UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

TEZĂ DE DOCTORAT

MATERIALE MAGNETICE MOLECULARE CONSTRUITE UTILIZÂND RADICALI NITRONIL NITROXID

REZUMAT

Doctorand:
Cristian Andrei Spînu

Conducător doctorat:
Acad. Marius Andruh

2026

Teza de doctorat cu titlul “Materiale magnetice moleculare construite utilizând radicali nitronil nitroxid” și-a propus drept obiectiv principal cercetarea în vederea sintetizării de noi compuși coordinativi ce conțin radicali nitronil nitroxid drept liganzi, împreună cu investigarea structurilor cristaline și a proprităților magnetice ale acestora.

Teza a fost împărțită în șapte capitole din care primele trei sunt dedicate părții teoretice.

Capitolul I descrie clasificarea radicalilor, ținând cont de reactivitatea chimică a acestora, în radicali *tranzitorii*, *persistenți* și *stabili*.[1,2,3] În continuare, discută conceptual utilizarea a diferite constrângeri sterice sau grupări atrăgătoare de electroni sau respingătoare de electroni în vederea creșterii stabilității radicalului organic. În acest context, radicalii stabili nitronil nitroxid sunt descriși în detaliu. Nitronil nitroxizii au fost obținuți pentru prima dată de Ullman în 1968,[4,5] și au fost sintetizați prin reacția de condensare dintre o alchil sau aril aldehidă cu 2,3-di(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutan **9**, pentru a obține derivatul imidazolidinic, care a fost mai departe oxidat cu dioxid de plumb, dioxid de mangan sau metaperiodat de sodiu (figura 1).

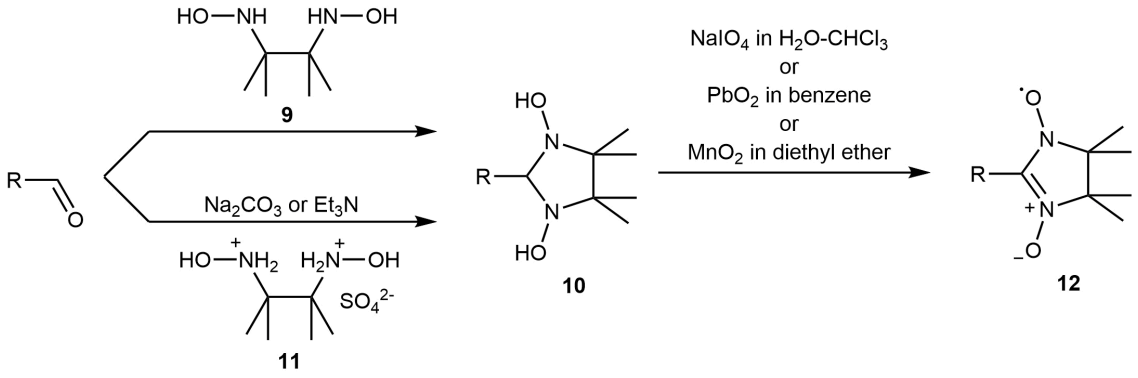


Figura 1. Sinteza radicalilor nitronil nitroxid.

Nitronil nitroxizii derivați de la benzimidazol au fost obținuți printr-o cale de sinteză diferită, prin reacția dintre *N*-fenilhidroxilamină și benzaldehidă pentru a obține un intermediar nitronă, care a fost în continuare reacționat cu benzofuroxan, etapă succedată de o reacție de oxidare.[6]

De asemenea, este posibil să fie utiliză o reacție de cuplare pentru a lega o unitate nitronil nitroxid de diferite substraturi organice prin utilizarea de specii radicalice organometalice și halogenuri de aril (figura 2).[7]

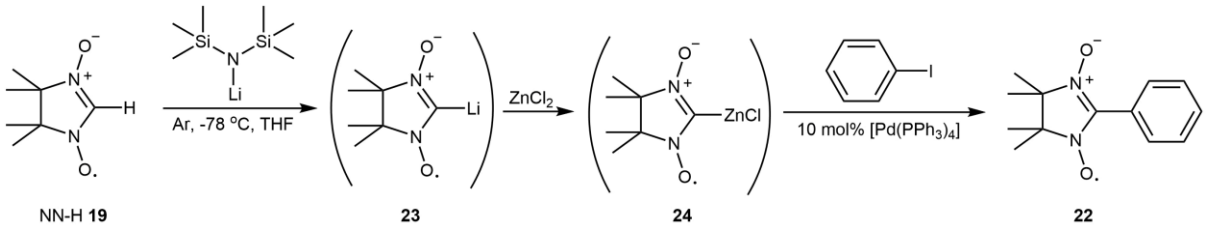


Figura 2. Reacția de cuplare a iodobenzenului cu radicalul organometalic **24** în prezența catalizatorului $[Pd(PPh_3)_4]$.

Acest capitol analizează, de asemenea, căile de sinteză ale precurorului cheie pentru radicalii nitronil nitroxid, 2,3-di(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutan **9**. Precursorul **9** este obținut printr-o reacție de reducere a grupărilor nitro din 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutan cu zinc și clorură de amoniu sau cu amalgam de aluminiu.[8,9]

Sinteza unor noi nitronil nitroxizi necesită obținerea unor aldehide noi care pot fi obținute prin intermediul reacțiilor Duff.[10] Prin utilizarea hexametilentetraminei în prezența acidului trifluoracetic, o grupare carbonil este introdusă pe subtraturi fenolice.[11,12]

Capitolul II conține informații introductive privind domeniul magnetismului molecular și cel al qubiților moleculari. Atunci când moleculele care conțin electroni neîmperechiați sunt supuse unui câmp magnetic omogen *H*, momentul magnetic al electronilor tinde să se alinieze în direcția câmpului magnetic, generând o magnetizare *M*. Există cazuri în care moleculele își păstrează magnetizarea *M* în absența unui câmp magnetic extern *H*, descriind o buclă de histerezis. Dacă acest efect provine din interacțiunile dintre electronii din interiorul unei molecule, și nu dintr-o ordonare magnetică la distanță a electronilor din mai multe molecule, clasificăm molecula drept magnet molecular.[13,14,15,16,17,18] Proprietățile magnetice a primului magnet molecular au fost descrise în 1993 de Sessoli, Gatteschi *et al.*,[19] pentru complexul dodecanuclear de mangan cu valență mixtă $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_8(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}]\cdot 2CH_3COOH\cdot 4H_2O$, care a manifestat o curbă de histeresis la o temperatură de 2.2 K. Un comportament asemănător a fost observat pentru primul *single chain magnet*, un polimer de coordinare mono-dimensional $[Co(hfac)_2(\mathbf{32})]_\infty$ (figura 3), care a fost obținut prin reacția dintre *p*-metoxi-fenil nitronil nitroxid **32** și $Co(hfac)_2$ (hfac = hexafluoroacetilacetonat). Măsurătorile magnetice efectuate pe monocristalul polimerului de coordinare $[Co(hfac)_2(\mathbf{32})]_\infty$ au arătat, la temperaturi scăzute, prezența unei curbe de histerezis atunci când câmpul magnetic a fost aplicat paralel cu axa lanțului și lipsa curbei de histerezis atunci când câmpul a fost aplicat perpedicular pe axa lanțului (figura 4).

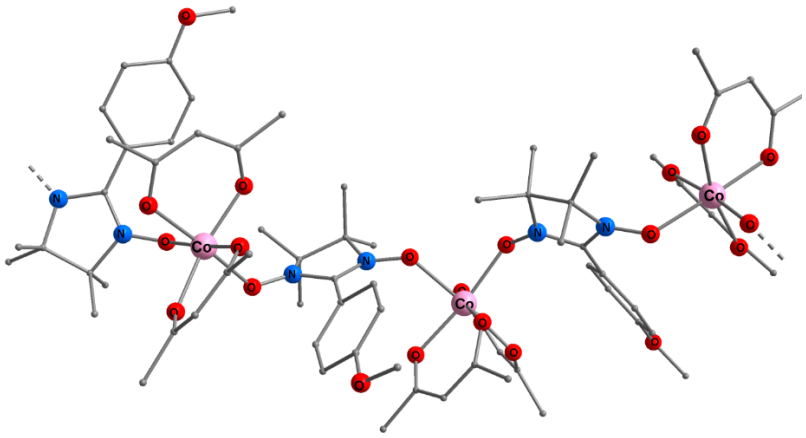


Figura 3. Structura cristalină a polimerului de coordinare $[Co(hfac)_2(\mathbf{32})]_\infty$. Codul de culori al atomilor: cobalt roz, oxigen rosu, azot albastru și carbon gri, iar atomii de hidrogen si fluor au fost omiși pentru claritate (adaptat din ref. 19).

