

## Научна сесия на Химическия факултет, посветена на 120-годишнината на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“

Д. Л. Цалев

Катедра „Аналитична химия“, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, бул. „Дж. Баучър“ 1; София 1164  
Факс: (02) 9625438, ел. поща: tsalev@chem.uni-sofia.bg

Постъпила на 19.12.2008 г.



Проф. дн Тони Спасов  
Декан на Химическия  
факултет

Научната сесия беше проведена на 23 октомври 2008 г. в препълнената 130-та аудитория на Химическия факултет в присъствието на много преподаватели, студенти, докторанти, гости от други университети, факултети, институти на Българската академия на науките, ветерани на химията в България и гости. Идеята на организаторите беше да се представи „средното“ поколение от преподаватели и учени в Химическия

факултет с 12 избрани презентации по 30 мин. Конференцията беше открита с уводно слово от декана на Химическия факултет проф. дн Тони Спасов.

В доклада на проф. дн Димо Платиканов „Науката в Химически факултет преди и сега“ беше представена забележителната 120-годишна история на преподаването и научните изследвания по химия в Софийския университет (докладът е публикуван отделно).

Докладът на доц. д-р Мария Миланова от катедра „Неорганична химия“ (nhmm@wmail.chem.uni-sofia.bg) „Комплексни съединения на редки и редкоземни елементи като предшественици и компоненти на съвременни материали“ представи кратък преглед на работата на групата по редки и редкоземни елементи към катедрата през последните 12 години. Откриха се два основни взаимно свързани проблема: (1) химия на процесите, протичащи при приложение на метода на полимеризирания комплекс (МПК), използван активно от групата за получаване на многокомпонентни оксиди, съдържащи редкоземни елементи и (2) оптични кислородни сензори (вж. още обзор [1]).

Предложеният от авторите подход – изолиране на комплексите, формирани при приложението на метода и тяхното изследване – е позволил да достигнат до сравнително детайлни и в голяма степен еднозначни резултати за състава, структурата и термохимичното поведение



Проф. дн Димо Платиканов

на този специфичен тип хелатни цитрати и тартарати, формирани в етиленгликолова среда. Еднозначно е доказано образуване на би- и триметални комплекси, имащи решаваща роля за получаването на стехиометрични, фазово-хомогенни кристални крайни продукти при „меки“ условия. Показани са факторите, определящи депротониране на алкохолната група на лигандите при необичайно ниска стойност на рН. Получените данни дават възможност за прогнозиране и управление на протичащите при МПК процеси. На тяхна основа е предложен и успешно приложен оригинален метод за спрей-пиролизно нанасяне на тънки филми при използване на етиленгликолови разтвори на комплексите.

В направлението „Оптични кислородни сензори“ [1] авторите насочват усилията си както към синтеза на перспективни (поради техните флуоресцентни свойства) смесено-лигандни комплекси на Eu(III) и Tb(III), така и към усъвършенстването на познати и създаването на нови имобилизационни матрици. Съобщената подобрена процедура за вграждане на активния комплекс на Ru(II) в зол-гелно получена матрица от силициев диоксид осигурява до 10-кратно повишение на чувствителността на филма. Получените филми са използвани успешно за определяне на кислород в газови смеси, природни води и бира. Разработва се нов тип хибридна матрица, притежаваща както органична функционалност на основа на реакцията на Pechini, така и неорганична на основа на силициев диоксид. Очакваното повишаване на ковалентността на свързване на хромофора ще намали неговото „изтичане“, разширявайки областите на приложение на сензора и удължавайки експлоатационния му живот.

Доц. д-р Ирина Караджова от катедра „Аналитична химия“ (ahikr@chem.uni-sofia.bg) представи модерното

