelor [40,41]. Sistemele considerate aparțin celor cu spin indus topologic [42,43], anume cazurile în care încercarea de a trasa structuri de rezonanță cu legături simple și duble nu este posibilă fără a introduce spini neîmperecheați.

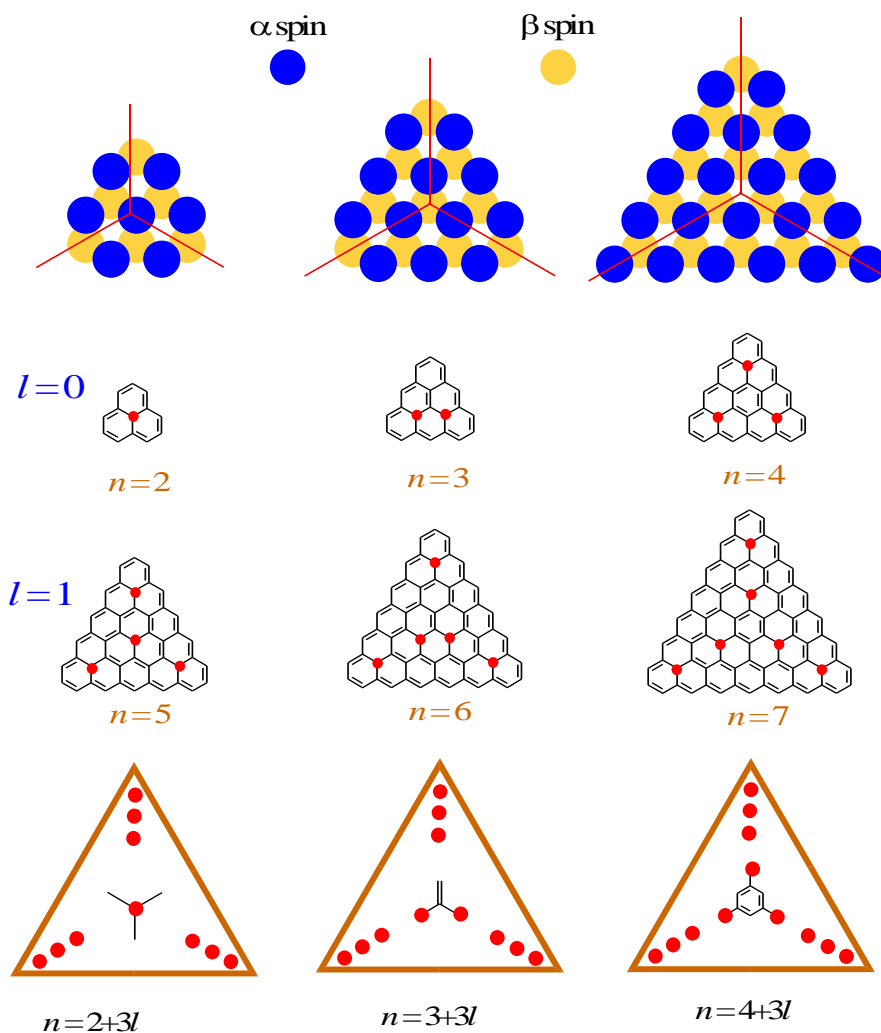


Figura IV.1. Schema structurilor și a numărării spinilor în molecule triunghiulare de tip grafenă. Sistemele pot fi clasificate în funcție de numărul n de unități hexagonale de pe o latură, fiind numite convențional n -triangulele. Există trei clase de echivalență, cu $n = 2, 5 \dots 2 + 3l$, $n = 3, 6 \dots 3 + 3l$, și $n = 4, 7, \dots, 42 + 3l$. Indexarea cu $l=0, 1, 2$ etc corespunde numărului de straturi de unități hexagonale. Rândul de jos arată modelul distribuției în structurile de rezonanță cu cea mai mare simetrie, în timp ce rândul de sus sugerează legătura ca alternanță a polarizării spinilor α și β , rezultând un exces net de spin α ($n-1$ pentru o n -triangulă dată).

Figura IV.1 ilustrează spinul determinat topologic pentru clasa considerată de hidrocarburi, care vor fi numite generic triangulene [44]. Notând cu n numărul de inele benzenice de pe o margine a triunghiului molecular, aceste molecule pot fi organizate în trei subclase, afișate pe coloane, ca funcție de componenta structurală plasată în centrul de gravitație și aspectul structurii de rezonanță cu cea mai ridicată simetrie posibilă. Sperăm că desenele sunt explicite în acest sens, sărind aici detaliile. Doar primii doi membri ai seriei, adică $n=2$ și 3 , sunt caracterizați experimental, întâiul având mulți derivați cunoscuți [45,46], al doilea fiind dovedit recent, prin tehnici ale chimiei de suprafață [47]. Cu toate acestea, caracterizarea generală a clasei este demnă de atenție, deoarece concluziile trase au o relevanță mai generală, considerând că spinul poate fi indus în grafene nu numai în fragmente triunghiulare regulate, ci și în circumstanțe asimetrice, e.g. în structuri care conțin un colț triunghiular sau promotonrii de acest fel.

Interesul nostru metodologic provine și din ideea de a exploata și extinde capacitățile hamiltonianului efectiv de cuplaj al spinului. Anume, fața *ab initio* a operatorului Heisenberg-Dirac-van Vleck este asimilată clasei de modele *Valence Bond* (VB). Metodele VB sunt rareori utilizate în lumea actuală a modelării, dominată de atracția procedurilor DFT, relativ simple. Cu toate acestea, recompensa folosirii VB este posibilitatea de a descrie funcția de undă (care are o natură multiconfigurațională) ca o combinație de structuri de rezonanță, adică obiecte percepute bine de intuiția chimică.

