

Academia Română

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași

Studii teoretice și experimentale ale
unor sisteme moleculare dinamice pe
bază de compuși hetero-organici cu
conținut de azot

-Rezumatul tezei de doctorat-

Coordonator:
Dr. CSI Mariana Pinteală

Doctorand:
chim. Dragoș - Lucian Isac

Iași 2019

Academia Română
Școala de Studii Avansate a Academiei Române
Departamentul Filiala Iași
Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași

Nr. 8033 / 18 XI 2019

Doamnei/Domnului _____

Vă facem cunoscut că în ziua de 16 decembrie 2019, la ora 12:00, în biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul: "STUDII TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE ALE UNOR SISTEME MOLECULARE DINAMICE PE BAZĂ DE COMPUȘI HETERO-ORGANICI CU CONȚINUT DE AZOT", autor **Dragoș-Lucian Isac**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Dr. Anton Airinei, Cercetător Științific gradul I, Director al Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

Conducător de doctorat:

Dr. Mariana Pinteală, Cercetător Științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași.

Referenți:

1. **Prof. Dr. Dana Ortansa Dorohoi**, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași
2. **Conf. Dr. Andrei Neamțu**, Universitatea de Medicină și Farmacie "Grigore T. Popa" din Iași
3. **Conf. Dr. Ionel Humelnicu**, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Textul integral al tezei de doctorat, în format tipărit, poate fi consultat la Biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași.

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica în scris aprecierile și observațiile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



DIRECTOR,

Dr. Anton Airinei

Mulțumiri

Doamnei Dr. Mariana Pinteală, vreau să-i mulțumesc pentru sprijinul, îndrumarea și răbdarea pe care mi-a oferit-o pe tot parcursul tezei de doctorat în calitate de conducător de doctorat. Țin să-i mulțumesc pentru integrarea mea în diferite activități științifice, dar și pentru deschiderea unor noi obiective de cercetare pentru viitor.

Aș dori să-i mulțumesc in mod special și totodată îi sunt recunoscător domnului Dr. Anton Airinei, care a fost întotdeauna un susținător al obiectivelor mele de cercetare și m-a ajutat în vederea atingerii acestora. Îi sunt deosebit de recunoscător, pentru îndrumările personale și profesionale, pentru sfaturile oferite pe toată durata studiilor, precum și în timpul finalizării acestei teze și mai ales pentru împărtășirea cunoștințelor care mi-au fost de un real folos în cercetarea științifică și în viață.

Aș dori, să mulțumesc domnilor Dr. Dan Maftei, Dr. Corneliu Cojocaru, pentru sprijinul și îndrumarea lor în toate etapele studiilor mele, dar și pentru colaborare. Ei mi-au insuflat, prin cunoștințele, cât și prin abilitățile lor entuziasmul către cercetare, cât de bine și frumos să fii om de știință. Nu am să uit niciodată cuvintele domnului Dr. Dan Maftei „Hai să îți arăt ceva interesant!”, care mi-au stârnit curiozitatea pentru a explora, azi devenind „zic eu” un mic cercetător.

Mulțumesc colegilor din laborator pentru sprijinul acordat, sfaturi, înțelegere, dar și pentru colaborarea frumoasă în perioada anilor de teză.

Mulțumesc comisiei pentru amabilitatea de a evalua conținutul științific al acestei teze de doctorat.

Mulțumesc și foștilor profesori de la Facultatea de Chimie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași care m-au îndrumat pe parcursul anilor de studii, de licență și master, și mai ales pentru oportunitatea de a colabora și astăzi.

Mulțumesc colegilor din institut pentru sugestii, discuții și colaborare.

Mulțumesc directorilor de proiecte care m-au implicat în subiecte de cercetare interesante, dar și pentru sprijinul financiar acordat pentru a participa la diferite conferințe naționale și internaționale, stagii în străinătate:

- *Proiect SupraChem Lab Laboratory of Supramolecular Chemistry for Adaptive Delivery Systems ERA Chair initiative (H2020 WIDESPREAD 2-2014: ERA Chair*

Proiect nr. 667387), director proiect **Dr. Mariana Pinteală**, unde s-a creat și o echipă frumoasă de teoreticieni (subsemnatul, Tudor Vasiliu, Andrei Neamțu, Corneliu Cojocaru), dar și un departament nou pentru simulare moleculară în cadrul institutului.

- Proiect *Mimicking living matter mechanisms by five-dimensional chemistry* (Acronim: 5D-nanoP, cod: PN-III-P4-ID-PCCF-2016-0050), director proiect **Prof. dr. Aatto Laaksonen**, unde am cunoscut oameni cu personalitate în simularea moleculară, (Prof. dr. Aatto Laaksonen și Prof. dr. Francesca Mocci) care mi-au asigurat un cadru de cercetare avansat.
- Proiect *Influence of the chromatographic analysis of flame retardants on the estimation of human exposure to organohalogenated compounds* (CNCS-UEFISCDI, număr proiect PN-II-RU-TE-2014-4-1010), director proiect **Conf. Dr. Alin Constantin Dîrțu**, unde s-a creat o echipă tânără și dinamică cu obiective mărețe în cercetare (Alin Dîrțu, Dan Maștei, Mihai Dumitraș, Ștefan Bucur, subsemnatul)
- *Mulțumesc Academiei Române, pentru suportul financiar acordat pe parcursul stagiului de doctorat.*

Deosebită recunoștință părinților mei pentru susținerea necondiționată pe tot parcursul vieții. Multe mulțumiri surorii și cumnatului pentru sprijin și încredere.

Mulțumesc prietenilor mei pentru încurajare.

Soției mele îi mulțumesc pentru răbdare, înțelegere, dar și pentru sprijinul acordat de-a lungul studiilor doctorale.

Cuprins

DATE DE LITERATURĂ

I.	Introducere	1
I.1.	Aspecte generale.....	1
I.2.	Compuși de tip azobenzen. Structură. Procese de izomerizare.....	2
I.3.	Reactivitatea și stabilitatea compușilor azobenzenici.....	7
I.4.	Proprietățile fizice ale compușilor azobenzenici.....	9
I.5.	Clasificarea compușilor azobenzenici.....	9
I.5.1.	Molecule de tip azobenzen.....	10
I.5.2.	Molecule de tip aminoazobenzen.....	11
I.5.3.	Molecule de tip pseudostilben.....	12
I.6.	Densități electronice și stări excitate în compuși de tip azobenzenic.....	14
I.7.	Fotofizica proceselor de izomerizare.....	17
I.8.	Particularități de izomerizare ale compușilor azobenzenici. Mecanisme și efecte.....	19
I.8.1.	Fotoizomerizarea <i>trans</i> -azobenzenului în urma excitării $S_0 \rightarrow S_2$	19
I.8.2.	Izomerizarea prin excitarea $S_0 \rightarrow S_1$	20
I.8.3.	Fotoizomerizarea izomerului <i>cis</i> -azobenzen.....	22
I.8.4.	Izomerizarea termică a izomerului <i>cis</i> -azobenzen.....	22
I.9.	Concluzii și perspective.....	23
II.	Metode ale chimiei teoretice utilizate în studiul sistemelor azobenzenice	24
II.1.	Aspecte fundamentale.....	24
II.2.	Metode <i>ab initio</i> în calculul structurii electronice.....	29
II.3.	Teoria funcționalei de densitate în calculul structurii electronice.....	32
II.4.	Funcția de energie potențială empirică. Câmpuri de forțe.....	37

CONTRIBUȚII PERSONALE

III.	Structura electronică a compușilor azobenzenici substituiți cu maleimidă	43
III.1.	Compuși azomaleimidici. Detalii computaționale.....	43
III.2.	Starea fundamentală a derivaților azomaleimidici.....	46
III.3.	Starea electronică excitată.....	57

IV.	Studiul teoretic (TD-DFT) și experimental al efectului de solvent asupra spectrelor electronice de absorbție ale unor derivați azobenzenici	95
IV.1.	Detalii experimentale și computaționale.....	96
IV.2.	Descrierea interacțiunilor intra- și intermoleculare.....	97
V.	Procese de izomerizare în derivați azomaleimidici	113
V.1.	Determinări experimentale și teoretice.....	113
V.2.	Cinetica și termodinamica proceselor fotocrome.....	114
V.3.	Studiul teoretic DFT al mecanismului de izomerizare termică <i>cis-trans</i>	122
V.3.1.	Mecanismul de izomerizare prin rotație.....	123
V.3.2.	Mecanismul de izomerizare prin inversie asistată de rotație.....	123
V.3.3.	Mecanismul de izomerizare prin inversie concertată.....	125
V.3.4.	Mecanismul de izomerizare prin inversie.....	126
	Concluzii generale	132
	Bibliografie	137
	Diseminarea rezultatelor	

Abrevieri

AB	Azobenzen
MI	Maleimidă
PCM	Polarizable continuum model
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
FC	Franck-Condon
DFT	Density functional theory
TD-DFT	Time-dependent density functional theory
STO	Slater type orbitals
GTO	Gaussian type orbitals
HF	Hartree-Fock
CSF	Configurational state functions
CI	Configuration interaction
CIS	Configurational interaction singles
CIS(D)	CI-second order perturbation correction
MRCI	Multi-reference configurational interaction
CCSD	Coupled cluster single and double excitations
SAC-CI	Symmetry adapted cluster/configuration interaction
CASSCF	Complete active space self-consistent field
MP	Møller-Plesset
MR	Multi-reference
PT	Perturbational theory
CASPT2	Complete active space second order perturbation theory
NEVPT2	n-electron valence state perturbation theory
LDA	Local density approximation
GGA	Generalized gradient approximation
SVWN	Slater-Vosko-Wilk- Nusair
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
PBE0	Perdew–Burke–Ernzerhoff, corrected by Adamo and Barone