и перспективно направление „Специационен анализ – варианти, възможности, постижения“. Определянето на тоталното съдържание на микроелементите е необходима, но не достатъчна характеристика за оценка на въздействието и поведението им в околната среда, както и на тяхната токсичност/усвояемост в храни и напитки. Специационния анализ като метод на количествения анализ изисква определянето на конкретна химична форма на елемента в представената за анализ проба [2]. В редица случаи когато не е възможно да се идентифицира химичната форма се определя съдържанието на микроелемента в конкретна фракция на пробата. Етапите на аналитичната процедура включват: количествена екстракция на химичните форми на даден елемент, хроматографското им разделяне и следваща детекция с инструментален метод. Вариант на специационен анализ е приложението на подходящ инструментален метод за селективно определяне на химични форми – широко използвани методи в този аспект са хидридно генериране [3] и волтамперометрията. Предложена е аналитична схема за определяне на форми на As (As(III), As(V), монометиларсонат MMA и диметиларсинат, DMA) в морски организми [5–7], води [7] и вина [8]. Селективното определяне се постига чрез подходящо вариране на киселинността на средата и концентрацията на редуктора  $\text{NaBH}_4$ . По предложената схема са анализирани над 25 проби от българското черноморско крайбрежие, получените резултати показват повишени концентрации на арсен само около големите пристанища Варна и Бургас и залива Вромос. Схемата е приложена и за анализ на вина [8], при което се доказва, че As(III) е формата, под която присъства арсенът във вина [8]. Този резултат е потвърден и след разработването и прилагането на комбиниран метод, включващ йонно хроматографско разделяне на формите на арсен и атомно-флуоресцентна детекция след хидридно генериране [8]. Анализирани са повече от 30 вида български вина: във всички анализирани проби арсенът е под форма на As(III), а съдържанията му варират в интервала 5–38  $\text{mg L}^{-1}$  [8] при допустима норма от 200  $\text{mg L}^{-1}$ . Хроматографското разделяне на химични форми може успешно да бъде заменено със селективна сорбция, при което се постигат едновременно две цели: предварително концентриране и селективно определяне. Този вариант е приложен при определяне на форми на живак (неорганичен, Hg(II) и органичен,  $\text{CH}_3\text{Hg(I)}$ ) в морски води [9]. Като сорбент е използван йонно отпечатан полимер с висока селективност по отношение на Hg(II) [9]. Аналитичната процедура включва определянето на неорганичен Hg(II) като първа стъпка и определянето на тотален живак (Hg(II) +  $\text{CH}_3\text{Hg(I)}$ ) като втора стъпка. Съдържанието на  $\text{CH}_3\text{Hg(I)}$  се определя по разликата от измерванията в тези два етапа [9]. Определянето на йонни, силно токсични форми на елементите: кадмий, мед, никел и олово в морски води е трудна аналитична задача. Използвани са два биоаналогови сензори: течна проникваща мембрана (PLM), през чийто пори могат да преминават само свободни

йонни форми на елементите и дифузионни градиенти в тънки филми (DGT), при които разделянето е на базата на коефициенти на дифузия [11]. Измерванията са проведени *in situ* по южното черноморие и е показано, че повече от 95% от медта и 90% от оловото са свързани в стабилни комплекси с органичната морска материя, а 70% от кадмия е в свободна йонна форма [11]. Селективното хидридно генериране е приложено при определяне на токсикологично-значимата фракция на арсен [As(III) + As(V) + MMA + DMA] в морски организми [5–7]. Количественото извличане се постига чрез микровълнова екстракция с тетраметиламониев хидроксид (ТМАН) с относително ниска концентрация 1 mL на 1 mg проба) или в смес метанол:вода 80:20 (v/v) [5–7]. Дефинирани са оптималните параметри (киселинност на средата и концентрация на  $\text{NaBH}_4$ ) за определянето на формите на арсен. Наблюдаваните матрични пречения изискват метод на стандартната добавка за калибриране. Методът на студените пари е приложен при определяне на Hg(II) и  $\text{CH}_3\text{Hg(I)}$  в риба [10]. Количествена екстракция, без да се допуска трансформация между формите на живака, се постига с използване на ТМАН в микровълнова пещ при 50°C. За селективното определяне на Hg(II) се препоръчва редуктор  $\text{SnCl}_2$ , хидридна система от непрекъснат тип и детектиране на студените пари в кварцова кювета чрез атомноабсорбционна спектроскопия. Сумата от Hg(II) +  $\text{CH}_3\text{Hg(I)}$  се определя с редуктор  $\text{NaBH}_4$  в хидридна система от непрекъснат тип и ICP-AES детекция [10]. Предложените варианти за специационен анализ са базирани на прости и бързи аналитични процедури и са подходящи за приложение в аналитичната практика [4–12].