IV.b. Calcule *Valence Bond ab initio* pentru radicalul fenalenil. Distribuția de spin și ordinele de legătură în sisteme aromatice triunghiulare

Arătăm în Figura IV.2 lista minimă a rezonanțelor care trebuie luate în considerare pentru triangulena $n=2$ (numită și radical fenalenil). Fără a insista asupra detaliilor, să subliniem că o astfel de listă servește ca rețetă pentru construirea funcției de undă, fiind, prin urmare, ceva mai mult decât un exercițiu în terenul de joacă al teoriilor grafurilor. Dacă dihotomizăm rezonanțele în patru clase de echivalență, etichetate prin A-D în partea stângă a figurii IV.2, calculul VB arată că participarea fiecărui element din clasele date corespunde următoarelor ponderi: $w_A=2,55\%$, $w_B=4,75\%$, $w_C=5,00\%$ și $w_D=6,06\%$, dacă se ia în considerare starea fundamentală. Stările excitate pot fi, de asemenea, caracterizate în același mod. Lista de rezonanțe de mai sus a luat în considerare toate posibilitățile configurațiilor de comutație sus-jos a spinilor, păstrând un electron pe fiecare atom de carbon (adică având noduri formal neutre în subsistemul π). Versiunea extinsă a calculelor VB, numită CASVB, ia în considerare toate posibilitățile de distribuție a electronilor în toate orbitalele de tip π . În ciuda tratamentelor orbitale diferite, CASVB este echivalent cu calculele

CASSCF, adică produce spectre identice de stări. Un nivel intermediar al calculelor este așa-numita bază Rumer completă (în acest caz, având 429 de elemente), care include rezonanțe cu un aspect mai puțin intuitiv, cu legături duble (sau o săgeți, în convenția actuală) între atomi de carbon îndepărtați, nelegați chimic.

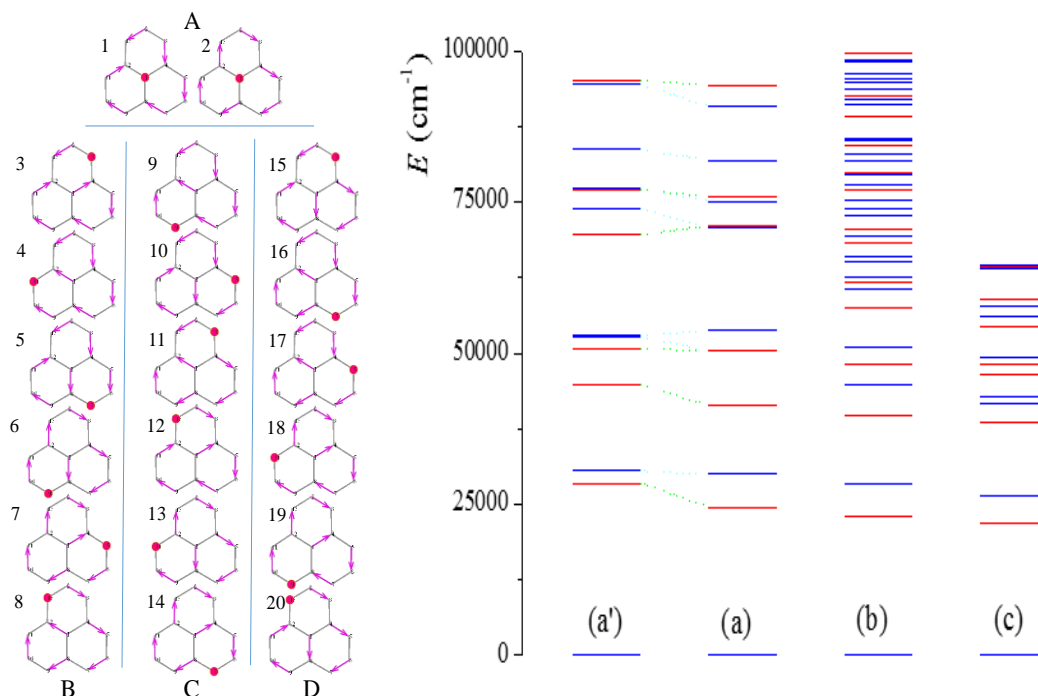


Figura IV.2. Partea stângă: diferite structuri de rezonanță ale radicalului fenalenil care implică cuplajul spinului doar între atomii legați. Rândul A și coloanele B-D prezintă clase de echivalență topologică a reprezentărilor de rezonanță. În convenție alternativă, săgețile pot fi de asemenea gândite ca legături duble. Partea dreaptă: diferite modalități multiconfiguraționale de contabilizare a stărilor radicalului fenalenil. Liniile roșii denotă stări dublu degenerate, în timp ce cele albastre nu sunt degenerate. (a) calculul VB pe lista minimă de rezonanțe de la Figura IV.2 (a') fitarea stărilor VB din seria (a) cu Hamiltonianul fenomenologic HDvV; (b) calculul VB cu setul complet Rumer, cuprinzând 429 rezonanțe; (c) primele 20 de stări din calculele CASSCF sau CASVB cu 13 electroni în 13 orbitali de tip π .

Pe marginea tehnicilor legate de astfel de calcule, am introdus câteva inovații metodologice. Primul pas constă în fitarea cu Hamiltonianul HDvV (prezentat în sinopsisul introductiv din Figura I.1) la calculul VB efectuat cu structurile de rezonanță redată în partea stângă a figurii IV.2. Potrivirea dintre stivele (a') și (a) de energii din dreapta figurii IV.2 ilustrează succesul fitării. Această figură conține în coloanele b și c rezultatele unor tipuri extinse de calcule, din care reținem doar că, indiferent de metodă, secvența primelor patru-cinci stări rezultă aproximativ la fel, conferind o relativă încredere în metodele ce aparțin tipurilor de tratamente (a) și (a').