CAM-B3LYP	Coulomb-attenuating method B3LYP
wB97XD	Head-Gordon and coworkers functional with empirical dispersion
M062X	Minnesota functionals (Truhlar and Zhao)
TPSS	Staroverov, Scuseria, and Perdew
BLYP	Becke, Lee-Yang-Parr
LR-PCM	Linear-response PCM
IEFPCM	Integral equation formalism variant PCM
CT	Charge transfer
ICT	Intramolecular charge transfer
SC-NEVPT2	Strongly contracted NEVTP2
SA	State averaged
UNOs	Unrestricted natural orbitals
QROs	Quasi-restricted orbitals
GS	Ground state
PICT	Planar intramolecular charge transfer
TICT	Twisted intramolecular charge transfer
MEP	Molecular electrostatic potential
SAS	Solvent-accessible surface area
MD	Molecular dynamics
YASARA	Yet another scientific artificial reality application
PME	Particle-mesh Ewald
ESP	Electrostatic surface potential
PES	Potential energy surface

I. Introducere

Sistemele moleculare chimice care au în structura lor unul sau mai mulți atomi de azot reprezintă un domeniu amplu de cercetare atât în scop fundamental, cât și aplicativ, grație proprietăților speciale intrinseci pe care aceste sisteme le oferă. Numărul de atomi de azot introdus în anumite poziții cum ar fi în legături exociclice duce la o proprietate specifică moleculară și anume existența a diferite conformații atunci când aceste sisteme moleculare sunt supuse la un stimul extern. Proprietatea moleculară a unui sistem de a fi dinamic prin faptul că poate adopta mai multe conformații, cât și conținutul de azot intramolecular fac ca acești compuși chimici să fie subiectul unui număr mare de studii, în special în domeniile fotochimiei [1-3], fotofizicii [1] și biologiei [4].

Dinamica structurii moleculare este determinată de faptul că acești compuși pot prezenta modificări prin schimbarea izomeriei moleculare atunci când asupra lor acționează un stimul extern (ca de exemplu radiație UV-VIS [3], termic [5-7] fotoelectric [8] sau fotomecanic [9-11]).

Introducerea unuia sau mai multor atomi de azot într-un sistem chimic are drept consecință modificarea structurii electronice a acestor compuși, dar și o reorganizare a densității electronice în ansamblul simetriei moleculare. Prin urmare, introducerea atomilor de azot într-o dublă legătură sau într-un ciclu aromatic determină apariția unor tranziții electronice de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ de energie înaltă, cât și tranziții $n \rightarrow \pi^*$ de joasă energie interzise prin simetrie.

Structura compușilor *azo* luați în studiu are un caracter aromatic, cu două cicluri benzenice legate printr-o legătură dublă de tip $-N=N-$. În cazul prezenței legăturii duble de tip $-N=N-$ (legături σ și π) atomii care participă la această punte sunt hibridizați sp^2 și pot duce la formarea unei geometrii plan trigonale. Mai mult, prezența dublei legături $-N=N-$ în unitatea structurală *azo*, contribuie la formarea unei efect conformațional de tip izomerie geometrică. Prin urmare compusul *azo* și derivații săi prezintă o izomerie geometrică în forma *trans-* (*E*, *entgegen*) cât și *cis-* (*Z*, *zusammen*), izomeri care pot fi izolați, confirmare dată de studiile computaționale și analizele de difracție cu raze *X* [18-22].

Trecerea de la izomerul *trans* mai stabil din punct de vedere termodinamic la conformația metastabilă *cis* se realizează printr-un proces de fotoizomerizare, prin iradierea moleculelor cu radiații din domeniul ultraviolet (UV) aproximativ 300 - 360 nm [2-4]. Această reacție este reversibilă deoarece izomerul *cis* definit prin caracterul său metastabil poate reveni la forma inițială prin două canale (i) unul stimulat radiativ atunci când se iradiază molecula cu lumină din domeniul vizibil al spectrului electromagnetic cu aproximativ 430 - 460 nm sau (ii) spontan printr-un proces termic la întuneric [15]. Fotoizomerizarea $trans \rightarrow cis$ în azobenzenul

nesubstituit are loc mult mai rapid comparativ cu izomerizarea termică, efect care separă cele două procese în timp, dând posibilitatea analizei independente a acestora, ceea ce poate viza anumite proprietăți interesante.

Mecanismul procesului de izomerizare în compușii azobenzenici nu este încă pe deplin stabilit și reprezintă un domeniu deschis pentru cercetare. Se admite astăzi că izomerizarea cromoforilor azobenzenici poate avea loc prin patru mecanisme: rotație, inversie, inversie concertată și inversie asistată de rotație, iar modelele teoretice și experimentale oferă contribuții importante la stabilirea mecanismului specific de izomerizare pentru acești compuși, dar aceste mecanisme sunt încă în dezbatere [3,32-34]. Mecanismul de izomerizare în toate cazurile întâlnite, depinde de polaritatea moleculei determinată de natura grupărilor funcționale în vecinătatea miezului *azo*.

Rezultatele experimentale în coroborare cu cele teoretice au arătat că izomerul *trans*, cât și cel *cis* au minimul energetic întotdeauna în stare fundamentală S_0 . Trecerea de la izomerul mai stabil la cel metastabil și invers se realizează prin cele două canale de excitare $S_0 \rightarrow S_1$ și $S_0 \rightarrow S_2$, fiind asistată de patru mecanisme de izomerizare: rotație; inversie, inversie concertată și inversie asistată de rotație. Potrivit studiilor teoretice și experimentale pentru izomerizarea $S_0 \rightarrow S_2$ mecanismul predominant este cel prin rotație, iar pentru calea de izomerizare $S_0 \rightarrow S_1$ mecanismul predominant este prin inversie. Celelalte mecanisme (inversie concertată și inversie asistată de rotație) pot apărea ca și contribuții la procesul de interconversie moleculară pe lângă cele menționate anterior. Prin urmare, procesul de izomerizare al azobenzenului descris prin aceste mecanisme este unul multidimensional.

II. Metode ale chimiei teoretice utilizate în studiul sistemelor azobenzenice

Metodele computaționale de modelare moleculară prezintă o aplicabilitate extinsă în domeniul sistemelor chimice, fizice, biologice, întrucât acestea sunt capabile să prezică proprietățile materialelor utilizate în procesul de reacție, fabricație, dar sunt foarte utile de exemplu pentru studiul transportorilor de medicamente, precum și în interacțiunile dintre aceste materiale și molecule biologice [115].

Simularea moleculară poate porni de la sisteme moleculare simple, având un număr mic de atomi, și poate ajunge până la sisteme foarte complexe cu mii de atomi, precum sistemele de interes în științele vieții. Tehnicile folosite în abordările teoretice sau computaționale corespund dimensiunii și complexității sistemelor descrise, abordarea variind între metodele cuantice *ab initio*, funcționale bazate pe densitatea electronică, foarte precise, dar costisitoare ca resurse, și metode atomistice, precum dinamica moleculară sau simulările

de tip Monte Carlo, mai puțin precise, dar apte să descrie rapid sisteme de dimensiuni mari (cum ar fi sisteme biologice).

Scopul principal al acestei teze de doctorat îl reprezintă studiul asupra modificării structurii electronice sub influența unor stimuli externi al unor sisteme moleculare chimice dinamice pe bază de compuși hetero-organici cu conținut de azot. Prima parte a acestei secțiuni include analiza sistematică a structurilor azobenzenice substituie utilizând metodele DFT, TD-DFT și *ab initio*. Cercetarea are în vedere mai întâi o analiză a structurilor electronice în starea fundamentală, urmată de o investigare în stare excitată și o analiză a efectului de solvent (utilizând modele de tip implicit și explicit). A doua parte a acestei secțiuni se va axa pe explorarea mecanismului proceselor preferențiale de interconversie moleculară în derivații azomaleimidici.

Teza de doctorat intitulată „*Studii teoretice și experimentale ale unor sisteme moleculare dinamice pe bază de compuși hetero-organici cu conținut de azot*” este structurată în două părți principale care conțin cinci capitole: prima parte include două capitole privind aspecte din literatură (**Capitolele I** [Introducere] și **II** [Metode ale chimiei teoretice utilizate în studiul sistemelor azobenzenice]), în timp ce în a doua parte sunt expuse contribuțiile personale (**Capitolul III** [Structura electronică a compușilor azobenzenici substituiți cu maleimidă], **IV** [Studiul teoretic (TD-DFT) și experimental al efectului de solvent asupra spectrelor electronice de absorbție ale unor derivați azobenzenici] și **V** [Procese de izomerizare în derivați azomaleimidici]), iar în final sunt prezentate concluziile generale. Teza de doctorat conține 145 de pagini, 27 de tabele, 70 de figuri și 198 referințe bibliografice.

Contribuții personale

III. Structura electronică a compușilor azobenzenici substituiți cu maleimidă

În această lucrare de cercetare au fost aleși pentru investigare opt derivați de azobenzen substituiți cu grupări funcționale de tip maleimidă în formele izomerice *trans* (E) și *cis* (Z), compuși care sunt prezentați în Figura 10. Acești compuși vor fi luați în considerare pentru discuție, după cum urmează: (**E1**): (E)-1-(4-(fenildiazinil)fenil)-1H-pirol-2,5-dionă; (**Z1**): (Z)-1-(4-(fenildiazinil)fenil)-1H-pirol-2,5-dionă; (**E2**): (E)-1,1'-(4-(p-tolildiazinil)-1,3-fenilen)bis(1H-pirol-2,5-dionă); (**Z2**): (Z)-1,1'-(4-(p-tolildiazinil)-1,3-fenilen)bis(1H-pirol-2,5-dionă); (**E3**): (E)-1,1'-(4-(o-tolildiazinil)-1,3-fenilen)bis(1H-pirol-2,5-dionă); (**Z3**): (Z)-1,1'-(4-(o-tolildiazinil)-1,3-fenilen)bis(1H-pirol-2,5-dionă); (**E4**): (E)-4-(2,5-dioxo-2H-pirol-1(5H)-il)-N-(4-(fenildiazinil)fenil) benzamidă; (**Z4**): (Z)-4-(2,5-dioxo-2H-pirol-1(5H)-

il)-N-(4-(fenildiazinil)fenil)benzamidă. Sinteza și caracterizarea acestor compuși a fost descrisă anterior în alte rapoarte de cercetare [75,146,147].