В доклада на доц. д-р Галина Генчева от катедра „Аналитична химия“ (ggencheva@chem.uni-sofia.bg) „Комплекси на преходни метали с N-лиганди“ бяха представени научни изследвания в областта на получаване, структура и свойства на нови метални комплекси, направление, основано в катедрата от акад. П. Р. Бончев още през 60-те години на миналия век. Днес основна задача на групата по координационна химия е насочен синтез на нови платинови и комплекси на други преходни метали (Ru, Au, Pd) с цитотоксични свойства. Бяха представени резултати върху структурата и цитотоксичните отношения на три групи нови комплексни съединения с аминни, третични аминни и полиаминни лиганди. Новополучените комплекси на Pt(IV), Pt(III), Pd(III), Au(III), Au(II) са със структури, отклоняващи се от тези на класическите цитостатици, но съобразени с изискванията за преодоляване на страничните токсични свойства и природната, и придобита резистентност на туморните клетъчни видове, характерни и дори и за най-добрия известен досега цитостатик – Cisplatin. При „програмиране“ на структурите на комплексите като потенциални цитостатици са използвани различни подходи, като промяна на степента на окисление, а оттам и на координационната геометрия на платината в комплексите [13–15]; замяна на платината с други метали с близки свойства – предпоставка за нови

механизми на цитотоксично действие [15–21]; използване на различни лиганди, осигуряващи ефективен пренос до туморната тъкан – като хематопорфирин IX [13–18] или лиганди, осигуряващи контрол върху образуването на Н-връзки при формиране на комплексите с биомолекулите във физиологична среда – като третичните аминни лиганди – 2,2'-дипиридилкетон и 2,2'-дипиридиламин [21]. Изучени са структурите в твърда фаза и поведението в разтвор на серия комплекси на платината във високи степени на окисление, като комплексите на Pt(IV) с 2,2'-дипиридилкетон [21] и 1,3,5-триамино-1,3,5-тридеоксис-*cis*-инозитол [14] и на Pt(III) с хематопорфирин IX [13,15], комплексите на златото – Au(III) с 2,2'-дипиридиламин и на Au(II) с хематопорфирин IX [16,17], на Pd(III) хематопорфирин IX [15,18] и на серия комплекси на рутений – Ru(IV) и Ru(III) с 3-амино-2-хлорпиридин. Данни за структурата на комплексите са получени с помощта на метода на рентгеновата дифракция (за монокристални образци – Росица Петрова, Борис Шивачев от Института по минералогия и кристалография, БАН) и различни спектроскопски методи за структурен анализ в твърда фаза и разтвор (ЕПР – Георги Гочев, ХФ-СУ; ЯМР, ИЧ и електронно-абсорбционна спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия – Георги Тюлиев от Институт по катализ, БАН; магнетохимични измервания – Васил Скумриев от Instituticy Catalana de Recerca i Estudis Avancats (ICREA) и Universitat Autnoma de Barcelona и др.). Предвид кинетиката на лиганден обмен във физиологична среда и термодинамичната стабилност на образуваните върху ДНК присъединителни продукти, важен етап от изследването е получаването на стабилни комплекси в междинни степени на окисление на платината – Pt(III) и др. метали, като Pd(III) и Au(II) [13,15–18]. Първоначалната оценка на цитотоксичните свойства на комплексите е направена с МТТ тест (Георги Момеков, Маргарита Караиванова от Факултет по фармация, Медицински университет, София). Комплексите, показали висока *in vitro* цитотоксична активност [13–17], съизмерима и в някои случаи по-висока от тази на Cisplatin, са подложени на задълбочени биологични изследвания относно тяхната фармакокинетика и динамика: оценка на проаптогичната им способност, оценка на ефективното натрупване в туморната тъкан и степента на платиниране, както и на токсичността при бъбречни клетки. Едно от направленията, развивани активно през последните години е търсенето на потенциални противотуморни препарати сред комплексите на рутений [19,20]. Установената марка и невисока цитотоксичност на комплексите на Ru(IV) и Ru(III) с 3-амино-2-хлорпиридин и особено наличието на колатерална чувствителност при резистентните към Cisplatin клетки HL-60/CDDP е предпоставка за тяхното по-задълбочено проучване като евентуални лидерни структури за разработване на антинеопластични рутениеви координационни съединения, способни да преодоляват механизмите резистентност при платина-базирана химиотерапия.