Sărind din nou detaliile, subliniem că parametrii de cuplaj J au fost luați într-o formă exponențială, în funcție de lungimile legăturii carbon-carbon, într-o manieră foarte similară cu cuplajul de schimb parametrizat ca funcție de distanță, descris în capitolul II. Lungimile legăturii sunt obținute din optimizarea DFT, pentru starea fundamentală. Este de menționat că ne putem

baza pe datele DFT atâta timp cât ne rezumăm la starea fundamentală. Meritul calculului VB și al procedurilor conexe pe care le descriem acum constă în faptul că putem descrie și stările excitate.

Ideea dezvoltării este aceasta: având o parametrizare HDvV, putem emula rezultate de tip VB pentru radicali poliaromatici relativ mari, în timp ce tratamentele VB sau CASSCF *ab initio* pot deveni rapid imposibile cu creșterea dimensiunii sistemului. De exemplu, triangulena $n=3$ este deja prohibitivă la acest nivel. Cu toate acestea, având parametri calibrați, așa cum s-a descris pe scurt aici, pentru fenalenil, putem simula structura electronică a sistemelor superioare.

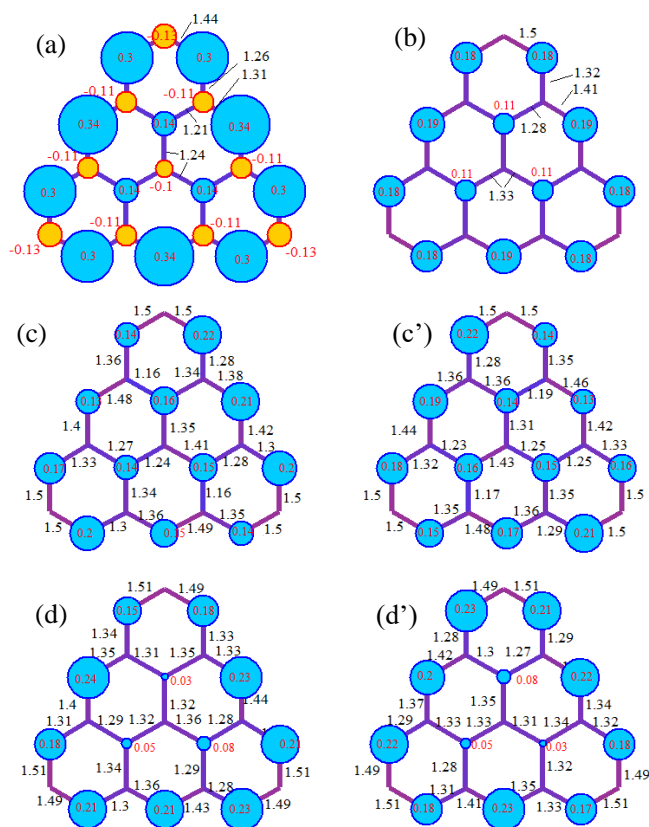


Figura IV.3. Densitățile de spin și ordinele de legătură în $n=3$ triangulena: (a) Starea fundamentală a B3LYP. (b) starea fundamentală a modelului de spin VB, (c) și (c') model VB pentru componentele primei stări excitate dublu degenerate, (d) a doua stare excitată.

Figura IV.3 arată distribuția spinului în primele câteva stări ale triangulenei $n=3$. În timp ce distribuția spinului din starea fundamentală poate fi obținută cu ușurință la nivelul DFT (prezentat în graficul (a)), stările excitate nu sunt câștiguri ușoare. Un anumit dezavantaj al modelării noastre constă în faptul că poate descrie doar densități de spin pozitive, de tip restrictiv (spre deosebire de rezultatele DFT nerestrictive, incluzând polarizarea de spin, adică nodurile cu cozi negative, cu densitate de spin de tip β). Cu toate acestea, având în vedere că densitatea de spin pozitivă, de tip α , are ponderea dominantă, modelul funcționează satisfăcător, oferind acces la corelații structură-proprietăți în zone încă neexplorate, cum ar fi posibilele proprietăți de cataliză de spin sau chiar optoelectronica (odată ce stările excitate pot fi considerate) materialelor pe bază de carbon.

Capitolul V

Sisteme cu ioni metalici. Cuplaj de spin și spectroscopie de rezonanță electronică de spin

V. a. Structura și spectroscopia complexelor de Cu(II) cu liganzi micști. Schema câmpului liganzilor. Raționalizarea spectrelor RES

În cele ce urmează, vom ilustra o corelații ale parametrilor RES cu date structurale și spectre electronice UV-VIS în complecși monomerici de cupru(II) [48] ce au ca liganzi amine aromatice (anume pirazoli și fenantrolină). Compușii discutați sunt izo-structurali, având atomul de cupru pentacoordinat: $[(L^1)_2Cu(H_2O)(phen)](NO_3)$ și $[(L^2)_2Cu(H_2O)(phen)](NO_3)$ (**2**), unde *phen* este fenantrolina, iar $L^1 = 3,5$ -dimetil-4-nitro-pirazol și $L^2 = 3,5$ -dimetil-4-iodo-pirazol, ultimul ligand fiind sintetizat prin proceduri raportate în literatură [49].

În relativa lor simplitate structurală, mononuclearii discutați sunt studii de caz excelente pentru revizuirea unor aspecte calitative și semi-cantitative în cheia modelării de câmp al liganzilor (*Ligand Field* - LF), coroborată cu spectre RES și UV-VIS, pe calea unor explorări computaționale inovative. În cele ce urmează vom discuta doar compusul **1**.