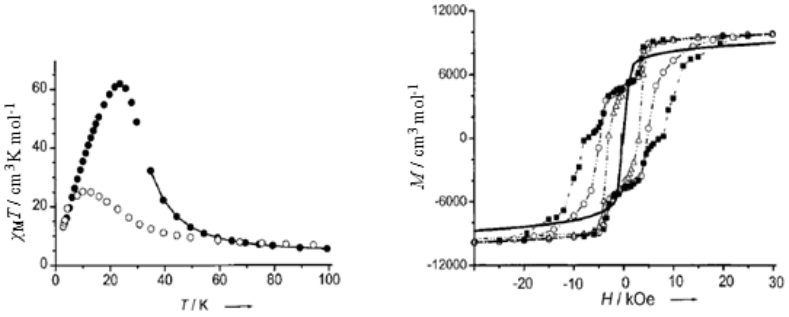


Figura 4. Produsul $\chi_M T$ în funcție de temperatură măsurat în câmp magnetic paralel (●) și perpendicular (○) pe direcția lanțului pentru $[Co(hfac)_2(\mathbf{32})]_\infty$ (stânga); Curba de histerezis înregistrată la 2 - 4.5 K pe un monocristal de $[Co(hfac)_2(\mathbf{32})]_\infty$ paralel cu direcția lanțului și perpendicular cu acesta (linie) (dreapta) (adaptat din ref. 19).

Un qubit este un element fizic capabil să stocheze informație într-o superpoziție de stări cuantice și care, prin intermediul logicii cuantice, poate executa anumite sarcini de calcul cu viteze superioare comparativ cu cele ale echivalentului său clasic. Un exemplu de astfel de element fizic este reprezentat de moleculele paramagnetice, care pot funcționa ca biți cuantici (qubiți), întrucât conțin electroni neîmperecheați cu un numar cuantic de spin ($m_s = \pm 1/2$) care poate fi manipulat prin radiații electromagnetice sub formă de impulsuri de microunde. În general, performanța unui qubit de spin este evaluată prin intermediul a doi parametri care caracterizează procesele de relaxare: (a) timpul de relaxare spin-rețea, T_1, care reprezintă timpul necesar sistemului de spin pentru a se relaxa până la echilibrul termic cu rețeaua înconjurătoare și (b) timpul de relaxare spin-spin, T_2, care reprezintă timpul de coerență cuantică ce determină durata de viață a superpoziției și este asociat cu intervalul de timp în care

pot avea loc calculele. Câteodată, în locul timpului de relaxare spin-spin, T_2, este folosită constanta de timp a memoriei de fază, T_m, care, pe lângă relaxarea spin-spin, ia în considerare și alte efecte de relaxare provenite din difuziile spectrală și instantanee.[20,21,22] Timpul T_2, la o temperatură de 4.5 K, pentru complexul Cr_7Ni , $[Et_2NH_2][Cr_7NiF_8(Me_3CCO_2)_{16}]$, s-a constatat că este 370 ns, în timp ce, pentru o probă deuterată a complexului Cr_7Ni, s-a stabilit că este 2210 ns, fapt care sugera un mecanism de decoerență provenind din interacțiunea spinului electronic cu momentele nucleare ale protonilor din vecinătate.[23]

Capitolul III începe cu descrierea celor mai comune moduri de coordinare a radicalului nitronil nitroxid, care sunt: monodentat (a), μ_2-η^2 monodentat punte (b), și μ_2-η^1-η^1 bidentat punte (c) (figura 5). În continuare, capitolul descrie literatura de specialitate referitoare la complecșii metalici care conțin liganzi nitronil nitroxid derivați de la fenoli, clasificându-i drept entități discrete. Sunt discutate, de asemenea, exemple selectate de polimeri de coordinare. Analiza se concentrează asupra parametrilor structurali ai compușilor de coordinare și asupra proprietăților lor magnetice.

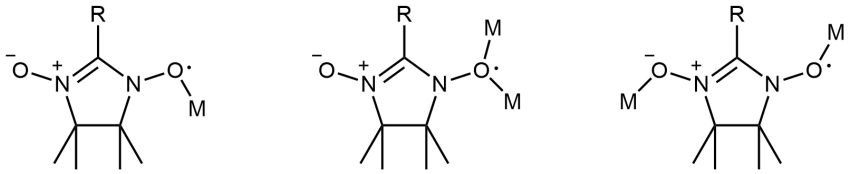


Figura 5. Modurile de coordinare ale radicalului nitronil nitroxid.

Ultimele patru capitole au fost dedicate contribuțiilor originale ale tezei.

Capitolul IV descrie sinteza precursorilor organici, urmată de descrierea sintezei radicalilor nitronil nitroxid. Precursorul cheie, 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutan **9**, a fost obținut prin reducerea grupărilor nitro din 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutan **13** în prezența amalgamului Hg-Al (figura 6).[24] Urmând întocmai etapele descrise în procedura de sinteză raportată,[24] acestea nu conduc întotdeauna la o reacție reușită, ceea ce înseamnă că anumite detalii minore, dar semnificative, nu au fost dezvăluite sau descrise în detaliu. Astfel, procedura de reacție a fost revizuită și descrisă prin etape detaliate. Randamentul reacției este influențat de amalgamarea aluminiului și de temperatura mediului de reacție în timpul reducerii.

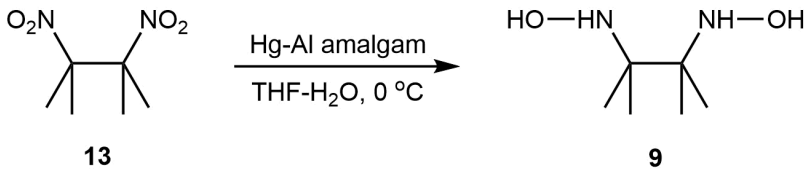


Figura 6. Sinteza precursorului 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutan **9**.

Mai departe în capitol, a fost descrisă sinteza a două noi aldehide derivate de la bisfenol A. (figura 7). Aldehidele au fost obținute din derivatul dinitrat al bisfenolului A și hexametilentetramină, în acid trifluoroacetic, și au fost izolate în stare pură prin cromatografie pe coloană. Structurile dialdehidelor au fost demonstrate prin spectroscopie în infraroșu și RMN, precum și prin spectrometrie de masă, iar în cazul dialdehidei **52**, structura a fost investigată și prin difracție de raze X pe monocristal (figura 8).