Calcululele de optimizare a geometriilor moleculare împreună cu stările excitate s-au efectuat utilizând programul de simulare Gaussian G09 [148]. Toți compușii luați în studiu au fost inițial minimizați în stările lor fundamentale de tip singlet (S_0). Două funcționale de densitate au fost selectate pentru a caracteriza sistemele azomaleimidă: funcționala PBE0 [138] și funcționala CAM-B3LYP [140] împreună cu setul de bază 6-31+G(d). Rapoartele de cercetare bazate pe metodologia TD-DFT [130] utilizând funcționala CAM-B3LYP au arătat că această funcțională prezice rezultate bune în descrierea geometriilor de echilibru și poate oferi de asemenea o estimare bună a primelor tranziții electronice pentru forma nesubstituită a azobenzenului, cât și pentru derivații acestuia [59,149,150]. Utilizarea celor două funcționale PBE0 și CAM-B3LYP cu setul de bază 6-31+G(d) poate furniza rezultate adecvate cu un cost computațional rezonabil [13,151]. Procedeele de integrare ultrafină, cât și realizarea unui prag de convergență strictă au fost utilizate în optimizarea geometriei prin introducerea cuvintelor cheie implementate în Gaussian G09: *int* (ultrafine) și *scf* (thight) în calculul pentru obținerea de rezultate plauzibile. În urma calcululelor de frecvențe vibraționale nu s-au obținut valori negative proprii ale matricei Hessiane, confirmând faptul că rezultatele obținute prin optimizare sunt corecte.

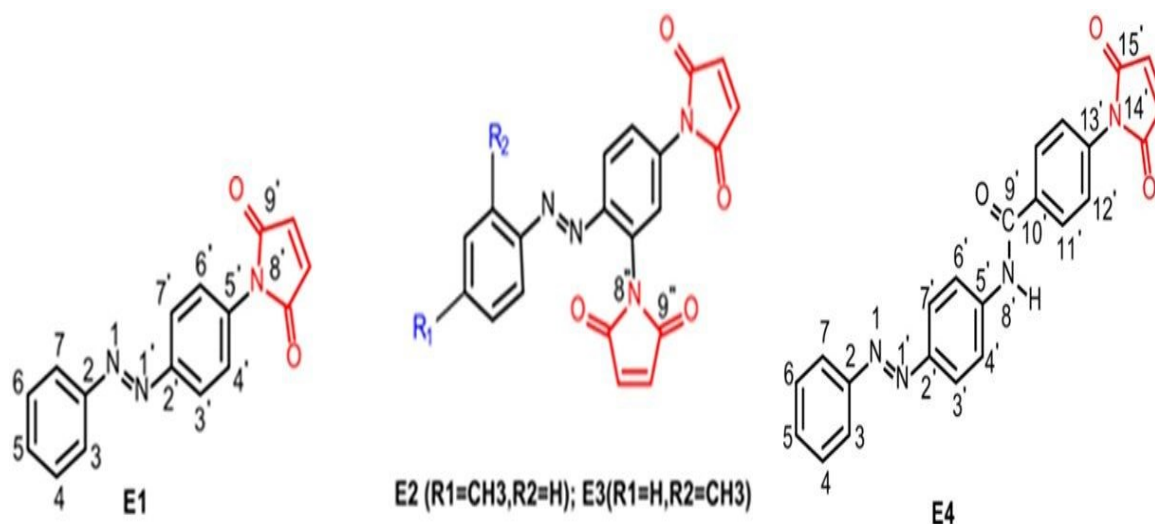


Figura 10 Structura derivaților azobenzen-maleimidă și schema de numerotare personalizată adoptată pentru atomii selectați.

Pentru a descrie stările de tranziție, cât și stările excitate cu transfer de sarcină (CT), dar și efectul intramolecular al transferului de sarcină (ICT) în detaliu, mai întâi au fost utilizate funcționalele de densitate PBE0, CAM-B3LYP urmate de analiza metodelor *ab initio* CIS, CIS

(D) [119]. Toate aceste calcule au fost efectuate pentru a găsi o posibilă subestimare/supraestimare a energiilor tranzițiilor implicate, cât și pentru validarea stărilor cu caracter CT de energie joasă [13,156,157]. O tranziție cu caracter CT de energie joasă este mai dificil de evidențiat datorită interacțiunilor slabe între grupările donoare-acceptoare (în prezentul studiu azobenzen-maleimidă). Uneori folosirea metodelor CIS și CIS(D) poate supraestima energiile stărilor CT* rezultând o descriere incorectă a aranjamentului tranzițiilor electronice implicate [158]]. Metoda multiconfigurațională SA-CASSCF [124,125] care ia în considerare o medie a probabilităților de promovare a electronilor pe nivelurile superioare folosind mai multe funcții de undă, urmând apoi un calcul de corecție de tip NEVPT2 și o contractare puternică a orbitalelor moleculare de frontieră în acoperirea spațială (SC-NEVPT2) [128,129,159], asigură obținerea unor rezultate mai bune pentru tranzițiile electronice. Calculele SA-CASSCF-NEVPT2 la nivel înalt au fost efectuate cu programul de simulare Orca [160] utilizând un spațiu activ (CAS) ales pe baza metodei CAM-B3LYP/6-31+G(d). Ambele orbitale naturale cu spin deschis (UNOs) și închis (QROs) au fost introduse în calcul pentru a reduce contaminarea de spin a electronilor, cât și existența orbitalelor mixte.

Studiul debutează printr-o analiza teoretică a efectelor conformaționale favorabile din punct de vedere energetic în starea fundamentală care au fost analizate printr-o abordare adiabatică de-a lungul suprafeței potențialului energetic, ceea ce implică un calcul al unei singure iterații prin modificarea interacțiunilor spațiale dintre gruparea maleimidică și cea *azo* (Figura 10). Obținerea profilului adiabatic s-a realizat printr-o scanare care implică schimbarea orientării grupei (lor) maleimidice cu pași de 10° în raport cu structura *azo* (pentru fiecare izomer *trans* și respectiv *cis*) printr-o variație al unghiurilor diedre C4'-C5'-N8'-C9' și C2'-C3'-N8''-C9, în intervalul 0° - 180°. În timpul scanării, gruparea metil din compușii **E2/Z2** și **E3/Z3** a fost menținută fixă, deoarece rotația acestei grupări funcționale nu poate să introducă variații semnificative ale energiei potențiale.

Orientarea specifică a fragmentului maleimidic cu aproximativ 140° pentru unghiul diedru C4'-C5' N8'-C9 (numerotare din Figura 10) față de planul *azo* depinde cel mai probabil de două interacțiuni concurente: legătura intramoleculară de hidrogen și efectul steric. Într-adevăr, o interacțiune slabă intramoleculară C-H...O poate fi formată între electronii neîmperecheați ai oxigenului (din gruparea maleimidică) cu atomii de hidrogen adiacenți fixați de atomii C6' și C4' hibridizați sp^2 atunci când grupările *azo* și maleimida sunt în același plan. Abaterea inelelor *azo* și a maleimidei de la planaritate este cauzată de repulsia sterică datorată perechilor electronice individuale ale atomilor de azot (din puntea -N=N-) și a atomilor de oxigen ai maleimidei (în poziția orto în compușii **E2/Z2** și **E3/Z3**) care se resping reciproc,

împiedicând formarea legăturii intramoleculare de hidrogen (favorizată atunci când unghiul diedru C2'-C3'-N8''-C9' este planar). Echilibrarea acestor efecte conduce la un minim global având o valoare a unghiului diedru C2'-C3'-N8''-C9'' în jurul de 120°, valoare confirmată de toate nivelurile de teorie folosite în calculele prezente. Rezultatele teoretice în urma optimizării au arătat că gruparea maleimidică din poziția para, are o deviație mai mică față de planul miezului azo (valoarea unghiului de torsiune C4'-C5'-N8'-C9' este de aproximativ 140°, Figurile 12 și 15).

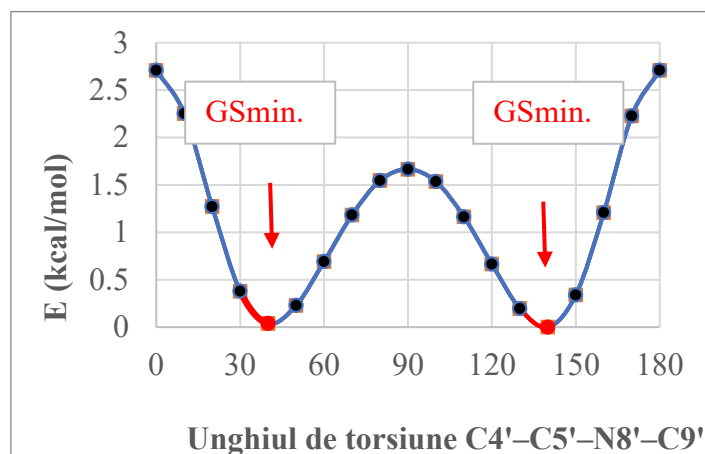


Figura 12 Scanarea profilului de energie potențială în starea fundamentală (S0) al izomerului **E1** utilizând metoda PBE0/6-31+G(d) în funcție de unghiul de torsiune C4'-C5'-N8'-C9' în raport cu planul azobenzenului. GS-reprezintă starea de minim global din profilul energetic.