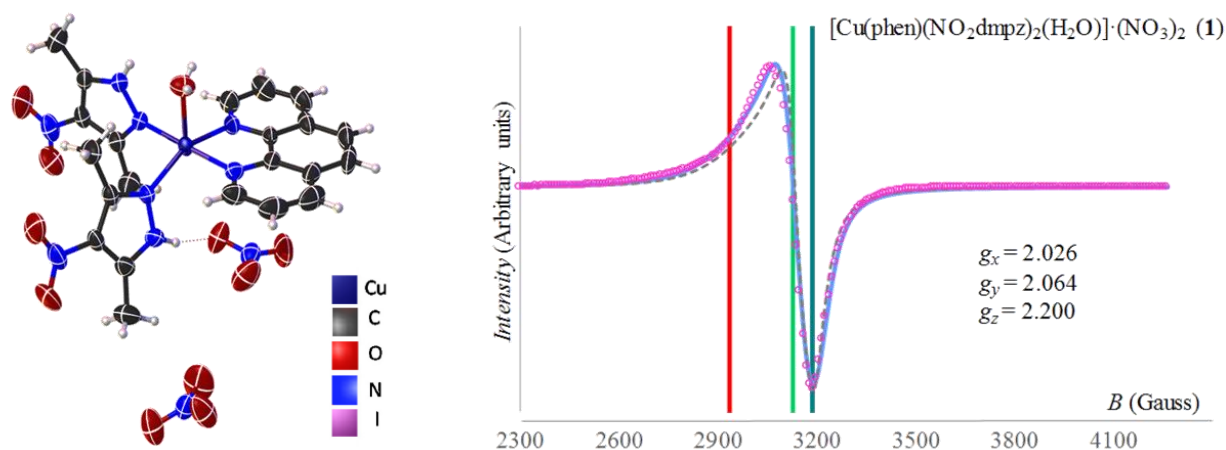


Figura V.1. Unități moleculare ale complexului și spectrul RES (cercuri - experimentale, linii continue - fitate, punctat - fitat fără cuplaj hiperfin) pentru compusul **1**, $[(L^1)_2Cu(H_2O)(phen)](NO_3)$.

Am conceput o metodologie convenabilă pentru extragerea informațiilor din schema orbitală a câmpului liganzilor (scindarea orbitalelor *d* în mediul dat), prin gestionarea datelor obținute din calcule TD-DFT. Hărțile de diferență de densitate identifică tranzițiile *d-d* ca zone care prezintă forme specifice orbitalelor de tip *d* (vezi partea din dreapta a Figurii V.2). În această reprezentare, zonele albastre arată zonele în care ajunge electronul după tranziție, în timp ce suprafețele galbene-orbitalele efective de unde a fost eliberat. În toate tranzițiile TD reprezentate, zona albastră este

practic aceeași, corespunzând orbitalei mono-ocupate a configurației d^9 , forma cu patru lobi sugerând funcția x^2-y^2 . Formele galbene și energia tranzițiilor aferente permit identificarea orbitalelor dublu ocupate în scindarea LF a complexului d^9 . În acest fel, luând reversul energiilor TD, așa cum este sugerat în panoul din mijlocul Figurii V.2, coroborat cu informații calitative asupra orbitalilor implicați (reieșite din analiza hărților de diferență de densitate), se poate identifica diagrama LF schematizată în partea stângă a figurii.

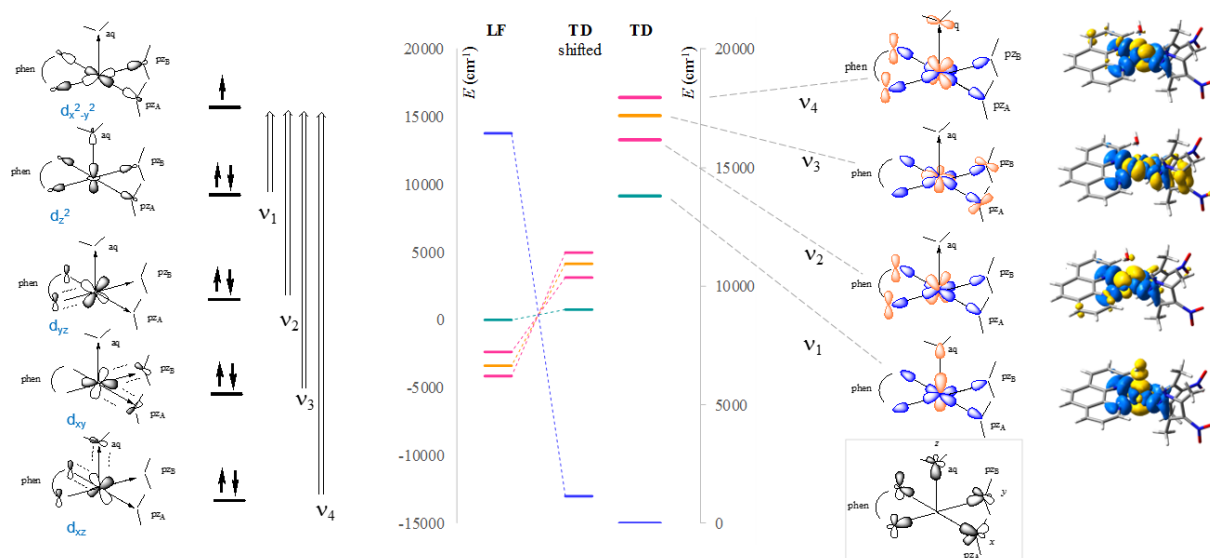


Figura V.2. Diagrama energetică *Ligand Field* (panoul stâng și partea stângă a graficului central) dedusă din energiile TD calculate (partea dreaptă a graficului central) și hărțile schematizate ale diferenței de densitate TD (panoul din dreapta). Hărțile diferenței TD calculate, în miniatură, sunt pe partea dreaptă, albastru sugerând acumularea densității și galben, epuizarea densității.