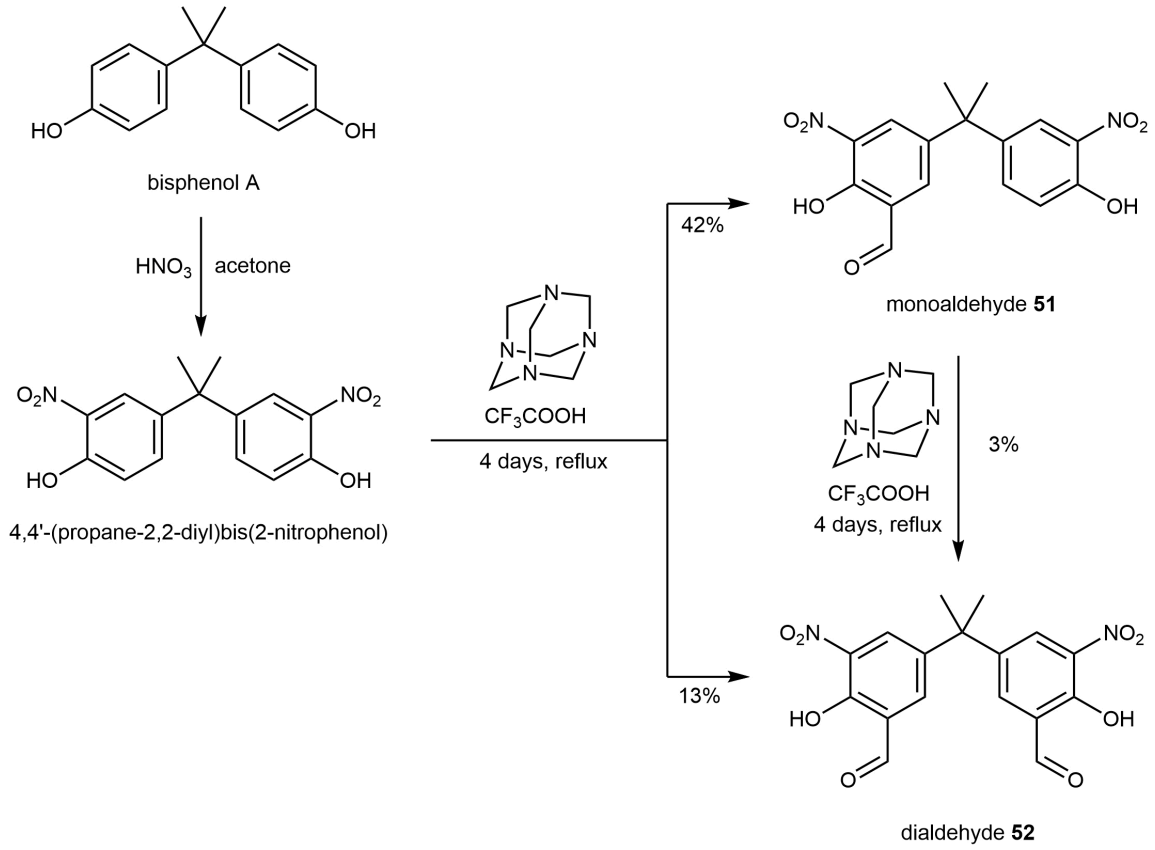


Figura 7. Sinteza mono- și dialdehidei derivate de la bisfenol A.

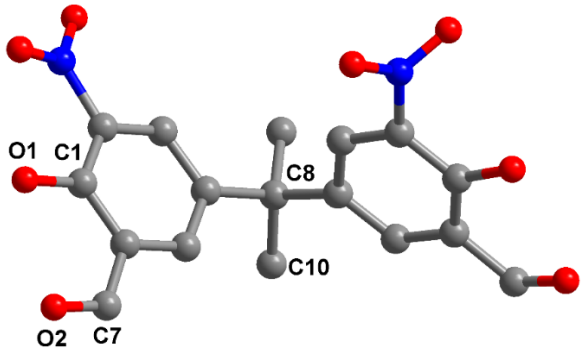


Figura 8. Structura moleculară a dialdehidei **52**, cu codul de culori al atomilor: carbon gri, oxigen roșu, azot albastru; atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

În continuare, a fost investigată și descrisă în detaliu sinteza radicalilor organici de tip nitronil nitroxid. Radicalii au fost aleși astfel încât să poarte numărul maxim de grupări atrăgătoare de electroni, grupări implicate în conjugarea electronilor și grupări respingătoare de electroni, pentru a le crește, pe cât posibil, stabilitatea și, cel mai important, capacitatea lor de a se lega coordinativ de ionii metalici. Unul dintre radicalii sintetizați este nitronil nitroxidul **54** (figura 9), care a fost obținut urmând procedeul Ullman.[4,5] Deși o cale de sinteză similară pentru nitronil nitroxidul **54** a fost publicată de Ovcharenko *et al.*,[25] calea de sinteză descrisă în această teză a generat produsul cu un randament mai ridicat, de 46%, iar procedura a fost scalată la nivel de grame.

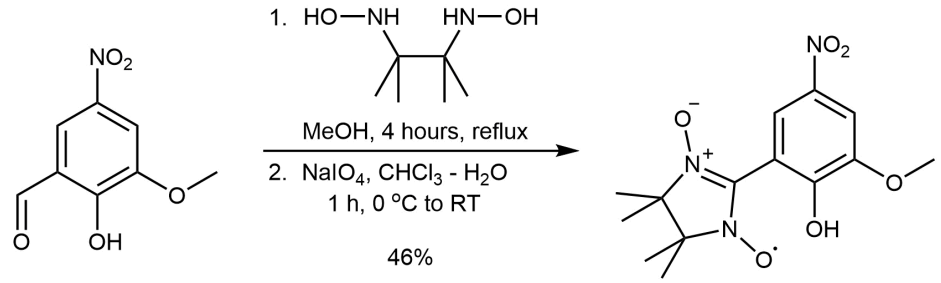


Figura 9. Sinteza nitronil nitroxidului **54**.

Spectrul de rezonanță paramagnetică electronică (EPR) al nitronil nitroxidului **54** a fost de asemenea înregistrat. Spectrul (figura 10) prezintă cinci linii, un model caracteristic radicalilor nitronil nitroxid, care provine din cuplajul hidperfin al electronului neîmperechiat cu cei doi atomi de azot cvasi-echivalenți cu a_{N1} = 7.40 G și a_{N2} = 7.55 G. Valoarea factorului *g* determinată din spectru a fost de 2.0053.

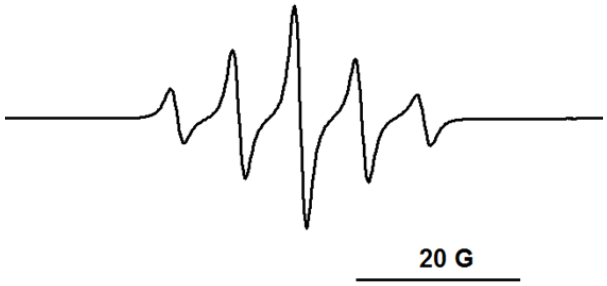


Figura 10. Spectrul EPR al nitronil nitroxidului **54** înregistrat în diclorometan la 293 K.

O altă moleculă investigată a fost diradicalul nitronil nitroxid **55** (figura 11) care a fost sintetizat printr-o reacție de condensare între dialdehida **52** și 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutan **9**, urmată de o reacție de oxidare cu $NaIO_4$. Nitronil nitroxidul **55** a fost izolat în formă pură prin cromatografie pe coloană cu un randament global de 25%.

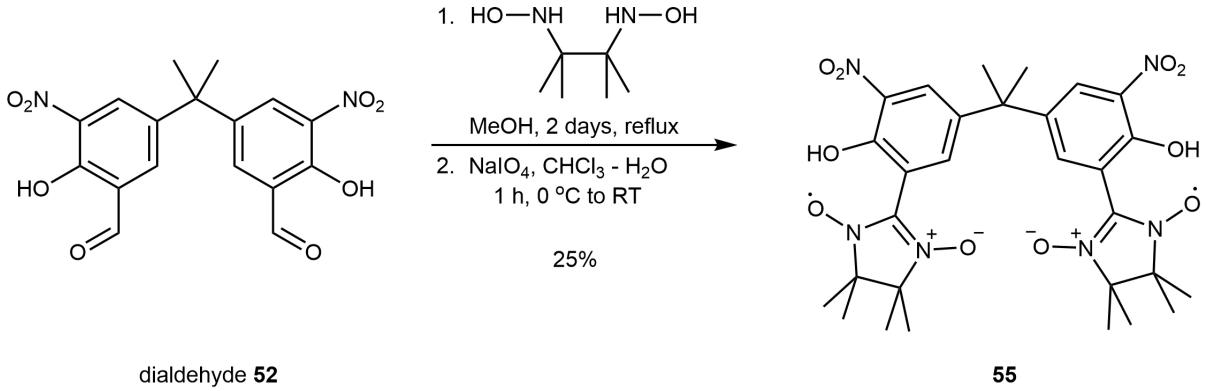


Figura 11. Schema de sinteză a nitronil nitroxidului **55**.