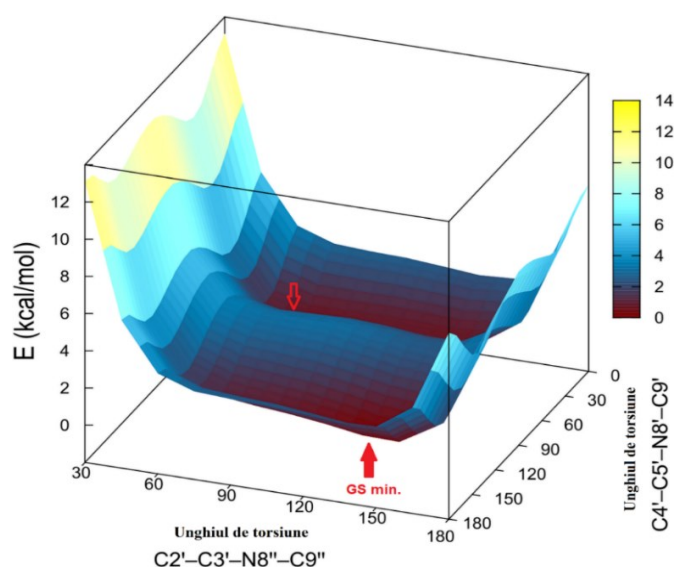


Figura 15 Scanarea profilului de energie potențială în starea fundamentală (S0) al izomerul **Z2** utilizând metoda PBE0/6-31+G(d) în funcție de unghiul de torsiune C4'-C5'-N8'-C9' și C2'-C3'-N8''-C9'' în raport cu planul azobenzenului. GS-reprezintă starea de minim global din profilul energetic.

O descriere a tranzițiilor electronice evidențiate în spectrele electronice de absorbție ale derivaților azomaleimidici se poate baza pe reprezentarea orbitalilor moleculari de frontieră având ca fundament teoria Kohn-Sham [162]. Ca nivel de teorie pentru calcularea și reprezentarea orbitalelor moleculare în starea fundamentală și în primele stări excitate singlet pentru derivații azomaleimidă a fost selectată funcționala CAM-B3LYP, utilizând setul de bază 6-31+G(d). Reprezentările acestor orbitale moleculare împreună cu datele relevante care caracterizează aceste tranziții sunt date în Figurile 15 și 19. Funcționala CAM-B3LYP în literatura de specialitate este una dintre cele mai recomandate pentru calcul și pentru a prezice tranziția verticală (chiar și pentru tranzițiile cu caracter de transfer de sarcină) în spectrele electronice ale compușilor organici [156]. Energiile de tranziție au fost calculate la nivelul teoretic TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d) în fază gazoasă.

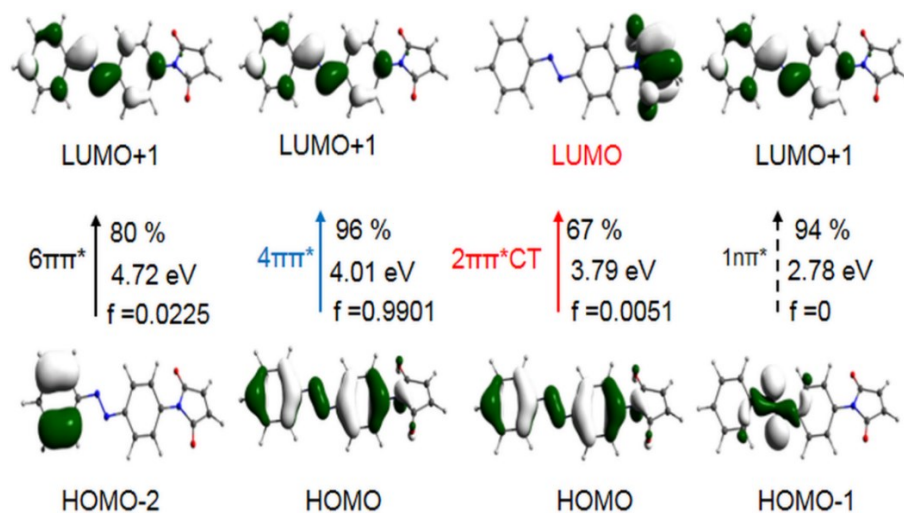


Figura 15 Reprezentarea orbitalilor moleculari de frontieră Kohn-Sham utilizând nivelul de teorie CAM-B3LYP/6-31+G(d) pentru tranzițiile electronice ale compusului **E1**.

Contribuția majoră a orbitalilor moleculari specifice care descriu tranzițiile implicate în fragmentul central *azo* ($\pi\pi^*$, $n\pi^*$) au fost marcate prin culoarea albastră, iar tranzițiile electronice din regiunea azobenzenului către gruparea maleimidică (reprezentând tranziția cu transfer de sarcină în stare excitată, $\pi\pi^*CT$ și $n\pi^*CT$) au fost reprezentate prin culoarea roșie (Figurile 15 și 19). Tranzițiile electronice reprezentate prin culoarea neagră reprezintă alte tranziții care sunt mai aproape de caracterele $\pi\pi^*$, $n\pi^*$ sau de stările cu transfer de sarcină $\pi\pi^*CT$, $n\pi^*CT$, având o contribuție minoră. Stările excitate sunt reprezentate de numerele corespunzătoare. Suprafețele de densitate de electronică în starea fundamentală, cât și în stări excitate sunt reprezentate în verde (intens) și în alb (intens) având o isodensitate de 0,004 a.u. Primele zece stări energetice singlet au fost luate în considerație pentru a descrie tranzițiile electronice implicate.

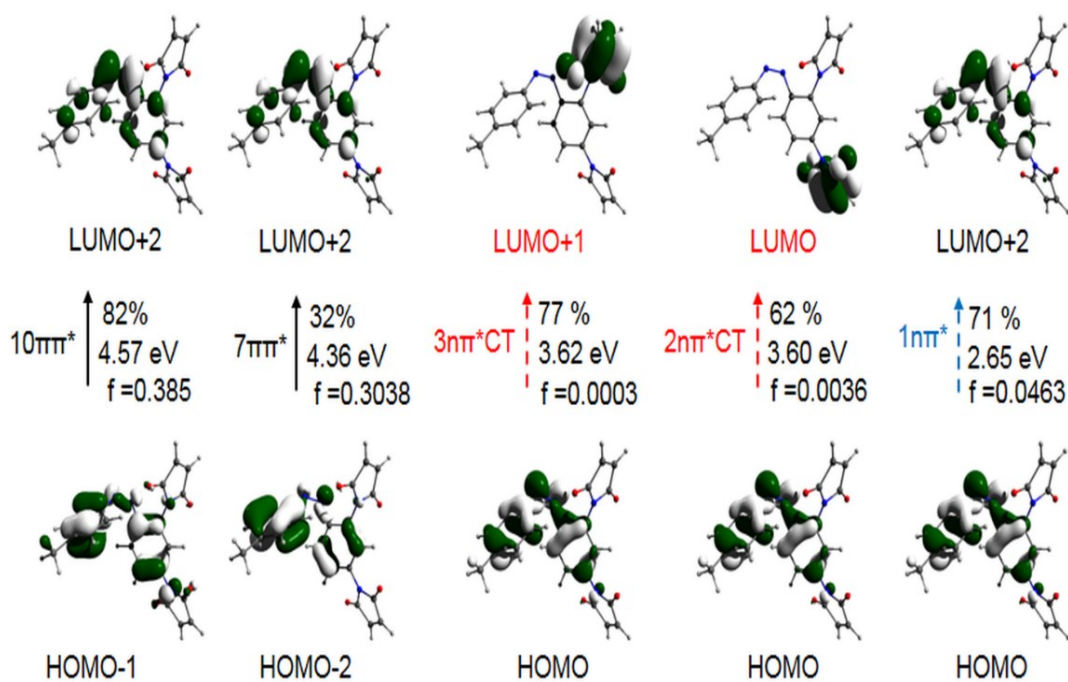


Figura 19 Reprezentarea orbitalelor moleculare de frontieră Kohn-Sham utilizând nivelul de teorie CAM-B3LYP/6-31+G(d) pentru tranzițiile electronice ale compusului **Z2**.

Tranzițiile care implică transferul de sarcină au fost identificate atât în structurile planare (*trans*), cât și în cele torsionate (*cis*) ale derivaților azomaleimidă. Este important să se sublinieze faptul că energia stării excitate cu transfer de sarcină electronică depinde atât de numărul, cât și de poziția fragmentelor maleimidice (în special în compușii **E2/Z2** și **E3/Z3**), unde sunt grefate două grupări funcționale maleimidice în pozițiile orto și para (Figura 19). Chiar și atunci când unitatea maleimidică nu este direct legată de structura azobenzenului (izomerii **E4** și **Z4**), se observă prezența tranziției cu transfer de sarcină.

În majoritatea cazurilor, transferul de sarcină electronică are loc între orbitale moleculare de frontieră HOMO \rightarrow LUMO. Cu toate acestea, și alte căi de transfer sunt posibile după cum urmează: HOMO \rightarrow LUMO+1, HOMO-3 \rightarrow LUMO+1, HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (când numărul grupelor funcționale este dublu) și HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 când gruparea funcțională maleimidică nu este direct legată de structura principală *azo*, derivații (**E4** și **Z4**). Valorile energiilor de excitare pentru tranziția verticală (ΔE_v) și procentul compoziției corespunzător orbitalelor moleculare de frontieră (C%) calculat prin relația $[C\% = 2 \times b^2 \times 100]$, unde b reprezintă coeficienții corespunzători din Gaussian, cât și prin valoarea tăriei oscilatorului ale stărilor CT sunt în majoritatea cazurilor apropiate de valorile energiilor tranzițiilor principale azobenzenice (Figurile 15 și 19).

IV. Studiul teoretic (TD-DFT) și experimental al efectului de solvent asupra spectrelor electronice de absorbție ale unor derivați azobenzenici

În această secțiune s-a investigat influența solventului asupra spectrelor electronice de absorbție a derivatului **E4** utilizând solvenți cu polaritate diferită. Structura electronică a compusului **E4** a fost investigată prin metoda DFT la nivelul de teorie B3LYP/6-311++G(d,p). De asemenea, s-a stabilit diagrama potențialului electrostatic pentru derivatul **E4**, suprafața accesibilă solvenților pentru a investiga interacțiunile posibile între proba spectrală (**E4**) și solvent. Modificările poziției benzii de absorbție în funcție de polaritatea solventului au fost discutate utilizând diferiți parametri de solvent cum ar fi modelele Catalan și Laurence. Spectrele teoretice electronice de absorbție ale compusului **E4** au fost calculate cu teoria funcțională de densitate dependentă de timp la nivelul TD-B3LYP/6-311++G(d,p) și TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p). Datele spectrale de absorbție calculate pentru **E4** au fost în concordanță cu rezultatele experimentale [50].