Cu diagrama LF cunoscută, se poate corela foarte bine spectrul UV-VIS calculat (și experimental) cu factorii Landé ai sistemului:

$$g_x = g_0 + \frac{2\lambda}{\Delta_{xz \rightarrow x^2-y^2}}, \quad (1.a)$$

$$g_y = g_0 + \frac{2\lambda}{\Delta_{yz \rightarrow x^2-y^2}}, \quad (1.b)$$

$$g_z = g_0 + \frac{8\lambda}{\Delta_{xy \rightarrow x^2-y^2}}, \quad (1.c)$$

unde $g_0 = 2,0023$, $\Delta_{xz \rightarrow x^2-y^2} \approx v_4 = 17957,2 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{yz \rightarrow x^2-y^2} \approx v_2 = 16156,4 \text{ cm}^{-1}$ și $\Delta_{xy \rightarrow x^2-y^2} \approx v_3 = 17184,5$. Cu parametrul spin-orbită $\lambda = 540.9 \text{ cm}^{-1}$, se obțin $g_x = 2,062$, $g_y = 2,069$ and $g_z = 2,254$, adică o corelație bună cu valorile experimentale (cuprinse în Figura V.1). Trebuie menționat că TD-DFT este, în mod particular, adecvat pentru tratamentul modelelor LF în configurația d^9 , deoarece ambele paradigme implică tranziții mono-particulă. În general, este posibil TD-DFT să nu funcționeze bine pentru alte cazuri de LF, de exemplu pentru complexii d^7 sau d^8 care includ și procese de promovare a doi electroni.

V. b. Cuplajul de spin în complecși ai Mn(III): cuplaj feromagnetic vs. antiferomagnetic

Considerațiile magneto-structurale ale compuşilor coordinativi ai metalelor tranziționale continuă cu o serie de noi complecși ai manganului(III) [50]. Concret, am analizat trei noi sisteme, cu următoarele formule și etichete: $[\text{Mn}_2(5\text{MeO-salen})_2(\text{RCOO})]\text{X}$, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{ClO}_4^-$ (**Mn1**), PF_6^- (**Mn2**), CF_3SO_3^- (**Mn3**). Acestea constau în unități binucleare bazate pe liganzi de tip salen (unde salenul este N, N'-bis(saliciliden)-etilendiamina), legate în lanțuri, prin punți carboxilat *sin-anti*.

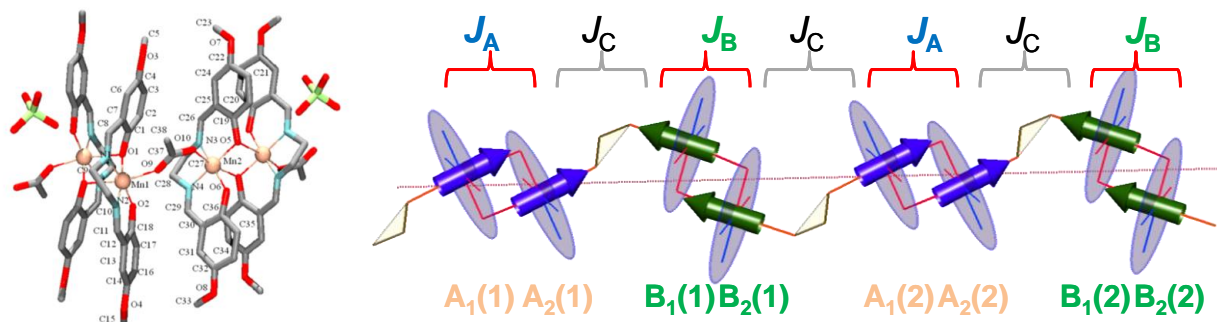


Figura V.3. Secvența moleculară a compusului **Mn1** și schema pentru anizotropia magnetică și cuplajul de spin în lanțurile compuşilor izostructurali **Mn1-Mn3**.

Caracteristica acestor sisteme este împletirea dintre anizotropia locală, de pe centrele Mn(III) (exprimată prin parametrii ZFS relativ mari) și cuplajul de schimb, de-a lungul lanțului. Figura V.3 ilustrează unitatea moleculară a compusului **Mn1** și schițează interacțiunile magnetice de-a lungul unei secvențe de lanț. Parametrii $D < 0$ (de exemplu, pentru **Mn1**, fitat = $-5,15 \text{ cm}^{-1}$, calculat = $-3,27 \text{ cm}^{-1}$) determină o axă de magnetizare netă, perpendiculară pe planul mediu al liganzilor de tip salen, sugerată de săgețile din partea dreaptă a Figurii V.3.

Alternarea săgeților din această schemă sugerează cuplajul feromagnetic ($J > 0$) în interiorul unităților dimerice și antiferomagnetic ($J < 0$) între ele (adică peste punțile carboxilat), date susținute prin calcul, găsite în acord semicantitativ cu parametrii rezultati din fitarea datelor experimentale (susceptibilitatea magnetică și curbele de magnetizare la diferite temperaturi). Mai detaliat, unitățile dimerice aparțin a două clase cristalografice notate A și B, care, de fapt, sunt destul de asemănătoare în parametrii lor geometrici și magnetici.