Spectrul EPR al nitronil nitroxidului **55** (figura 12) a fost înregistrat în solvenți diferiți. Spectrul prezintă mai mult de cinci linii, un efect atribuit interacțiunii spin-spin dintre cei doi electroni nepereche. Datorită faptului că structura diradicalului **55** este flexibilă, spectrul de rezonanță paramagnetică electronică înregistrează suma componentelor corespunzătoare diferitelor conformații care plasează cele două grupări paramagnetice la distanțe variabile. Prin urmare, spectrul experimental se modifică în funcție de temperatură și de solvent. Constantele cuplajului hiperfin care rezultă din interacțiunea electronului nepereche cu nucleele celor doi atomi de azot echivalenți, $a_{N1} = a_{N2}$, sunt 7.45 G în toluen, 7.64 G în diclorometan, și 8.20 G în apă, iar factorul *g* determinat are o valoare de 2.0049.

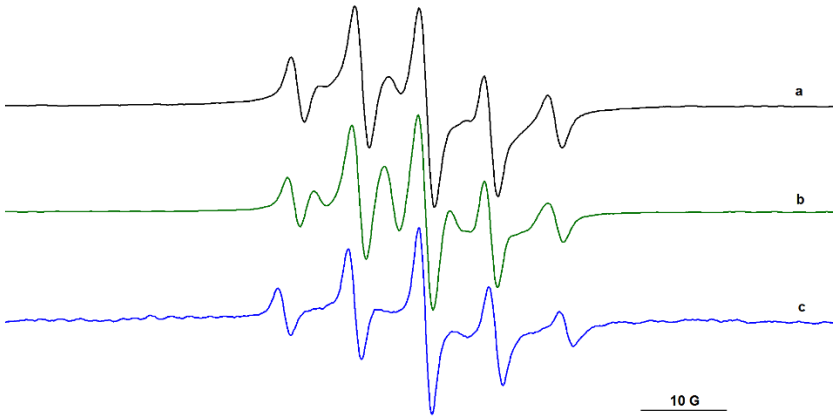


Figura 12. Spectrul EPR al nitronil nitroxidului **55** înregistrat în (a) toluen, (b) diclorometan și (c) apă la 295 K.

Capitolul V al tezei descrie cercetările privind investigarea complecșilor metalelor tranziționale obținuți cu ajutorul nitronil nitroxizilor **54** și **55**. Radicalul **54** derivat de la nitro-*o*-vanillină a fost reacționat cu hexafluoroacetilacetonați ai metalor tranziționale, $M(hfac)_2 \cdot 2H_2O$ (unde M^{II}: Mn, Co, Ni, Zn) și a condus la complecși mononucleari izostructurali (figura 13).

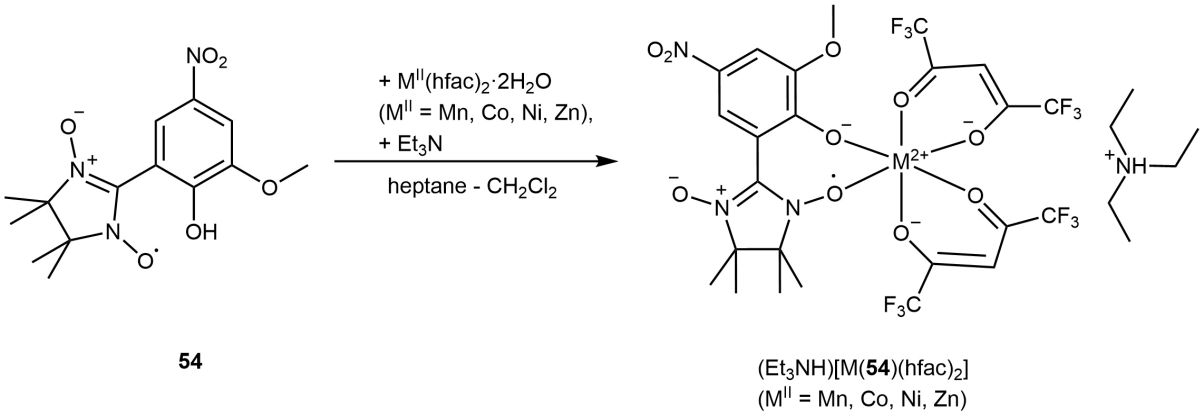


Figura 13. Diagrama de sinteză a $(Et_3NH)[M(\mathbf{54})(hfac)_2]$, unde M = Mn, Co, Ni, Zn.

Măsurătorile prin difracție de raze X pe monocristal ale compusului de nichel au evidențiat prezența unui anion complex $[Ni(\mathbf{54})(hfac)_2]^-$, în care ionul de nichel prezintă o geometrie octaedrică și stabilește o legătură directă cu gruparea radicalică, precum și un cation trietilamoniu (figura 14).

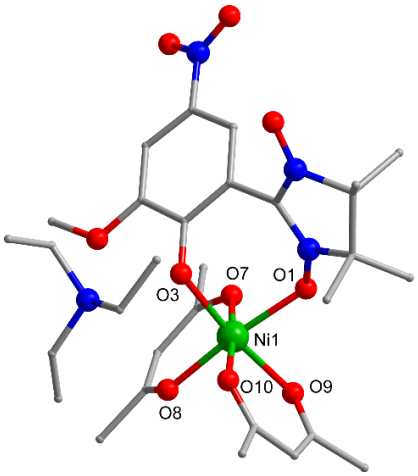


Figura 14. Structura de raze X a complexului mononuclear $(Et_3NH)[Ni(\mathbf{54})(hfac)_2]$, cu codul de culori al atomilor: nichel verde, carbon gri, oxigen roșu, azot albastru; atomii de hidrogen si fluor au fost omiși pentru claritate.

Proprietățile magnetice ale complexului mononuclear $(Et_3NH)[Ni(\mathbf{54})(hfac)_2]$ au fost de asemenea investigate și au evidențiat o interacțiune antiferomagnetică puternică între Ni^{II} și radicalul nitronil nitroxid, rezultând o stare de spin $S = 1/2$ sub 120 K (figura 15). Modelarea datelor cu un Hamiltonian de spin izotrop $H = -JS_{Ni}S_{Rad}$ a furnizat o constantă a interacțiunii de cuplaj $J = -351$ cm^{-1}, pentru care semnul și magnitudinea au fost confirmate prin calcule DFT. Starea de spin $S = 1/2$ a fost confirmată în continuare prin ivestigațiile EPR la 120 K cu un $g = 2.2751$ în solutie și $g = 2.2897$ pentru proba solidă. Spectrele EPR arată localizarea spinului electronic pe ionul de Ni^{II}, totuși, calculul DFT sugerează o anumită delocalizare și la nivelul fragmentului radicalic.

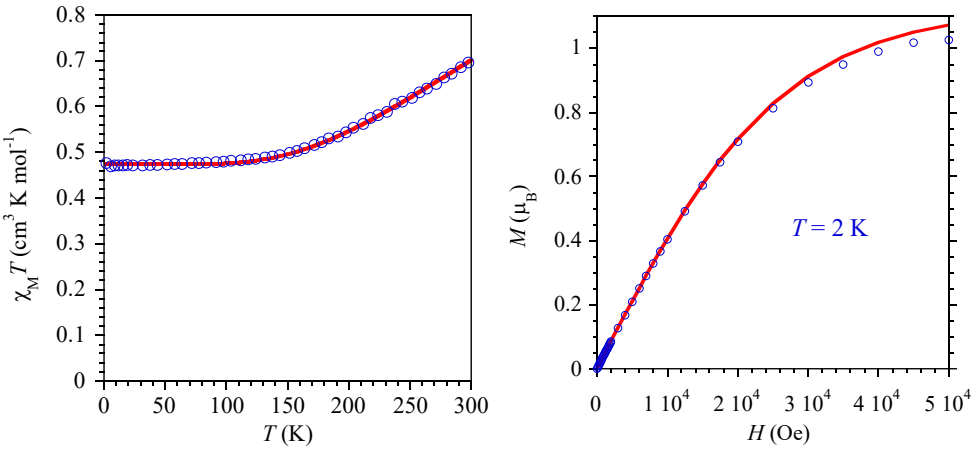


Figura 15. Graficul $\chi_M T$ vs T (stânga) și graficul magnetizare vs câmp aplicat (dreapta) pentru complexul $(Et_3NH)[Ni(\mathbf{54})(hfac)_2]$ cu datele experimentale reprezentate în (O) iar cele calculate reprezentate în (-).