Potențialul electrostatic molecular (MEP) generat în jurul unei molecule prin distribuția sarcinilor parțiale pe atomi poate furniza informații despre reacțiile de atac electrophile și nucleophile, dar și despre interacțiunile determinate de formarea legăturilor de hidrogen cu solventul [51,186,187]. Suprafața mapată reprezentând potențialul electrostatic al moleculei **E4** a fost calculată prin metoda B3LYP și este prezentată în Figura 50. Potențialul electrostatic la suprafață poate fi diferențiat prin culori diferite în graficul MEP. Regiunile negative (marcate cu roșu) reprezintă locul unui posibil atac electrophil. Prin contrast, regiunile pozitive (albastru) corespund pozițiilor de atac nucleofil. Regiunile cu potențial apropiat de zero sunt colorate în verde. După cum se poate observa din suprafața MEP, regiunea cea mai negativă este în principal localizată în apropierea atomului de oxigen din gruparea amidică. Zonele negative parțiale sunt extinse pe atomii de oxigen din partea maleimidă, precum și în jurul legăturii -N=N-. Pe de altă parte, nivelul potențialului cel mai pozitiv este identificat în apropierea atomului de azot din gruparea amidică, acesta fiind cel mai probabil loc pentru atacul nucleofil. Regiunile cu potențial parțial pozitiv sunt situate în jurul atomilor de hidrogen din inelul de maleimidă. Aceste poziții oferă posibilitatea de a estima domeniile în care molecula **E4** poate da interacțiuni intermoleculare în sistemele solut-solvent.

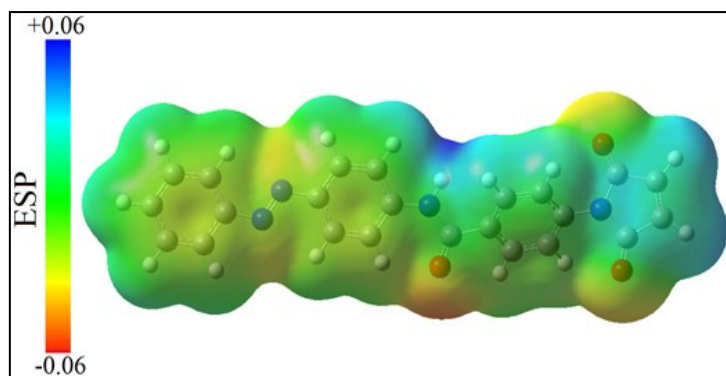


Figura 50 Diagrama potențialului electrostatic molecular al izomerului **E4**.

Suprafața accesibilă pentru solvent (SAS) reprezintă suprafața moleculei care poate interacționa cu un solvent. Prin acest algoritm se calculează o medie de puncte echidistante de la fiecare atom care ia în considerare razele van der Waals ale moleculei și utilizează numărul acestor puncte pentru a determina suprafața accesibilă solventului. SAS a fost calculată și pentru molecula de interes **E4**. Rezultatul acestui studiu a condus la o valoare a ariei moleculare egală cu 650 \AA^2 . Figura 51 prezintă modelul de SAS calculat pentru molecula **E4**, reprezentată prin model interliniar (Figura 51 (a) și o suprafață mată (Figura 51 (b)).

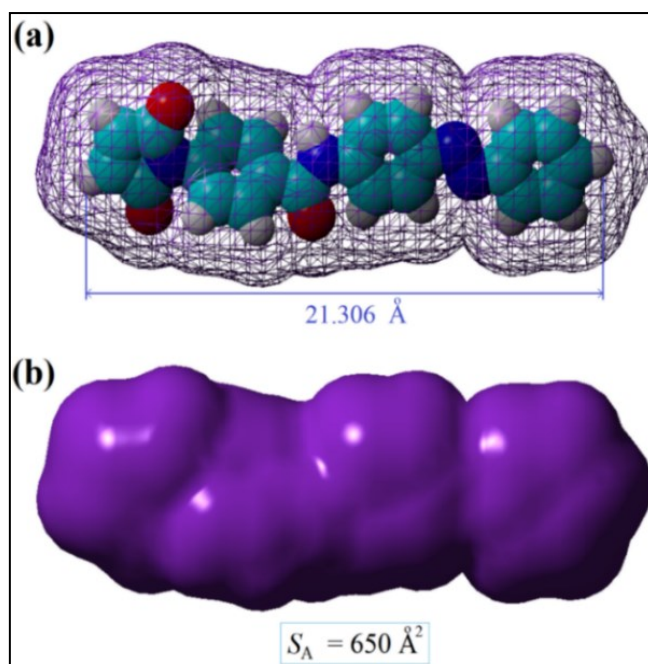


Figura 51 Suprafața accesibilă solventilor calculată pentru sistemul molecular **E4** cu geometrie optimizată la nivelul teoretic B3LYP/6-311++G(d,p) reprezentată printr-un model interliniar (a) și unul mat (b).

Pentru a aduce mai multe informații despre interacțiunile solut-solvent, s-au efectuat simulări de dinamică moleculară ale solvării derivatului **E4** în doi solvenți polari (acetona și

etilenglicol). În această abordare, ambii solvenți au fost considerați molecule explicite care înconjoară solutul. Simulările de dinamică moleculară au fost efectuate pe un termen scurt de 10 ps la nivelul câmpului de forță de mecanică moleculară YASARA. Rezultatele simulării de dinamică moleculară a interacțiunilor solut - solvent sunt prezentate în Figura 52. Rezultatele computaționale au evidențiat formarea legăturilor de hidrogen între compusul solvit și solvenții utilizați. Legăturile de hidrogen evidențiate în urma procesului de simulare sunt indicate cu linii galbene. Pentru claritate, regiunile unde s-au format legăturile de hidrogen în urma procesului de simulare sunt înconjurate cu cercuri de culoare neagră. Conform Figurii 52 (a), molecula solvatată a format o legătură de hidrogen cu o moleculă de solvent (acetonă). În acest caz, gruparea N-H din partea amidă a moleculei solvate a acționat ca donator de hidrogen, în timp ce atomul de oxigen din acetonă acționează ca acceptor de legături de hidrogen.

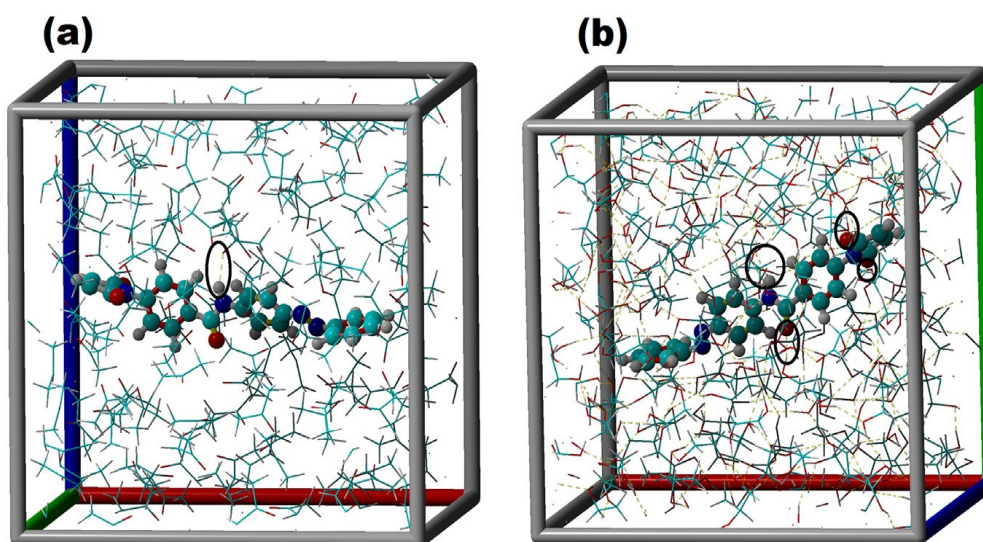


Figura 52 Secvențe de simulare care prezintă interacțiuni de solvatare a compusului de interes cu solvenții: (a) acetonă și (b) etilenglicol; sisteme moleculare echilibrate după minimizarea energiei și simulări dinamice moleculare scurte (10 ps); calcule efectuate la nivelul câmpului de forță YASARA. Distanța calculată pentru legătura de hidrogen a fost de 1,94 Å și energia asociată acestei legături a fost egală cu 5,47 kcal/mol.

V. Procese de izomerizare în derivați azomaleimidici

În această subsecțiune s-a urmărit procesul de conversie a compusului **E4** având în vedere fotoizomerizarea *trans* \rightarrow *cis*, cât și revenirea termică *cis* \rightarrow *trans*. Metoda computațională bazată pe nivelul de teorie B3LYP/6-31+G(d,p) a fost folosită pentru a analiza mecanismul izomerizării termice. Reacțiile de izomerizare au fost monitorizate prin măsurarea spectrelor electronice de absorbție la diferite durate de iradiere și de revenire termică.

Rezultatele experimentale obținute au permis calculul parametrilor cinetici (energia de activare (E_a), constanta vitezei de izomerizare (k)) și a parametrilor termodinamici (entalpia de activare (ΔH^\ddagger), energia liberă Gibbs (ΔG^\ddagger) și entropia (ΔS^\ddagger)). De asemenea, acești parametri de activare au fost estimați și din punct de vedere teoretic prin utilizarea unui model DFT. Pentru a stabili care tip de mecanism de reacție poate avea loc în procesul de izomerizare termică, s-au utilizat mai multe modificări ale parametrilor geometrici legați de unghiul diedru C-N=N-C, de valență C-N=N, de valență N=N-C, unghiurile diedre C-C-N=N și respectiv N=N-C-C. Pe baza modificărilor parametrilor principali menționați anterior, s-a încercat stabilirea mecanismului de izomerizare termică a compusului **E4** (rotație, inversie, inversie asistată de rotație și inversie concertată), folosind în calculul teoretic nivelul de teorie B3LYP/6-31+G(d,p) (Figurile 64, 65 și 70).