Concluzii

Realizările inovatoare ale lucrării noastre pot fi rezumate după cum urmează:

- ◆ În ceea ce privește problema interacțiilor de schimb și dipolare între radicali TEMPO, am contribuit cu noi corelații magneto-structurale.
- ◆ Pentru de interacția hiperfină, am proiectat noi baze de tip Slater adecvate pentru scopurile calculului RES îmbunătățite.
- ◆ Am proiectat o metodă nouă pentru extrapolarea energiei de formare în complecși moleculari host-guest pe baza unor serie de calcule de unde plane de precizie crescândă.
- ◆ În sisteme albumină-nanoparticule, am extras informații importante despre dinamica formării nano-particulelor de aur și modificările aferente ale proteinei.
- ◆ Am realizat extensia unui model care corelează distanțele medii, într-o serie de biradicali, cu formele spectrului RES.
- ◆ În sisteme cu radicali aromatici instabili de tipul triangulenelor, am propus calibrarea parametrilor de cuplaj, J , din calcule CASSCF pe molecule mici, folosind apoi Hamiltonianul de spin Heisenberg pentru a aborda membrii superiori ai clasei.
- ◆ În sisteme coordinative, am realizat o corelație interesantă între spectrele UV-VIS și RES ale complecșilor mononucleari de cupru(II), cu ajutorul metodelor TD-DFT și al modelelor de câmp al liganzilor. În polimeri coordinativi ai Mn(III) am investigat efectul combinate al anizotropiei magnetice locale și cuplajului de schimb dintre centri.

*
**

Bibliografie

- [1] M. V. Putz, F. Cimpoesu, M. Ferbinteanu, *Structural Chemistry, Principles, Methods, and Case Studies*. Springer: Cham, 170-186, **2018**.
- [2] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance*. Clarendon Press: Oxford, **1970**.
- [3] A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*. Springer-Verlag: Berlin, **1990**.
- [4] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH: Weinheim, **1993**.
- [5] a) E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J. S. Miller, *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, Springer: Heidelberg, **1996** b) J. S. Miller, M. Drillon, (eds), *Magnetism: Molecules to Materials*. Wiley-VCH: Weinheim, **2001**.
- [6] a) F. Troiani, M. Affronte, Molecular spins for quantum information technologies. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3119-3129; b) L. Bogani, W. Wernsdorfer, Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Mat.* **2008**, *7*, 179-186.
- [7] G. Ionita, A. M. Ariciu, I. M. Turcu, V. Chechik, Properties of polyethylene glycol/cyclodextrin hydrogels revealed by spin probes and spin labelling methods. *Soft Matter* **2014**, *10*, 1778-1783.
- [8] G. Ionita, A. M. Ariciu, D. K. Smith, V. Chechik, Ion exchange in alginate gels – dynamic behaviour revealed by electron paramagnetic resonance. *Soft Matter* **2015**, *11*, 8968-8974.
- [9] G. Ionita, V. Chechik, Exploring polyethylene glycol/cyclodextrin hydrogels with spin probes and EPR spectroscopy. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8255-8257.
- [10] Y. Pontillon, A. Grand, T. Ishida, E. Lelievre-Berna, T. Nogami, E. Ressouche, J. Schweizer, Spin density of a ferromagnetic TEMPO derivative: polarized neutron investigation and ab initio calculation. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1539-1546.
- [11] a) W. Duffy Jr., J. F. Dubach, P. A. Pianetta, J. F. Deck, D. L. Strandburg, A. R. Miedena, Antiferromagnetic Linear Chains in the Crystalline Free Radical BDPA. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2555-2561; b) I. Watanabe, N. Wada, H. Yano, T. Okuno, K. Awaga, S. Ohira, K. Nishiyama, K. Nagamine, Muon-spin-relaxation study of the ground state of the two-dimensional S=1 kagoméantiferromagnet [2-(3-N-methyl-pyridium)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxyl 3-N-oxide]BF₄, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 2438-2441; c) T. Ishida, S. Ohira, T. Ise, K. Nakayama, I. Watanabe, T. Nogami, K. Nagamine, Zero-field muon spin rotation study on genuine organic ferromagnets, 4-arylmethyleneamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxyls (aryl=4-biphenyl and phenyl). *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 110-117.
- [12] a) R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, A ferromagnetic transition at 1.48 K in an organic nitroxide. *Nature* **1993**, *363*, 147-149; b) M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa, M. Kinoshita, Discovery of a quasi-1D organic ferromagnet, p-NPNN. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 746-748.
- [13] a) C. Aoki, T. Ishida, T. Nogami, Molecular Metamagnet [Ni(4ImNNH)₂(NO₃)₂] (4ImNNH = 4-Imidazolyl Nitronyl Nitroxide) and the Related Compounds Showing Supramolecular H-Bonding Interactions. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7616-7625; b) R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. Ohrstrom, J. F. Richardson, L. K. Thompson, Z. Q. Xu, Strong Supramolecular-Based Magnetic Exchange in π -Stacked Radicals. Structure and Magnetism of a Hydrogen-Bonded Verdazyl Radical:Hydroquinone Molecular Solid. *J. Am Chem Soc.* **2001**, *123*, 7154-7159; c) D. Papoutsakis, J. B. Kirby, J. E. Jackson, D. G. Nocera, From Molecules to the Crystalline Solid: Secondary Hydrogen-Bonding Interactions of Salt Bridges and Their Role in Magnetic Exchange. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1474-1480.
- [14] a) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, Structure and magnetic ordering of a ferrimagnetic helix formed by manganese(II) and a nitronyl nitroxide radical. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3936-3941; b) H. Iwamura, K. Inoue, N. Koga, T. Hayamizu, *Magnetism: A Supramolecular Function* (Eds.: O. Kahn), Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, **1996**, pp. 157; c) O. Kahn, Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647-657.
- [15] M. Abe, Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113*(9), 7011-7088.
- [16] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, VCH: Berlin, **2001**.
- [17] L. Noodleman, Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737-5743.
- [18] A. Bencini, F. Totti, C. A. Daul, K. Doclo, P. Fantucci, V. Barone, Density Functional Calculations of Magnetic Exchange Interactions in Polynuclear Transition Metal Complexes. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5022-5030.
- [19] a) C. Adamo, D. Jacquemin, The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 845-856; b) A. D. Laurent, C. Adamo, D. Jacquemin, Dye chemistry with time-dependent density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14334-14356.
- [20] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (3rd ed). Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2015**.
- [21] S. Shaik, P. C. Hiberty, *A chemist's guide to valence bond theory*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, **2007**.
- [22] M. C. Buta, A. M. Toader, B. Frecus, C. I. Oprea, F. Cimpoesu, G. Ionita, Molecular and Supramolecular Interactions in Systems with Nitroxide-based Radicals. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20*, 4733.