În continuare, capitolul descrie reacțiile diradicalului nitronil nitroxid **55** cu hexafluroacetilacetonații metalor tranziționale, $M(hfac)_2 \cdot 2H_2O$ (unde M^{II}: Co, Ni) ceea ce a condus la complecși dinucleari (figura 16).

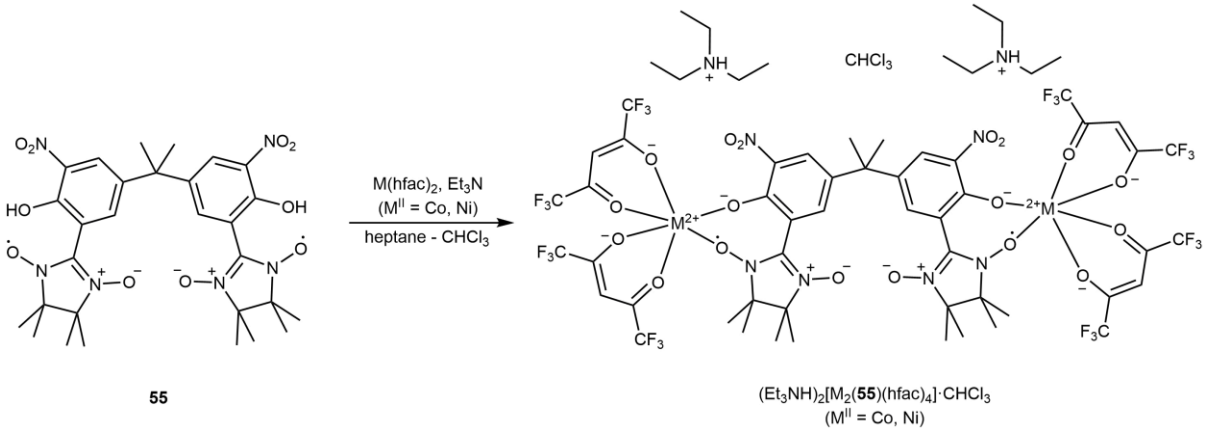


Figura 16. Diagrama de sinteză a $(Et_3NH)_2[M_2(\mathbf{55})(hfac)_4]\cdot CHCl_3$, unde M = Co, Ni.

Măsurătorile de difracție de raze X pe monocristal pentru complexul de nichel, $(Et_3NH)_2[Ni_2(\mathbf{55})(hfac)_4]\cdot CHCl_3$, au dezvăluit un compus dinuclear, cu ionii de nichel într-o geometrie octaedrică în cadrul unei specii anionice dinucleare $[Ni_2(\mathbf{55})(hfac)_4]^{2-}$, doi cationi de trietilamoniu Et_3NH^+ și o moleculă de cloroform (figura 17).

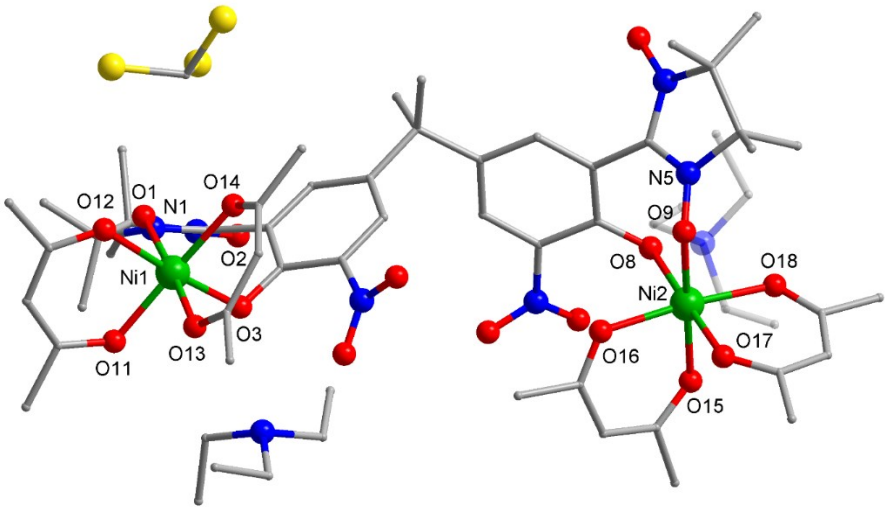


Figura 17. Structura de raze X a $(Et_3NH)_2[M_2(\mathbf{55})(hfac)_4]\cdot CHCl_3$, unde M = Co, Ni, cu codul de culori al atomilor: nichel verde, carbon gri, oxigen roșu, azot albastru; atomii de hidrogen si fluor au fost omiși pentru claritate.

Investigația criomagnetică a complexului $(Et_3NH)_2[Ni_2(\mathbf{55})(hfac)_4]\cdot CHCl_3$ a dezvăluit o puternică interacțiune antiferomagnetică între Ni^{II} și radicalul nitronil nitroxid (figura 18). Modelarea datelor, cu un Hamiltonian anisotropic $\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2 + \mu_B\overrightarrow{B}(g_1\hat{S}_1 + g_2\hat{S}_2) +$

$D_1(\hat{S}_{1,z}^2 - \frac{1}{3}S_1(S_1+1) + E_1(\hat{S}_{1,x}^2 - \hat{S}_{1,y}^2))$, a furnizat o constantă a interacțiunii de cuplaj J = -294.8 cm^{-1}, pentru care semnul și magnitudinea au fost confirmate prin calcule DFT. În plus, calculul DFT a arătat că densitatea de spin este localizată în principal pe ionul metalic de Ni^{II} și, într-o măsură mai mică, asupra grupării nitronil nitroxid.

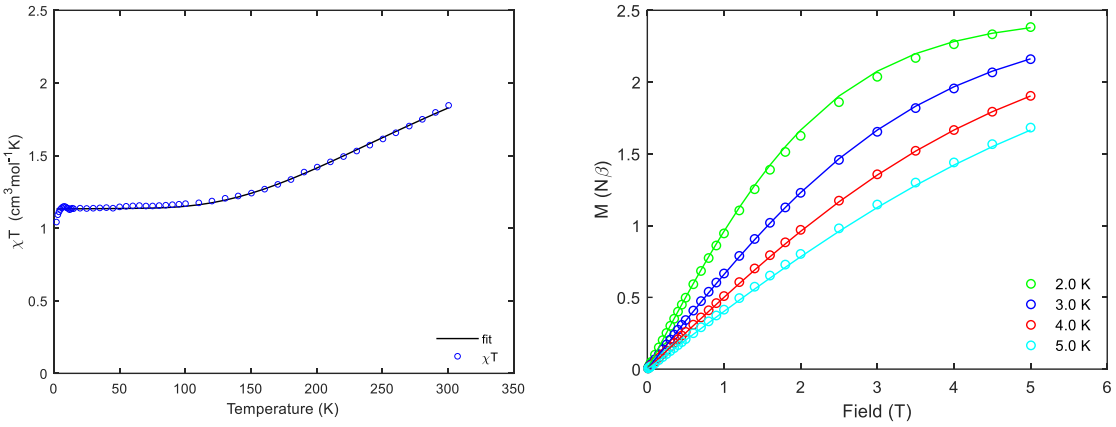


Figura 18. Graficul $\chi_M T$ vs T (stânga) și graficul magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat (dreapta) pentru $(Et_3NH)_2[Ni_2(\mathbf{55})(hfac)_4]\cdot CHCl_3$.