Проф. дн Тони Спасов от катедра „Приложна неорганична химия“ (tspassov@chem.uni-sofia.bg) изнесе доклад „Съхранение на водород, екологичен и високоефективен енергиен източник. Водородно съхранение в метални хидриди“. През последните няколко години основните усилия на научния колектив са концентрирани върху изследване на метални сплави и композити подходящи за водородно съхранение. Специално внимание е отделено на сплавите и композитите на магнезиева основа, материали с обещаващи водород-сорбционни характеристики. Приложени са различни синтетични подходи, като механично смилане и сплавяне, реактивно механично смилане, бърза закалка от стопилка и контролирана кристализация на аморфни прекурсори, с цел получаване на аморфни и нанокристални материали. Хидрогенирането и дехидрогенирането е извършено както във водородна газова фаза, така и по електрохимичен път.

Изучени са голям брой важни свойства, като напр. капацитет на водородно съхранение, изотерми „налягане-състав“, кинетика на водородна абсорбция и десорбция и стабилност при многократно заряд/разрядно циклиране. Изследвана е връзката между микроструктурата и свойствата на материалите на магнезиева основа. Установени са подобрени сорбционни свойства на неподредените и наноструктурирани магнезиеви сплави и композити. Анализирани са също ефектът на размера на частиците и на кристалитите върху кинетиката на хидрогениране. Получените резултати са добра основа за нови изследвания, целящи разработването на метални сплави и композити с подходяща термодинамика и кинетика на водородно съхранение.

Докладът на проф. дн Николай Денков от лаборатория „Инженерна химична физика“ (nd@lcpce.uni-sofia.bg) на тема „Реология на пени и концентрирани емулсии“ беше представен от името на колектив от лабораторията (Н. Д. Денков, С. Чолакова и К. Големанов) и А. Липс от Научноизследователски център на Юниливър, Тръмбъл, Кънектикът, САЩ). Пените и концентрираните емулсии се срещат като различни крайни продукти (например козметични кремове, хранителни емулсии, шампоани от типа „2 в 1“) в бита, а също така намират широко приложение в индустрията като прекурсори за получаване на твърдофазни пени (полимерни, метални и керамични), като междинни форми в химическите производства (при получаване на дисперсии, в нефтодобива и нефтопреработката, и много други). За повечето приложения на пените и концентрираните емулсии е от решаващо значение те да имат подходящи реологични свойства, които определят как се деформира и тече съответната система при прилагане на сили (гравитационни, хидродинамично налягане и др.).

През последните няколко години е проведена серия от експериментални и теоретични изследвания, насочени към изясняването на основните фактори, които определят реологичните свойства на тези интересни системи [22–27]. Специално внимание е посветено на изясняване

на механизмите на вискозно триене в тънките пенни и емулсионни филми, образувани между мехурчетата/капките в движещи се пени и емулсии [23,24]; на ролята на повърхностно-активните вещества (ПАВ) за реологичните свойства [22,24,25]; а също и на връзката на тези свойства с условията за разбиване на мехурчетата и капките в хода на пенообразуването или емулгирането [27]. Едно от интересните заключения е, че някои ПАВ като натриевите додеканоати и тетрадеканоати (т.е. лаурати и миристи) водят до много по-изразено вискозно триене в пени, стабилизирани с тези вещества, в сравнение с пените, стабилизирани с типични синтетични ПАВ като натриевият додецил сулфат [26]. Този ефект е обяснен с помощта на нов детайлен теоретичен модел на процеса на вискозно триене, който позволява да се дефинират и най-важните характеристики, определящи ефекта на ПАВ при тези процеси. На тази база са предложени някои нови смеси от ПАВ [26], които комбинират свойствата на синтетичните ПАВ (висока разтворимост) с тези на алканоатите (висок повърхностен модул), които понастоящем използват за системно изследване на други динамични процеси в пени като разкъсване на мехурчета, Оствалдово зреене, изтичане на вода от пени и др. [26,27].