- [23] M. Mitani, H. Mori, Y. Takano, D. Yamaki, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, Density functional study of intramolecular ferromagnetic interaction through m-phenylene coupling unit (I): UBLYP, UB3LYP and UHF calculation. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4035–4050.
- [24] T. Onishi, Y. Takano, Y. Kitagawa, T. Kawakami, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, Theoretical study of the magnetic interaction for M–O–M type metal oxides. Comparison of broken-symmetry approaches. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1177–1184.
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [26] I. Matei, C. M. Buta, I. M. Turcu, D. Culita, C. Munteanu, G. Ionita, Formation and Stabilization of Gold Nanoparticles in Bovine Serum Albumin Solution. *Molecules* **2019**, *24*, 3395.
- [27] D. V. Sotnikov, A. N. Berlina, V. S. Ivanov, A. V. Zherdev, B. B. Dzantiev, Adsorption of proteins on gold nanoparticles: One or more layers? *Coll. Surf. B* **2019**, *173*, 557–563.
- [28] S. Dominguez-Medina, S. McDonough, P. Swanglap, C. F. Landes, S. Link, In situ measurement of bovine serum albumin interaction with gold nanospheres. *Langmuir* **2012**, *28*, 9131–9139.
- [29] R. Khandelia, A. Jaiswal, S. S. Ghosh, A. Chattopadhyay, Gold nanoparticle–protein agglomerates as versatile nanocarriers for drug delivery. *Small* **2013**, *9*, 3494–3505.
- [30] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. A. Hillier, Study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–59.
- [31] S. H. Brewer, W. R. Glomm, M. C. Johnson, M. K. Knag, S. Franzen, Probing BSA binding to citrate-coated gold nanoparticles and surfaces. *Langmuir* **2005**, *21*, 9303–9307.
- [32] P. Khullar, V. Singh, A. Mahal, P. N. Dave, S. Thakur, G. Kaur, J. Singh, S. S. Kamboj, M. S. Bakshi, Bovine serum albumin bioconjugated gold nanoparticles: Synthesis, Hemolysis, and cytotoxicity toward cancer cell lines. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8834–8843.
- [33] J. Xie, J. Y. Lee, D. I. C. Wang, Synthesis of single-crystalline gold nanoplates in aqueous solutions through biomineralization by serum albumin protein, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10226–10232.
- [34] N. Basu, R. Bhattacharya, P. Mukherjee, Protein-mediated autoreduction of gold salts to gold nanoparticles, *Biomed. Mater.* **2008**, *3*, 034105.
- [35] M. T. Căproiu, G. Ioniță, C. Drăghici, P. Ioniță, Synthesis and characterisation of several di-, tri-, and tetra-radicals linked by flexible or rigidlinkers. *Arkivoc* **2008**, *xiv*, 158-165.
- [36] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11225–11236.
- [37] J. A. Rackers, M. L. Laury, C. Lu, Z. Wang, L. Lagardère, J.-P. Piquemal, P. Ren, J. W. Ponder, TINKER 8: A Modular Software Package for Molecular Design and Simulation. *J. Chem. Theory Comp.* **2018**, *14*, 5273-5289.
- [38] A. M. Toader, C. M. Buta, B. Frecus, A. Mischie, F. Cimpoesu, Valence Bond Account of Triangular Polyaromatic Hydrocarbons with Spin: Combining Ab Initio and Phenomenological Approaches. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 6869-6880.
- [39] F. Cimpoesu, C. Buta, M. Ferbinteanu, M. R. Philpott, A. Stroppa, M. V. Putz, Electronic Structure of Linear Polyacenes. *Curr. Org. Chem.* **2017**, *21*, 1-8.
- [40] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- [41] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132-145.
- [42] A. A. Ovchinnikov, Multiplicity of the Ground State of Large Alternant Organic Molecules with Conjugated Bonds. *Theor. Chem. Acc.* **1978**, *47*, 297-304.
- [43] A. Rajca, S. Rajca, S. R. Desai, Macrocyclic pi-Conjugated Carbopolyanions and Polyradicals Based upon Calix [4] arene and Calix [3] arene Rings. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 806.
- [44] E. Clar, D. G. Stewart, Aromatic Hydrocarbons. LXV. Triangulene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2667-2672.
- [45] L. Beer, S. K. Mandal, R. W. Reed, R. T. Oakley, F. S. Tham, B. Donnadieu, R. C. Haddon, The first Electronically Stabilized Phenalenyl Radical: Effect of Substituents on Solution Chemistry and Solid-state Structure. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 802–809.
- [46] Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, Synthetic Organic Spin Chemistry for Structurally Well-defined Open-shell Graphene Fragments. *Nature Chem.* **2011**, *3*, 197-204.

- [47] N. Pavliček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D. J. Fox, L. Gross, Synthesis and Characterization of Triangulene. *Nat. Nanotech.* **2017**, *12*, 308–311.
- [48] C. M. Buta, M. M. Radu, A. Mischie, Ch. M. Zalaru, G. Ionita, M. Ferbinteanu, Experimental and computational characterization of structural and spectroscopic features of mixed ligand copper complexes-prototypes for square-pyramidal stereochemistry. *Polyhedron* **2019**, *170*, 771–782.
- [49] R. Hüttel, O. Schäfer, P. Jochum, Die Jodierung der Pyrazole. *Liebigs Ann. Chem.* **1955**, *593*, 200-207.
- [50] F. Cimpoesu, T. Spataru, C. M. Buta, H. Borrmann, O. G. Moga, M. Ferbinteanu, Spin Coupling and Magnetic Anisotropy in 1D Complexes with Manganese(III) Units and Carboxylate Bridges. Synthesis and Analysis, Calculations and Models. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *12*, 1409–1418.