Capitolul VI detaliază cercetarea implicată în obținerea complecșilor heterodispin 2*p*-4*f* și heterotrispin 2*p*-3*d*-4*f*. Reacția radicalului nitronil nitroxid derivat de la nitro-*o*-vanilină **54** cu precurori hexafluoroacetilacetonat de Gd^{III}, Tb^{III}, și Dy^{III} a condus la formarea a trei noi complecși tetranucleari $(Et_3NH)[Ln_4(\mathbf{54\text{-}NN})(\mathbf{54\text{-}IN})(hfac)_6(CF_3COO)(\mu_3\text{-}OH)_4]$, unde Ln^{III}: Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III} (figura 19). Analiza de raze X a arătat faptul că toți complecșii sunt izostructurali, prezentând un cluster de tip heterocuban distorsionat $\{Ln_4(\mu_3\text{-}OH)_4\}$ în care doi ioni de lantanid sunt octacoordinați, având o geometrie de antiprismă pătrată, în timp ce ceilalți doi sunt nonacoordinați, având o geometrie de prismă trigonală sferică tricapată (figura 20). Doi radicali sunt distribuiți de o parte și de alta a complexului, însă datele privind structura cristalină au relevat că jumătate dintre aceștia sunt radicali nitronil nitroxid, iar cealaltă jumătate sunt radicali imino nitroxid, aceștia din urmă formându-se în timpul procesului de obținere a complexului metalic. De asemenea, în structură este prezent un anion trifluoroacetat, format în urma unei reacții de condensare retro-Claisen a unora dintre liganzii hexafluoroacetilacetonat.

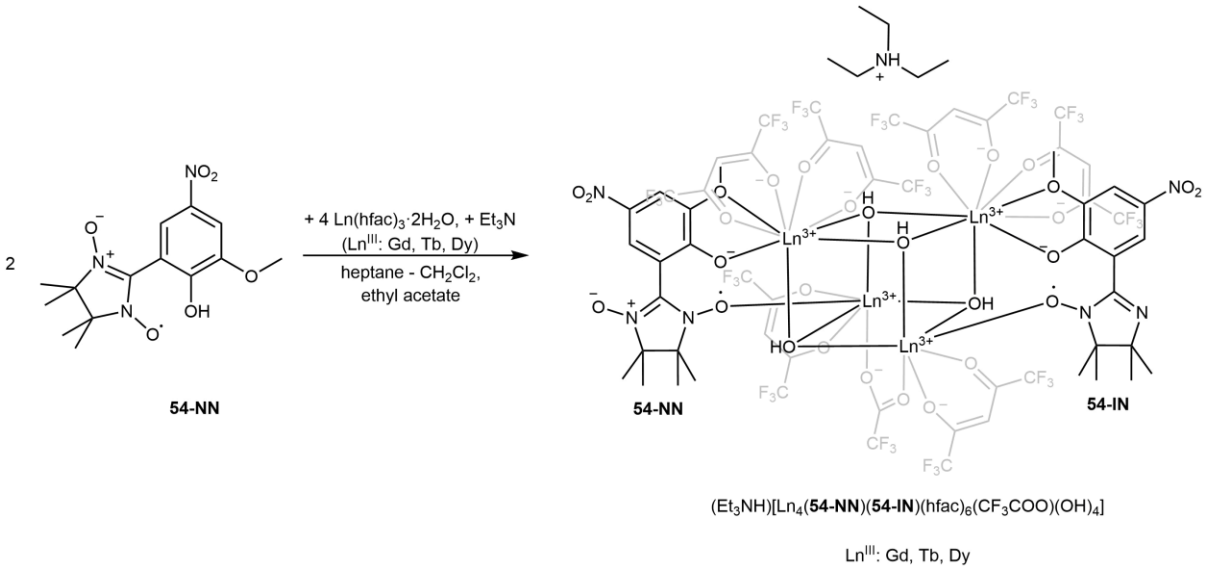


Figura 19. Diagrama de sinteză a $(Et_3NH)[Ln_4(\mathbf{54\text{-}NN})(\mathbf{54\text{-}IN})(hfac)_6(CF_3COO)(\mu_3\text{-}OH)_4]$, unde Ln^{III}: Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}.

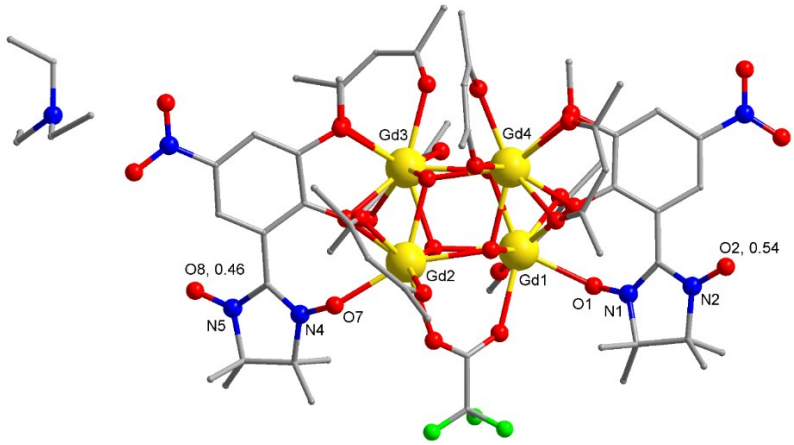


Figura 20. Structura cristalină de raze X a $(Et_3NH)[Gd_4(\mathbf{54\text{-}NN})(\mathbf{54\text{-}IN})(hfac)_6(CF_3COO)(\mu_3\text{-}OH)_4]$ cu codul de culori al atomilor: gadoliniu galben, carbon gri, oxigen roșu, azot albastru, fluor verde; atomii de hidrogen și parte din atomii de fluor au fost omiși pentru claritate.

Investigația magnetometrică SQUID a $(Et_3NH)[Ln_4(\mathbf{54\text{-}NN})(\mathbf{54\text{-}IN})(hfac)_6(CF_3COO)(\mu_3\text{-}OH)_4]$, unde Ln^{III}: Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}, sugerează un comportament antiferomagnetic al clusterilor de tip heterocuban, exemplificat în figura 21 pentru heterocubanul Gd^{III}.

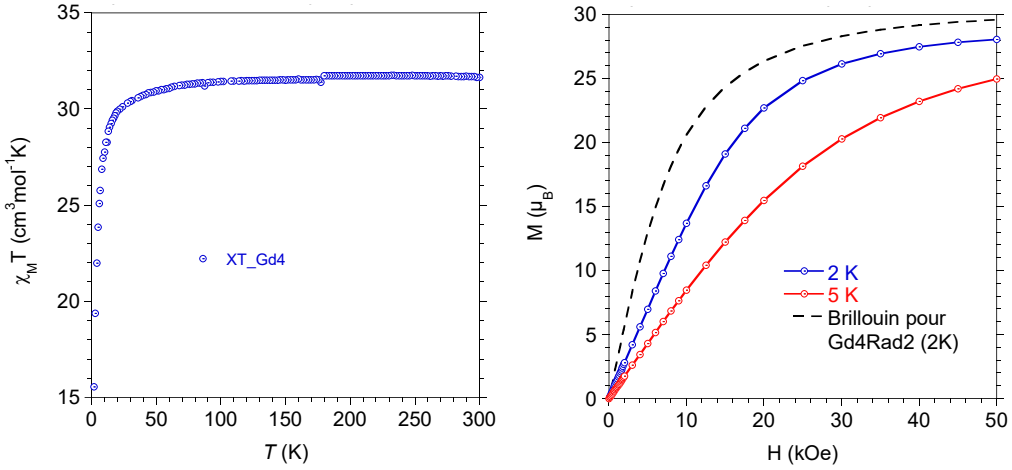


Figura 21. Produsul $\chi_M T$ versus temperatură (stânga) și magnetizare versus câmpul aplicat (dreapta) pentru complexul tetranuclear **Gd_4**.

Mai departe în acest capitol, a fost studiată complexarea radicalului nitronil nitroxid derivat din nitro-*o*-vanilină **54** față de un amestec ce conține hexafluroacetilacetonați de Ln^{III} (Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}) și de Ni^{II}, generând o nouă familie de complecși trinucleari hetero-tri-spin 2*p*-3*d*-4*f*, $[Ln_2Ni(\mathbf{54\text{-}IN})_2(hfac)_4(CF_3COO)_2]$ (figura 22).