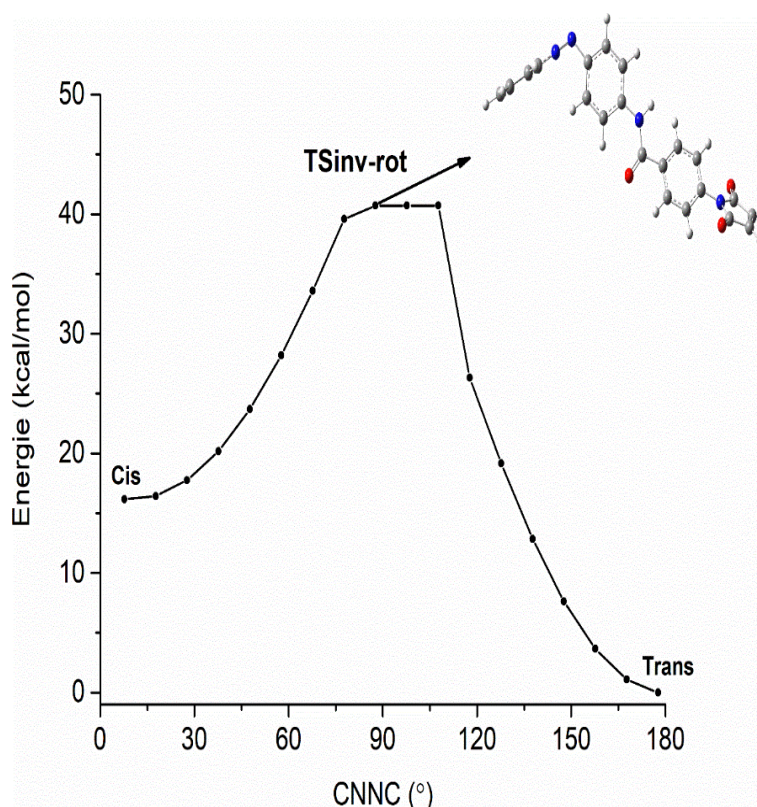


Figura 64 Evoluția profilului energetic în urma modificării coordonatelor unghiului diedru C-N=N-C în procesul de izomerizare *cis* → *trans* folosind metoda B3LYP/6-31+G(d,p).

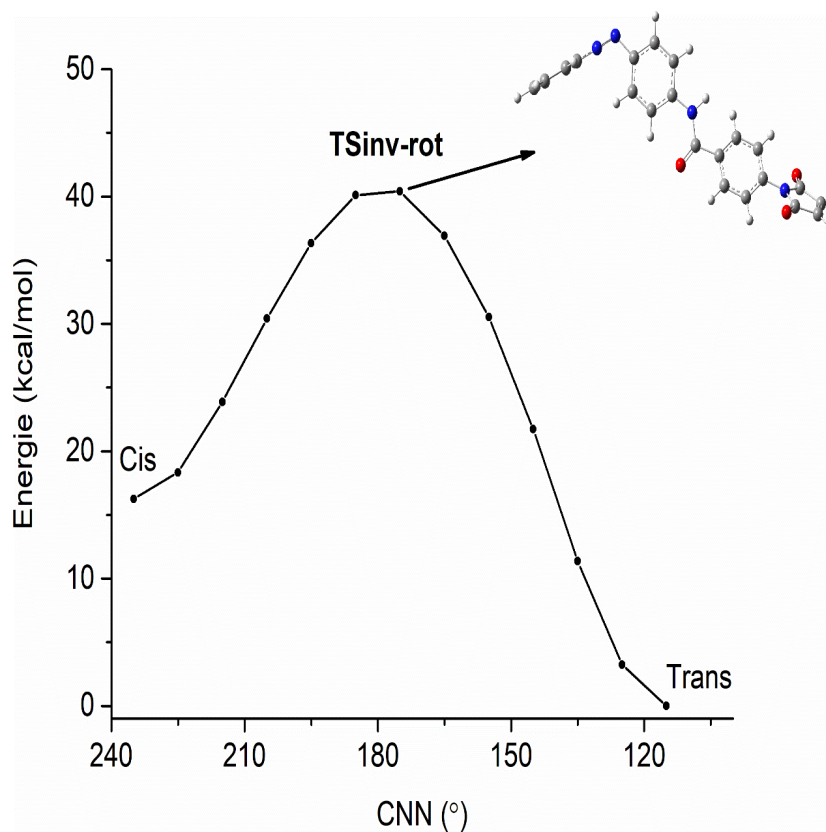


Figura 65 Evoluția profilului energetic în urma modificării coordonatelor unghiului de valență C-N=N în procesul de izomerizare *cis* → *trans* folosind metoda B3LYP/6-31+G(d,p).

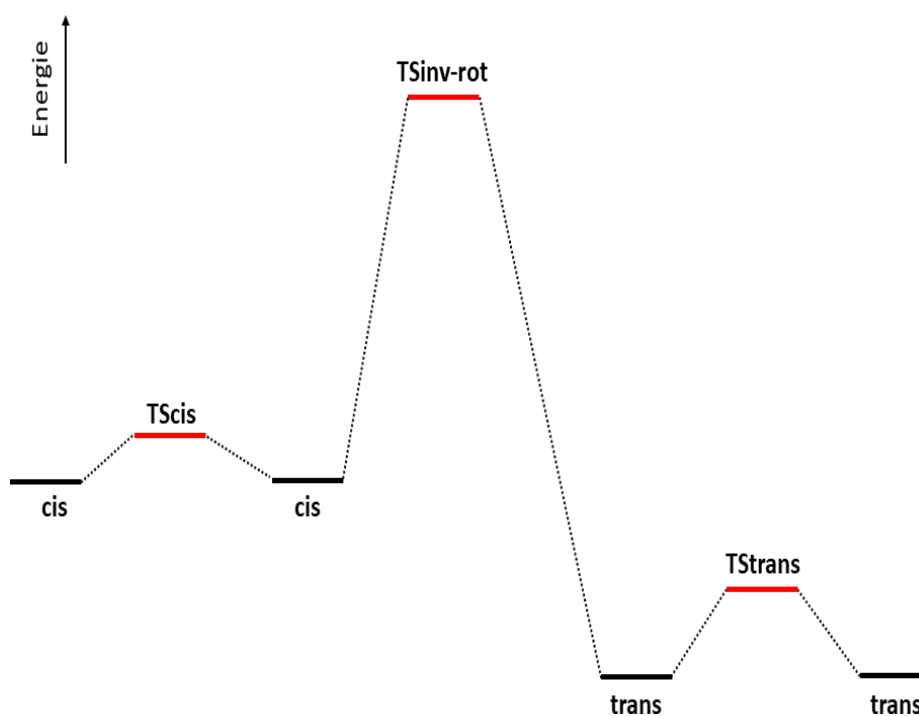


Figura 70 Stări de tranziție evidențiate de-a lungul căii de izomerizare termice *cis* → *trans*.

Rezultatele teoretice ale reprezentărilor energiilor potențiale obținute prin modificarea parametrilor geometrici principali (C-N=N-C, C-N=N, N=N-C) responsabili pentru izomerizarea derivaților azomaleimidici indică faptul că mecanismul probabil este inversia asistată de rotație, pentru care valoarea energiei acestei stări este de 40,72 kcal/mol. Calculele teoretice obținute în urma analizei mecanismului de izomerizare termică au pus în evidență apariția unor noi stări de tranziție (TScis și TStrans), stări care apar în condiții termodinamice [197] și pot favoriza mecanismul prin inversie asistată de rotație în urma modificării unghiurilor diedre C-C-N=N și respectiv N=N-C-C.

Concluzii generale

Prezenta teza de doctorat intitulată „Studii teoretice și experimentale ale unor sisteme moleculare dinamice pe bază de compuși hetero-organici cu conținut de azot” include o analiză sistematică în care au fost aplicate metode teoretice și experimentale având ca scop investigarea structurii electronice a unor derivați azobenzenici substituiți cu maleimidă. Opt derivați de tip azobenzen substituit cu maleimidă și bismaleimidă în formele izomerice *trans* și *cis* au fost considerați pentru investigare.

Rezultatele obținute în urma analizelor teoretice și ale determinărilor experimentale prin contribuțiile personale au condus la următoarele concluzii generale:

- În urma procesului de optimizare utilizând metode DFT bazate pe nivelul de teorie PBE0, CAM-B3LYP împreună cu seturile de bază de tip Pople 6-31+G(d), 6-311+G(d,p) și 6-311++G(2df,2pd) s-a evidențiat că structura principală azobenzenică substituită cu grupări funcționale de tip maleimidă (**E1**): (E)-1-(4-(fenildiazinil)fenil)-1H-pirol-2,5-dionă; (**Z1**): (Z)-1-(4-(fenildiazinil)fenil)-1H-pirol-2,5-dionă; (**E2**): (E)-1,1'-(4-(p-tolildiazinil)-1,3-fenilen)bis(1H-pirol-2,5-dionă); (**Z2**): (Z)-1,1'-(4-(p-tolildiazinil)-1,3-fenilen)bis(1H-pirol-2,5-dionă); (**E3**): (E)-1,1'-(4-(o-tolildiazinil)-1,3-fenilen)bis(1H-pirol-2,5-dionă); (**Z3**): (Z)-1,1'-(4-(o-tolildiazinil)-1,3-fenilen)bis(1H-pirol-2,5-dionă); (**E4**): (E)-4-(2,5-dioxo-2H-pirol-1(5H)-il)-N-(4-(fenildiazinil)fenil)benzamidă; (**Z4**): (Z)-4-(2,5-dioxo-2H-pirol-1(5H)-il)-N-(4-(fenildiazinil)fenil)benzamidă) este plană, iar rezultatele au fost în concordanță și cu alte metode de tip *ab initio* cum ar fi MP2/6-311++G(2d,2p), dar și cu determinările experimentale prin difracții cu raze X raportate în literatură.
- Orientarea grupării maleimidice față de planul molecular *azo* este în jur de 140° în toți compușii luați în studiu (**E1-Z4**). Această orientare depinde de două interacțiuni concurente cum ar fi formarea unei legături de hidrogen intramoleculară slabă dintre

electronii neparticipați ai oxigenului (din gruparea funcțională maleimidică) cu atomii de hidrogen din vecinătatea nucleelor aromatice din structura azobenzenică, cât și apariția unei repulsii sterice (efect dat de volumul grupării maleimidice, și a ambelor fragmente fenilice din gruparea *azo*).