Гл. ас. д-р Росица Д. Николова от катедра „Органична химия“ (mikolova@chem.uni-sofia.bg) представи изследвания на тема „Синтез и химични трансформации на фосфорсъдържащи кумаринови производни“. През последните години се наблюдава засилен интерес към синтез, структурни и химични изследвания на органофосфорни съединения, поради тяхното приложение в органичния синтез, в медицината и в други съвременни технологии. Интересът към този клас органични съединения в синтетичен аспект се дължи на възможността им да бъдат използвани като акцептори в реакции с нуклеофилни реагенти, да участват като диенофили в реакции на Дийлс-Алдер и 1,3-диполярно циклоприсъединяване и др. Съчетаването на кумаринова структура и на фосфонова функция предполага биологична активност, която би могла да се дължи на всяка една от групите или на взаимното им влияние. Уместно е да се очаква, че тези съединения ще бъдат подходящи като лиганди в комплекси с различни метални йони. Получените комплекси ще бъдат изследвани за биологична активност. Още един аспект, който представлява интерес, са евентуалните специфични фотохимични свойства, характерни за кумариновите производни. В доклада бяха представени основните методи за получаване на фосфорсъдържащи кумаринови производни главно чрез два подхода: (1) създаване на кумаринова структура в условията на реакцията на Кньовенагел при взаимодействие на различни салицилови алдехиди с СН-кисели компоненти, съдържащи фосфонова група [27] и (2) внедряване на фосфонова функция към вече изградена кумаринова система с помощта на реакцията на Арбузов [28]. Разгледано е поведението на новополучените вещества спрямо различни нуклеофилни реагенти (органометални съединения, триалкил-

фосфити [29], тандемни реакции на хидрогениране/ацилиране [30], хидрогениране/фосфорилиране и др.) и в реакции на циклоприсъединяване [31]. Получени и охарактеризирани спектрално са Pt(II) комплекси [32] на някои от новополучените фосфорсъдържащи кумаринови производни.

Доц. дн Георги Вайсилов от лаборатория „Органичен катализ и хроматография“ към катедра „Органична химия“ (gmv@chem.uni-sofia.bg) изнесе доклад на тема „Изчислително моделиране в катализа и биокатализа“. Докладът включва различни групи от изследователски проблеми, които са обект на теоретично моделиране, провеждано в групата: (1) метални кълъстери в газова фаза и в зеолит – изследване на влиянието на различни примесни атоми върху структурата и свойствата им [34,35]; (2) биокатализ и по-специално изследване механизма на реакциите на амонолиза на естери и миграция на ацилна група [36]; (3) моделиране на относителна стабилност на продукти и структура на реакционни интермедиати в хода на органични реакции и на влиянието на Люисови киселини, присъстващи в системата; (4) структура на различни типове активни центрове в зеолити и тяхното взаимодействие с адсорбати или реагенти [37–39]. Изследванията са проведени с методите на изчислителната химия, предимно с теорията на функционала на плътността (DFT), и са насочени към изясняване на конкретни проблеми, поставени от експериментални изследвания. Теоретичното моделиране е осъществено от докторантите П. Петков и Г. Петрова, ст. ас. д-р Хр. Александров и н.с. П ст. д-р М. Рангелов (Институт по органична химия с Център по фитохимия, БАН) и в сътрудничество с групите на проф. N. Rösch (Доктор хонорис кауза на СУ) от Техническия университет в Мюнхен и ст.н.с. I ст. дн К. Хаджииванов от Института по обща и неорганична химия при БАН.

Проф. дн Християн Ст. Василиев от катедрата „Физикохимия“ изнесе обзорен доклад на тема „Кинетика на изтъняване на пенни филми: по-стари и по-нови ефекти“. Микроинтерферометричният метод [40] дава възможност за експериментално изследване на кинетичното поведение и равновесните свойства на тънки пенни филми. Изтъняването на микроскопичните цилиндрични пенни филми съществено зависи от радиалната (тангенциална) подвижност на повърхностите на филма и се ускорява в сравнение със случая на тангенциално неподвижни повърхности, когато скоростта на изтъняване се описва от класическото уравнение на Рейнолдс (изтичане на вискозен флуид от цилиндричен процеп между две твърди пластини). Структурата и съставът на адсорбционните слоеве и масопреностът определят тангенциалната подвижност на повърхностите на филма и оттам измерямата скорост на изтъняване. По-стари опитни резултати с разтворими повърхностно-активни вещества с концентрации по-ниски от критичната концентрация на мицелобразуване (СМС) доказват ефектите на динамичната повърхностна еластичност. При относително ниски