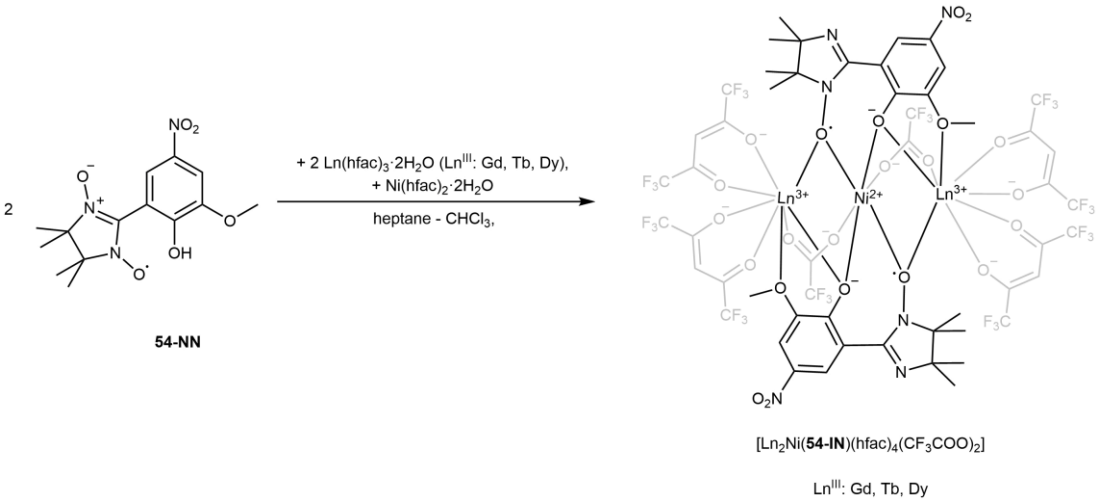


Figura 22. Diagrama de sinteză a $[Ln_2Ni(\mathbf{54\text{-}IN})_2(hfac)_4(CF_3COO)_2]$, unde Ln^{III}: Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}.

În structura cu raze X a monocristalului de $[Ln_2Ni(\mathbf{54\text{-}IN})_2(hfac)_4(CF_3COO)_2]$, unde Ln^{III}: Gd, Tb, Dy, ionul de nichel este hexacoordinat, prezentând o geometrie octaedrică, în timp ce ionii de lantanid sunt octacoordinați, prezentând o geometrie de dodecaedru triangular (figura 23). O situație similară privind reducerea radicalilor nitronil nitroxid la radicali imino nitroxid a fost observată și în cazul acestor complecși. De asemenea, o parte din liganzii hexafluoroacetilacetonat au participat la o reacție de retro-condensare Claisen, formând doi anioni trifluoroacetat. Cristale bine definite ale compușilor trinucleari se degradează după

izolarea din lichidul mamă, devenind opace, proces în care volumul golurilor moleculare din cristalele de bună calitate a scăzut până la un volum mai mic al golurilor moleculare, identificat în cristalele opace.

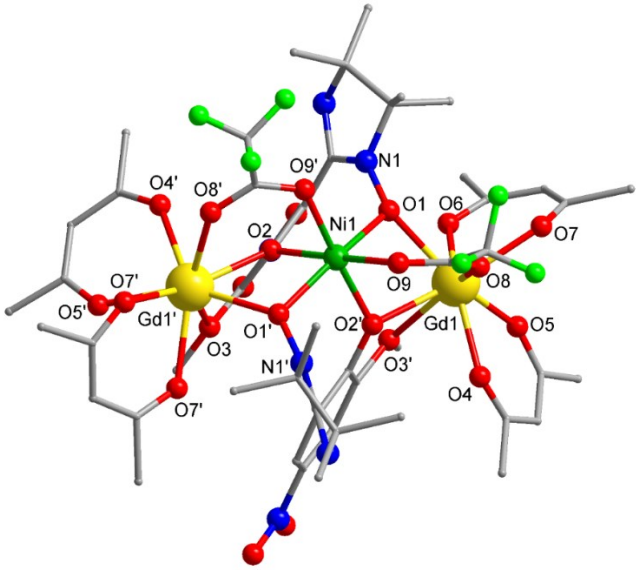


Figura 23. Structura de raze X a $[Gd_2Ni(\mathbf{54\text{-}IN})_2(hfac)_4(CF_3COO)_2]$ (**Gd_2Ni**) cu codul de culori al atomilor: gadoliniu galben, nichel verde inchis, carbon gri, oxigen roșu, azot albastru, fluor verde deschis; atomii de hidrogen si parte din atomii de fluor au fost omiși pentru claritate. Operația de simetrie pentru Gd1' este 1-x, y, 1.5-z.

Investigația prin magnetometrie SQUID a complecșilor de $[Ln_2Ni(\mathbf{54\text{-}IN})_2(hfac)_4(CF_3COO)_2]$, unde Ln^{III}: Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}, indică interacțiuni feromagnetice dominante (figura 24).

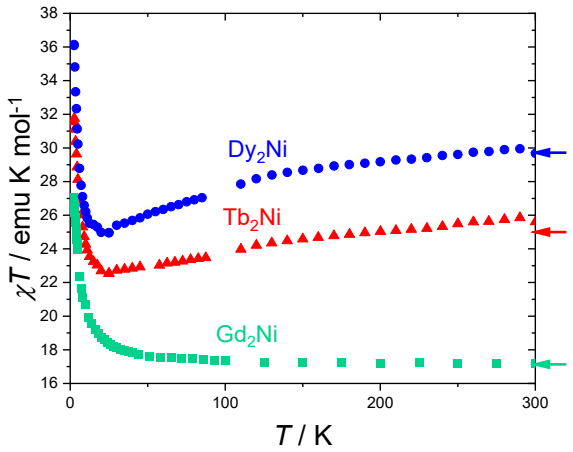


Figura 24. Graficele produsului $\chi_M T$ versus temperatură pentru **Gd_2Ni** (verde), **Tb_2Ni** (roșu), și **Dy_2Ni** (albastru) înregistrate sub un câmp aplicat de 0.1 T, cu săgețile indicând constanta Curie pentru spini independenți magnetic.

Capitolul VII descrie comportamentul de qubit al celor doi complecși mononucleari (Et_3NH)[Zn(**54**)$(hfac)_2$] și (Et_3NH)[Ni(**54**)$(hfac)_2$] cu o stare fundamentală $S = 1/2$, așa cum a fost investigată prin rezonanță paramagnetică electronică în impulsuri (EPR).

Timpul de relaxare spin-rețea T_1 pentru complexul metalic de zinc este destul de lung, cu o valoare de 4.1 ms la 5.2 K, care scade până la o valoare de 197 μs la 100 K, în timp ce constanta de timp a memoriei de fază T_m este aproape independentă de variația temperaturii, având o valoare de aproximativ 1.50 μs sub 80 K, și o valoare apropiată de 1 μs la 100 K, cu cel mai lung timp de memorie afișând o valoare de 1.78 μs la 5 K (figura 25, a).

În cazul complexului metalic de nichel, T_1 este mai scurt, cu o valoare de 0.5 ms la 5.5 K, care scade până la o valoare de 0.9 μs la 100 K, în timp ce constanta de timp a memoriei de fază T_m este independentă de variația temperaturii doar sub 30 K, cu o valoare de aproximativ 3 μs, și o valoare de 0.12 μs la 100 K și cel mai lung timp de memorie cu o valoare de 3.7 μs la 5 K (figura 25, b). În ansamblu, datele sugerează că interacțiunile hiperfine cu nucleele liganzilor joacă un rol semnificativ în relaxarea spinului.[26]

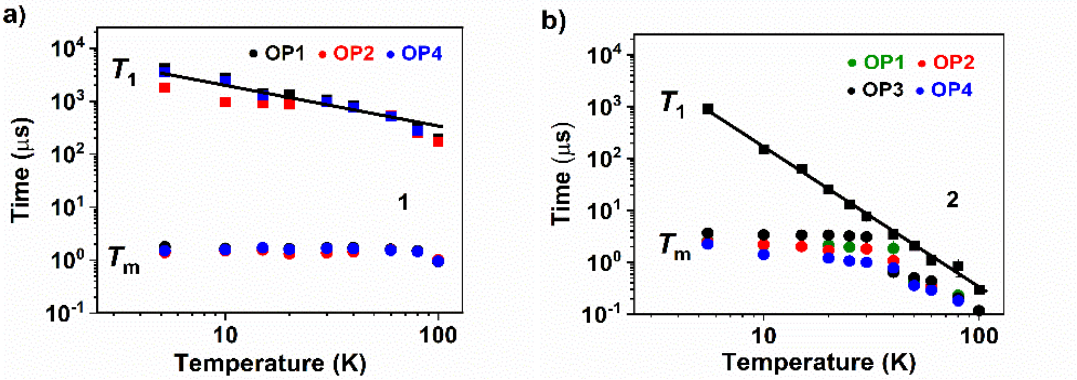


Figura 25. Timpul de relaxare spin-rețea T_1 și constanta de timp a memoriei de fază T_m versus temperatură pentru complecși metalici (Et_3NH)[Zn(**54**)$(hfac)_2$] (a) și (Et_3NH)[Ni(**54**)$(hfac)_2$] (b). Linia neagră reprezintă o modelare a tuturor datelor T_1 cu $T_1 = (aT + bT^n)^{-1}$.