- Principalele tranziții electronice de tip *azo* ($\pi \rightarrow \pi^*$ [$S_0 \rightarrow S_2$] și $n \rightarrow \pi^*$ [$S_0 \rightarrow S_1$]) pot fi schimbate sau înlocuite de către tranzițiile de la S_n la CT sau de la S_π la CT, în special în cazul tranzițiilor de energie joasă ($n \rightarrow \pi^*$). Existența unor astfel de stări excitate $n\pi^*$ CT și $\pi\pi^*$ CT este prezentată aici pentru prima dată pentru acest grup de sisteme moleculare.
- Introducerea grupării maleimidice la structura azobenzenului induce tranziții de energie joasă care pot schimba ordinea tranzițiilor principale sau le pot înlocui.
- Analiza stărilor CT a fost efectuată cu metode bazate pe funcționalele PBE0, CAM-B3LYP, precum și a metodelor CIS, CIS (D) și CASSCF-NEVPT2. Ambele categorii de niveluri de teorie (cele bazate pe funcționala de densitate cât și *ab initio*) implicate în studiul structurii electronice în stare excitată indică prezența stărilor CT, dar nu prezic aceeași ordine pentru tranzițiile implicate.
- Efectul CT apare de la fragmentul *azo* (care acționează ca donator de electroni) către gruparea maleimidică (care acționează ca o grupare acceptoare de electroni).
- Procesul CT este intramolecular și poate avea loc atunci când gruparea maleimidică este în aceeași plan (PICT) sau răsucită (TICT) cu gruparea azobenzenică.
- Existența stărilor CT depinde atât de numărul, cât și de poziția fragmentelor maleimidice grefate la structura azobenzenică.
- Prezența fragmentului maleimidic la structura *azo* induce o creștere a numărului de stări excitate de energie joasă ($n\pi^*$, $n\pi^*$ CT, $\pi\pi^*$ CT) în izomerii *trans* și *cis*.
- Evoluția stărilor excitate arată că mecanismul transferului de sarcină are loc de la $\pi\pi^*$ la $\pi\pi^*$ CT în cazul izomerilor *trans* și de la $n\pi^*$ la $n\pi^*$ CT pentru compușii *cis*.
- Apariția tranzițiilor cu caracter CT este favorizată de prezența nivelurilor energetice aproape degenerate în derivații azomaleimidici, cât și a efectului de polarizare indus de grupările maleimidice în structura *azo* în stările excitate.
- Rezultatele DFT bazate pe funcționalele B3LYP și CAM-B3LYP cu setul de bază 6-311++G(d,p) au fost în concordanță cu alte date din literatura de specialitate.
- În urma analizelor teoretice (folosindu-se reprezentările de tip MEP și SAS) s-au pus în evidență regiunile active de interacțiune ale compusului **E4** cu solvenul.

- Capacitatea de formare a legăturii de hidrogen (folosindu-se un model explicit de interacțiune dintre solut și solvent) a fost investigată și prin modelele teoretice bazate pe mecanica clasică (folosind câmpul de forțe de tip Yasara) și calcule cuantochimice de tip DFT (utilizând metodele B3LYP și CAM-B3LYP cu setul de bază 6-311++G(d,p)), iar rezultatele obținute au fost în acord cu modelele Catalan și Laurence, cât și cu estimările reprezentate prin MEP și SAS.
- Distanțele legăturilor de hidrogen formate între compusul luat în studiu (derivatul azomaleimidic **E4**) cu solvenții utilizați (etilen glicol, acetonă, acetonitril) au variat între 1,710 și 2,195 Å în funcție de natura solventului utilizat.
- Prezența tranzițiilor specifice *azo* ($\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$) a fost confirmată pe baza reprezentării orbitalelor moleculare de frontieră.
- În urma cercetării dinamicii izomerizării *trans* \rightarrow *cis* induse prin lumină UV s-a pus în evidență existența celor doi izomeri (*trans*-azobenzen maleimidă și *cis*-azobenzen-maleimidă). De asemenea, s-a constatat că procesul de izomerizare pentru derivatul **E4** este reversibil, iar izomerizarea *cis* \rightarrow *trans* poate avea loc prin două căi: radiativă (folosindu-se lumină din domeniul vizibil) și termică.
- Parametrii termodinamici și cinetici ai procesului de izomerizare pe cale termică au fost calculați folosindu-se ecuațiile lui Arrhenius și Eyring.
- Rezultatele obținute în urma calculelor parametrilor termodinamici au arătat că $\Delta H^\ddagger = 16,86$ kcal/mol, $\Delta G^\ddagger = 23,84$ kcal/mol și $\Delta S^\ddagger = -23,43$ cal/Kmol și sunt în acord cu alte date din literatura de specialitate.
- Valorile teoretice ale parametrilor de activare: termodinamici și cinetici au fost obținute prin metoda DFT, utilizând nivelurile de teorie B3LYP/6-31+G(d,p) și M062X/6-31+G(d,p), iar rezultatele computaționale obținute sunt în concordanță cu datele experimentale. Valori mai apropiate de datele experimentale au fost estimate prin metoda B3LYP/6-31+G(d,p).
- Rezultatele teoretice obținute pentru entropia de activare (ΔS^\ddagger) în urma calculelor teoretice cu B3LYP/6-31+G(d,p) și M062X/6-31+G(d,p) au fost subestimate în comparație cu datele experimentale.
- Prin utilizarea metodei DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)) s-a observat că în urma procesului de izomerizare pe cale termică (în starea fundamentală) din punct de vedere energetic și termodinamic, mecanismul favorit este cel prin inversie asistată de rotație.

- În timpul izomerizării termice *cis* → *trans* prin starea de tranziție inversie asistată de rotație utilizând funcționala B3LYP și a setului de bază 6-31+G(d,p) au fost identificate două noi stări de tranziție. Aceste stări de tranziție în urma procesului de izomerizare implică modificarea unghiului diedru C-C-N=N și a unghiului de valență C-C-N, care favorizează simultan conversia internă a coordonatelor primare C-N=N-C (unghi diedru) și C-N=N/N=N-C (unghiuri de valență), izomerizarea având loc prin inversie asistată de rotație.
- În timpul izomerizării termice a compusului **E4** lungimea legăturii principale N=N scade de la izomerul *cis* (1,250 Å) la 1,226 Å (geometria stării de tranziție) și apoi crește în izomerul *trans* (1,260 Å). Pe de altă parte, valorile lungimii legăturilor adiacente scad în cazul C-N și cresc în cazul N-C pentru starea de tranziție prin inversie asistată de rotație, în comparație cu izomerii *trans* și *cis* ai compusului luat în studiu.

Bibliografie selectivă (Notă: ordinea referințelor din rezumat respectă numerotarea din teza de doctorat):

- [1] H. Rau; E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1616, **1982**.
- [2] A. Fihey; A. Perrier; W. R. Browne; D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 3719, **2015**.
- [3] H. M. D. Bandara; S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 1809, **2012**.
- [4] A. A. Beharry; G. A. Woolley, *Chem Soc Rev.*, 40, 4422, **2011**.
- [5] G. Angelini; C. Campestre; L. Scotti; C. Gasbarri, *Molecules*, 22, 1273, **2017**.
- [6] T. T. Yin; Z. X. Zhao; H. X. Zhang, *New J. Chem.*, 41, 1659, **2017**.
- [7] S. Smith; F. B. Abdallah, *J. Thermodyn. Catal.*, 8, 4, **2017**.
- [8] H. Fujiwara; Y. Yonezawa, *Nature*, 351,724, **1991**.
- [9] R. Turanský; M. Konôpka; N. L. Doltsinis; I. Štich; D. Marx, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 13922, **2010**.
- [10] A. Shimamura; A. Priimagi; J. Mamiya; T. Ikeda; Y. Yu; C. J. Barrett; A. Shishido, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 4190, **2011**.
- [11] N. S. Yadavalli; S. Loebner; T. Papke; E. Sava; N. Hurduc; S. Santer, *Soft Matter*, 12, 2593, **2016**.
- [13] D. Maftעי; G. Zbancioc; I. Humelnicu; I. Mangalagiu, *J. Phys. Chem. A*, 117, 3165, **2013**.
- [15] G. S. Hartley, *Nature*, 140, 281, **1937**.
- [18] C. J. Brown, *Acta Crystallogr.*, 21, 146, **1966**.
- [19] J. A. Bouwstra; A. Schouten; J. Kroon, *Acta Cryst. Sect. C*, C39, 1121, **1983**.
- [20] J. Harada; K. Ogawa; S. Tomoda, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 53, 662, **1997**.
- [21] J. Harada; K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3539, **2004**.
- [22] M. Jun; D. K. Joshi; R. S. Yalagala; J. Vanloon; R. Simionescu; A. J. Lough; H. L. Gordon; H. Yan, *ChemistrySelect*, 3, 2697, **2018**.
- [32] C. J. Otolwski; A. Mohan Raj; V. Ramamurthy; C. G. Elles, *J. Phys. Chem. Lett.*, 10, 121, **2019**.
- [33] A. Nenov; R. Borrego-Varillas; A. Oriana; L. Ganzer; F. Segatta; I. Conti; J. Segarra-Marti; J. Omachi; M. Dapor; S. Taioli; C. Manzoni; S. Mukamel; G. Cerullo; M. Garavelli, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, 1534, **2018**.