Lista de lucrări și participări la manifestări științifice, proiecte

Lista de lucrări științifice în tema tezei

1. F. Cimpoesu, T. Spataru, C. M. Buta, H. Borrmann, O. G. Moga, M. Ferbinteanu, Spin Coupling and Magnetic Anisotropy in 1D Complexes with Manganese(III) Units and Carboxylate Bridges. Synthesis and Analysis, Calculations and Models. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *12*, 1409–1418. (F.I. = 2,578)
2. A. M. Toader, C. M. Buta, B. Frecus, A. Mischie, F. Cimpoesu, Valence Bond Account of Triangular Polyaromatic Hydrocarbons with Spin: Combining Ab Initio and Phenomenological Approaches. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 6869-6880. (F.I. = 4,309)
3. M. C. Buta, A. M. Toader, B. Frecus, C. I. Oprea, F. Cimpoesu, G. Ionita, Molecular and Supramolecular Interactions in Systems with Nitroxide-based Radicals. *International Journal of Molecular Sciences* **2019**, *20*, 4733. (F.I. = 4,183)
4. C. M. Buta, M. M. Radu, A. Mischie, Ch. M. Zalaru, G. Ionita, M. Ferbinteanu, Experimental and computational characterization of structural and spectroscopic features of mixed ligand copper complexes-prototypes for square-pyramidal stereochemistry. *Polyhedron* **2019**, *170*, 771–782. (F.I. = 2,067)
5. I. Matei, C. M. Buta, I. M. Turcu, D. Culita, C. Munteanu, G. Ionita, Formation and Stabilization of Gold Nanoparticles in Bovine Serum Albumin Solution. *Molecules* **2019**, *24*, 3395. (F.I. = 3,060)

Lista de lucrări științifice în alte teme (participare în proiecte PCE)

6. F. Cimpoesu, C. Buta, M. Ferbinteanu, M. R. Philpott, A. Stroppa, M. V. Putz, Electronic Structure of Linear Polyacenes. *Current Organic Chemistry* **2018**, *21(27)*, 2768 - 2775.
7. B. Frecus, C. M. Buta, C. I. Oprea, A. Stroppa, M. V. Putz, F. Cimpoesu, Noble gas endohedral fullerenes, Ng@C₆₀ (Ng=Ar, Kr): a particular benchmark for assessing the account of non-covalent interactions by density functional theory calculations. *Theoretical Chemistry Accounts* **2016**, *135*, 133.
8. A. M. Toader, M. C. Buta, D. Maftei, M. V. Putz, F. Cimpoesu, Atoms in Generalized Orbital Configurations: Towards Atom-Dedicated Density Functionals. *International Journal of Molecular Sciences* **2019**, *20*, 5943.
9. M. Ferbinteanu, C. Buta, A. M. Toader, F. Cimpoesu, cap. The Spin Coupling in the Polyaromatic Hydrocarbons and Carbon-based Materials în *Carbon-related Materials-in*

Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE (Ed. S. Kaneko, P. Mele, T. Endo). Springer Verlag: Cham, pp 327-371, **2017**.

Lista de participări la manifestări științifice

1. Maria Cristina Buta, Ana Maria Toader, Gabriela Ioniță, Structural Analyses of Interacting Nitroxide-based Organic Radicals, Nano-Modeling of Strategic Materials for Knowledge Economy (NANO-MOD), 16-17 mai 2018, Timișoara, România.
2. Maria Cristina Buta, Ana Maria Toader, Corneliu I. Oprea, Gabriela Ioniță, Fănică Cimpoescu, Magneto-structural Correlations with Nitroxide Radicals, 18th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP), 10-13 iulie 2018, Constanța, România.
3. Maria Cristina Buta, Ana Maria Toader, Fănică Cimpoescu, Modeling the Long-range Coupling in Spin-probe Systems, 4th International Conference on Analytical Chemistry (RO-ICAC), 1-3 septembrie 2018, București, România.
4. Maria Cristina Buta, Ana Maria Toader, Gabriela Ioniță, Through-space and Through-solvent Interactions between Nitroxide-based Stable Radicals, 28-30 octombrie 2018, Cluj-Napoca, România.
5. Ana Maria Toader, Maria Cristina Buta, Bogdan Frecuș, Alice Mischie, Fănică Cimpoescu, Triangular Polyaromatic Hydrocarbons with Spin, Nano-Modeling of Strategic Materials for Knowledge Economy (NANO-MOD), 22-23 aprilie 2019, Timișoara, România.
6. Maria Cristina Buta, Alice Mischie, Gabriela Ioniță, Marilena Ferbințeanu, The Modeling of Square-pyramidal Mixed Ligand Copper Complexes, Nano-Modeling of Strategic Materials for Knowledge Economy (NANO-MOD), 22-23 aprilie 2019, Timișoara, România.
7. Ana Maria Toader, Maria Cristina Buta, Bogdan Frecuș, Alice Mischie, Fănică Cimpoescu, Triangular Polyaromatic Hydrocarbons with Spin, 19th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP), 16-19 iulie 2019, Constanța, România

Lista de participări în proiecte ca membru în echipă

1. Dezvoltări metodologice și experimente teoretice asupra regimului de legătură și proiectarea proprietăților. De la atomi, la supra-moleculă. PN-II-ID-PCE-2012-4-0633, director de proiect Dr. Fănică Cimpoescu.
2. Analize critice și dezvoltări teoretice fundamentale în chimia computațională (CRAFT), PN-III-P4-ID-PCE-2016-0689, director de proiect Dr. Fănică Cimpoescu.