Experimentele de nutație tranzitorie au evidențiat oscilații Rabi coerente, ceea ce a permis determinarea timpului de operare al qubitului de 71 ns pentru compusul de zinc și 72 ns pentru compusul de nichel la o atenuare de 16 dB, și 12 ns la o atenuare de 1 dB (figura 26). Această scădere sugerează că durata de funcționare este redusă semnificativ în cazul impulsurilor de putere mai mare. Indicatorul de performanță Q_M, egal cu $2T_m\Omega_R$, care evaluează performanța qubitului, a fost calculat a fi 134 pentru complexul de zinc și 271 pentru complexul de nichel.

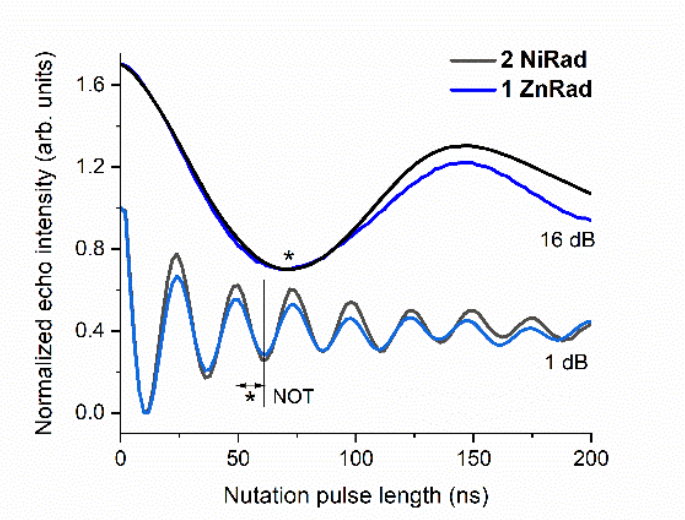


Figura 26. Oscilații Rabi înregistrate pentru $(Et_3NH)[Zn(\mathbf{54})(hfac)_2]$ (albastru) și $(Et_3NH)[Ni(\mathbf{54})(hfac)_2]$ (negru), achiziționate la o atenuare în microunde de 16 dB (sus) și 1 dB (jos) la 10 K, evidențiind timpii operațiilor logice "poartă-NOT" pe un singur qubit (*).

În cadrul cercetării aferente prezentei teze, procedurile de sinteză au fost revizuite și îmbunătățite, fiind totodată sintetizați noi precursori și radicali nitronil nitroxid. Liganzii obținuți au generat noi complecși metalici heterospin cu proprietăți magnetice interesante, iar doi dintre compuși au prezentat proprietăți promițătoare de qubit.

Datele vaste rezultate din cercetare au fost organizate în opt anexe, care conțin detalii cuprinzătoare privind procedurile de sinteză, analiza elementală, spectrele în infraroșu și UV-VIS, analiza prin rezonanță magnetică nucleară și spectrometrie de masă, precum și datele cristalografice și difractogramele de raze X pe pulbere.

În cadrul contribuțiilor originale ale acestei teze de doctorat, au fost sintetizate și caracterizate 5 molecule organice noi și 14 compuși de coordinare noi, iar 3 proceduri de sinteză au fost reevaluate. Doi dintre compuși au stimulat continuarea cercetărilor privind proprietățile lor de tip qubit. O parte din rezultatele acestei cercetări a fost diseminată prin intermediul a patru articole științifice:

1. Synthesis, crystal structure, magnetic, spectroscopic, and theoretical investigations of two new nitronyl-nitroxide complexes, **Cristian Andrei Spinu**, Céline Pichon, Gabriela Ionita, Teodora Mocanu, Sergiu Calancea, Mihai Raduca, Jean-Pascal Sutter, Mihaela Hillebrand, Marius Andruh, *Journal of Coordination Chemistry*, **2021**, *74*, 279-293. https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1871900

IF = 1.869

2. Two new 2p–3d metal complexes with a nitronyl-nitroxide ligand derived from *o*-vanillin: synthesis, crystals structures and magnetic properties, **Cristian Andrei Spinu**, Daniel O. T. A. Martins, Teodora Mocanu, Mihaela Hillebrand, Jean-Pascal Sutter, Floriana Tuna, Marius Andruh, *Magnetochemistry*, **2024**, *10*, 86.
https://doi.org/10.3390/magnetochemistry10110086

IF = 2.5

3. Design of a new nitronyl-nitroxide biradical and its complexes: synthesis, crystal structures and magnetic properties, **Cristian Andrei Spinu**, Ghenadie Novitchi, Mihaela Hillebrand, Teodora Mocanu, Gabriela Ionita, Anamaria Hanganu, Victorita Tecuceanu, Marius Andruh, *CrystEngComm*, **2025**, *27*, 6462-6472.
https://doi.org/10.1039/D5CE00795J

IF = 2.6

4. Investigation of hyperfine interactions in molecular spin qubits constructed from a nitronyl-nitroxide ligand and transition metal ions, Daniel O. T. A. Martins, **Cristian Andrei Spinu**, Alena Sheveleva, Mihaela Hillebrand, Floriana Tuna, Marius Andruh, *Inorganic Chemistry*, **2026**, *65*, 6544-6553.
https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c05585

IF = 4.7

Bibliografie

[1] R. G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1321-1338.

[2] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 13-19.

[3] R. G. Hicks, Stable Radicals, John Wiley & Sons Ltd, **2010**.

[4] J. H. Osiecki, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1078-1079.

[5] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7049-7059.

[6] B. M. Dooley, S. E. Bowles, T. Storr, N. L. Frank, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4781-4783.

[7] S. Suzuki, F. Nakamura, T. Naota, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 591-596.

[8] M. Lamchen, T. W. Mittag, *J. Chem. Soc. C* **1966**, *0*, 2300-2303.

[9] S. Shimono, R. Tamura, N. Ikuma, T. Takimoto, N. Kawame, O. Tamada, N. Sakai, H. Matsuura, J. Yamauchi, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 475-481.

[10] J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1987-1988.

[11] W. E. Smith, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3972-3973.

[12] Y. Ogata, A. Kawasaki, F. Sugiura, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5001-5010.

[13] P. Atkins, J. d. Paula, J. Keeler, Physical Chemistry, 11th Edition, Oxford University Press **2018**.

[14] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, **2009**.

[15] O. Khan, Molecular Magnetism, VCH Publishers Inc, **1993**.

[16] J. R. Gispert, Coordination Chemistry, Wiley-VCH, **2008**.

[17] R. L. Carlin, Magnetochemistry, Springer-Verlag, **1986**.

[18] S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Urland, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 497-511.

[19] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141-143.

[20] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057201.

[21] E. M. Pineda, D. O. T. A. Martin, F. Tuna, *Electron Paramag. Reson.* **2021**, *27*, 146-187.

[22] A. Schweiger, G. Jeschke, Principles of Pulse Electron Paramagnetic resonance, Oxford University Press, **2001**.

[23] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057201.

[24] S. Shimono, R. Tamura, N. Ikuma, T. Takimoto, N. Kawame, O. Tamada, N. Sakai, H. Matsuura, J. Yamauchi, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 475-481.

[25] V. Ovcharenko, O. Kuznetsova, E. Fursova, G. Letyagin, G. Romanenko, A. Bogomyakov, E. Zueva, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14567-14576.

[26] L. Nodaraki, A. M. Ariciu, D. N. Huh, J. Liu, D. Martins, F. Ortu, R. E. P. Winpenny, N. F. Chilton, E. J. L. McInnes, D. P. Mills, W. J. Evans, F. Tuna, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 15000-15009.