- [34] A. Georgiev; E. Bubev; D. Dimov; Denitsa Yancheva; I. Zhivkov; J. Krajčovič; M. Vala; M. Weiter; M. Machkova, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 175, 76, **2017**.
- [50] A. Airinei; D. L. Isac; M. Homocianu; C. Cojocaru; C. Hulubei, *J. Mol. Liq.*, 240, 476, **2017**.
- [51] C. Cojocaru; A. Airinei; N. Fifere, *Springerplus*, 2, 586, **2013**.
- [59] D. Jacquemin; E. A. Perpète; G. E. Scuseria; I. Ciofini; C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.*, 465, 226, **2008**.
- [75] A. Airinei; N. Fifere; M. Homocianu; C. Gaina; V. Gaina; B. C. Simionescu, *Int. J. Mol. Sci.*, 12, 6176, **2011**.
- [115] C. Vasile, Ed., *Environmentally Degradable Materials Based on Multicomponent Polymeric Systems*, A. Neamtu; O. C. Mungiu, Computational Methods in Controlled Release of Active Principles, 383-426, **2010**.
- [124] M. W. Schmidt; M. S. Gordon, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 49, 233, **1998**.
- [125] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.: AB Initio Methods in Quantum Chem. Part II*, 69, 399, **1987**.
- [128] C. Angeli; R. Cimiraglia; J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 117, 9138, **2002**.
- [129] C. Angeli; R. Cimiraglia; S. Evangelisti; T. Leininger; J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 114, 10252, **2001**.
- [130] P. Hohenberg; W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864, **1964**.
- [138] C. Adamo; V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 110, 6158, **1999**.
- [140] T. Yanai; D. P. Tew; N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 393, 51, **2004**.
- [146] A. Airinei; E. Rusu; V. Barboiu, *J. Braz. Chem. Soc.*, 21, 489, **2010**.
- [147] V. Cozan; C. Hulubei; A. Airinei; S. Morariu, *RSC Adv.*, 6, 101900, **2016**.
- [148] M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; G. Scalmani; V. Barone; B. Mennucci; H. Petersson et al. Gaussian 09, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
- [149] J. Moreno; M. Gerecke; A. L. Dobryakov; I. N. Ioffe; A. A. Granovsky; D. Blége; S. Hecht; S. A. Kovalenko, *J. Phys. Chem. B*, 119, 12281, **2015**.
- [150] L. Briquet; D. P. Vercauteren; J. M. André; E. A. Perpète; D. Jacquemin, *Chem. Phys. Lett.*, 435, 257, **2007**.
- [151] D. Jacquemin; V. Wathelet; E. A. Perpète; C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, 5, 2420, **2009**.
- [156] A. D. Laurent; D. Jacquemin, *Int. J. Quantum Chem.*, 113, 2019, **2013**.
- [157] A. Dreuw; J. L. Weisman; M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 119, 2943, **2003**.
- [158] S. Yalcin; L. Thomas; M. Tian; N. Seferoglu; H. Ihmels; Y. Dede, *J. Org. Chem.*, 79, 3799, **2014**.
- [159] C. Angeli; R. Cimiraglia; J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, 350, 297, **2001**.
- [160] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2, 73, **2012**.
- [162] D. L. Isac; A. Airinei; D. Maftai; I. Humelnicu; F. Mocci; A. Laaksonen; M. Pinteala, *J. Phys. Chem. A*, 123, 5525, **2019**.
- [186] J. S. Murray; P. Politzer, *Rev. Comput. Mol. Sci.*, 1, 153, **2011**.
- [187] E. Scrocco; J. Tomasi, *Adv. Quantum Chem.*, 11, 115, **1978**.
- [197] D. L. Isac, A. Airinei, M. Homocianu, N. Fifere, C. Cojocaru, C. Hulubei, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (under review).

Diseminarea rezultatelor

Rezultatele științifice prezentate în cadrul acestei teze de doctorat au făcut până în prezent subiectul a două articole științifice publicate în reviste cotate ISI și unul trimis spre publicare (under review), a patru participări la conferințe științifice naționale (trei comunicări orale și un poster) și a patru participări la conferințe internaționale (trei comunicări orale și un poster).

I) Lucrări publicate în reviste cotate ISI raportate la teza de doctorat:

1. **D. L. Isac**, A. Airinei, D. Maftai, I. Humelnicu, F. Mocci, A. Laaksonen, M. Pinteala, On the charge-transfer excitations in azobenzene maleimide compounds: a theoretical study, *The Journal of Physical Chemistry A*, 123, 5525–5536, **2019** (IF= 2,641).
2. A. Airinei, **D. L. Isac**, M. Homocianu, C. Cojocaru, C. Hulubei, Solvatochromic analysis and DFT computational study of an azomaleimide derivative, *Journal of Molecular Liquids*, 240, 476–485, **2017** (IF= 4,561).
3. **D. L. Isac**, A. Airinei, M. Homocianu, N. Fifere, C. Cojocaru, C. Hulubei, Photochromic properties of some azo maleimide derivatives and DFT quantum chemical study of thermal cis-trans isomerization pathways, trimisă spre publicare la *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, under review (IF= 3,261).

II) Lucrări publicate în reviste cotate ISI conexe cu subiectul tezei de doctorat:

1. A. Airinei, R. Tigoianu, R. Danac, C. M. Al Matarneh, **D. L. Isac**, Steady state and time resolved fluorescence studies of new indolizine derivatives with phenanthroline skeleton, *Journal of Luminescence*, 199, 6-12, **2018** (IF= 2,732).
2. D. Maftai, **D. L. Isac**, M. Dumitraș, Ș. Bucur, A. C. Dîrțu, Trends in bond dissociation energies of brominated flame retardants from density functional theory, *Structural Chemistry*, 29, 921-927, **2018** (IF= 1,624).
3. C. Moldoveanu, I. Mangalagiu, **D. L. Isac**, A. Airinei, G. Zbancioc, A new pathway for the synthesis of a new class of blue fluorescent benzofuran derivatives, *Molecules*, 23, 1968/ 1-12, **2018** (IF= 3,060).
4. D. Maftai, M. Dumitraș, **D. L. Isac**, A. C. Dîrțu, Density functional study of bond dissociation energies in highly brominated diphenyl ethers, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia*, 61(4), 137 - 146, **2016** (IF= 0,275).

III) Lucrări publicate in reviste cotate BDI conexe cu subiectul tezei de doctorat:

1. M. Dumitras, D. Maftai, **D. L. Isac**, A. Airinei, A. C. Dîrtu, *Acta Chemica Iasi*, 24(2), 76-87, **2016**.

IV) Participări la manifestări științifice naționale și internaționale

a) Comunicări orale:

1. **D. L. Isac**, A. Airinei, C. Cojocaru, A. Neamtu, F. Mocci, A. Laaksonen, M. Pinteală, Computational determination of the charge transfer excited state in azobenzene maleimide derivatives, Young Researchers Meet Molecular Spectroscopy YRMS-2019, 4-5 April **2019**, Scuola Normale Superiore, Pisa, Italia.

2. **D. L. Isac**, A. Airinei, D. Maftai, R. Cîrdei, I. Humelnicu, C. Cojocaru, A. Neamtu, M. Pinteală, A new pathway of azobenzene interconversion assisted by DFT and *ab initio* methods, Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry MOLMOD 2018, 27-30 October **2018**, Cluj-Napoca, România.

3. **D. L. Isac**, A. Airinei, D. Maftai, C. Cojocaru, M. Pinteală, Evaluarea prin metode teoretice (DFT și *ab initio*) a transferului de sarcină în derivații de azomaleimidă, Zilele Academice Ieșene A XVI-a Sesiune de Comunicări Științifice „Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari”, Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni” din Iași, 5-6 Octombrie **2017**, Iași, România.

4. **D. L. Isac**, D. Maftai, A. Airinei, I. Humelnicu, M. Homocianu, M. Pinteală, Studiu teoretic al transferului de sarcină fotoindus în sisteme azobenzen-maleimidă cu implicații asupra izomerizării E-Z, A XXXIV-a Conferința Națională de Chimie, 4-7 Octombrie **2016**, Călimănești-Căciulata, România.

5. **D. L. Isac**, D. Maftai, A. Airinei, M. Pinteală, Studii teoretice asupra modului preferențial de izomerizare a azobenzenului și a unor derivați azobenzenici substituiți, Zilele Academice Ieșene A XXV-a Sesiune de comunicări științifice „Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari”, Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni” din Iași, 24-26 Septembrie **2015**, Iași, România.

6. **D. L. Isac**, D. Maftai, A. Airinei, I. Humelnicu, M. Pinteală Theoretical perspectives regarding the substituted azobenzene maleimide structure as a result of the DFT and TD-DFT

approach, Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry MOLMOD 2016, 13-15 November 2016, Cluj-Napoca, România.

b) Participări cu poster:

1. **D. L. Isac**, D. Maftai, A. Airinei, I. Humelnicu, M. Pinteala, New insights in isomerization mechanism pathways in the ground state of unsubstituted azobenzene: assessment of computational procedures/methodologies, Eighth Cristofor I. Simionescu Symposium Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science, 1-3 June 2016, "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry Iași, România.

2. **D. L. Isac**, D. Maftai, A. Airinei, I. Humelnicu, M. Pinteală, Theoretical study of the isomerization mechanisms in the ground state of some push-pull substituted azobenzenes, Zilele Universității "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Conferința Facultății de Chimie, 29-31 Octombrie 2015, România.

V) Stagii în străinătate

1. "Molecular Modeling: Real Applications and New Approaches", 29th July- 2nd Aug., 2019, Technology Park of Sardinia, Italia.

2. Joint innovative training and teaching/learning program in enhancing development and transfer knowledge of application of ionizing radiation in materials processing, Sept. 7-17, 2015, Warsaw, Poland, and Sept. 28-Oct. 2, 2015, Palermo, Italy.