обемни концентрации масопреност се определя от повърхностната дифузия и близо до СМС (наситен адсорбционен слой) може да се достигне до граничния случай на тангенциално неподвижни повърхности. При концентрации над СМС изтъняването на филма отново се ускорява. По-нови опити с филми от липозомни суспензии (везикули от липидни молекули, които са неразтворими като мономери) показват ускорено изтъняване, дължащо се на липидни агрегати на повърхността, които служат за източници на мономери. Освен с цилиндрични филми ефектът е доказан при изтъняване на осево-симетричен „димпъл“ в пенни филми. Подобен ефект при цилиндрични филми е доказан и с мицеларни разтвори при концентрации около 100 СМС. В последните случаи се достига до независимост на скоростта на изтъняване от площта на филма. Вискозният ефект (пропорционален на площта) се компенсира от ефекта на тангенциална подвижност на повърхностите (обратно пропорционален на площта при източници на мономери на повърхността). Опитните данни и опростени моделни представи за разрушаването на агрегатите от повърхностно активни мономери позволяват да се оценят съответните кинетични скоростни константи.

Доц. д-р Аля Таджер от лаборатория „Квантова и изчислителна химия“ към катедра „Физикохимия“ (tadjer@chem.uni-sofia.bg) изнесе доклад върху „Молекулното моделиране: модерно средство за намиране на връзка структура-свойства“ от името на съавторите А. Таджер, Г. Маджарова и А. Иванова. Молекулното моделиране дава възможност да се проследят явления и процеси на молекулно ниво и хвърля светлина върху детайлния им механизъм, като позволява още и прогнозиране на свойства и ефекти или оценка на експериментално недостъпни характеристики. За целта се използват предимно методи от две групи: (1) квантовомеханични с различно ниво на точност в газова фаза или с включване на имплицитен разтворител и (2) молекулно-механични с различни силови полета и експлицитен разтворител за Монте Карло и молекулно-динамични симулации. Многообразните възможности на молекулното моделиране са илюстрирани с резултати от някои от проектите, по които се работи в лабораторията:

(1) *Моделиране на проводящи полимери.* Определени са пространствената и електронна структура, както и характера на основното състояние на моделни *p*-олигоанилини в различна степен на окисление и протониране. Проследен е ефектът на хидратация, агрегиране и присъствие на излишък от мономер върху оптичните свойства и е обсъден характерът на електронните преходи на базата на анализ на молекулните орбитали. Показано е добро съответствие на симулираните електронни и Раман спектри с експерименталните.

(2) *Дотиране на едностенни въглеродни нанотръби (CNTs).* Чрез крайноразмерни модели на прототипи на основните типове CNTs е демонстриран ефектът на последователното въвеждане на скелетни замествания на

въглеродни атоми с VN и VB двойки върху стабилността им и способността да адсорбират литий. Изведени са закономерности за двата типа тръби („зиг-заг“ и „кресло“) и са дефинирани условия за ефективност на заместени CNTs като анодни материали в Li-йонни батерии. Въведени са  $sp^3$  дефекти чрез функционализация на периодични CNT модели с различни функционални групи и е показана възможността за прецизен контрол върху полупроводниковите свойства на CNTs.

(3) *Дизайн на метал-органични феромагнитни комплекси.* Изследвано е влиянието на геометричните характеристики на комплексите върху характера на спиновия обмен. Показана е независимостта на качествената оценка на характера на основното състояние от избора на атомен базис при правилно определяне на структурата, което дава възможност за успешен дизайн на нови спин-хибридни материали.

(4) *Неразтворими липидни монослоеве на границата вода-въздух.* Чрез атомистични молекулно-динамични симулации в периодични условия на моделни липидни монослоеве върху експлицитна водна подложка е описана промяната в структурата при компресия на филма. Доказана е анизотропията в диполния момент и диелектричната проницаемост. Тангенциалните характеристики са оценени за пръв път и осмислени в термините на етапи и степен на организация на системата. Резултатите са подкрепени с разпределенията по координационни числа, средна площ за молекула, радиални разпределителни функции и параметър на порядъка на липидните опашки. Показан е кооперативният характер на диелектричните параметри на слоя и връзката им с морфологията на филма и с някои термодинамични свойства.

(5) Други теми, реализирани в лабораторията с помощта на молекулно моделиране, са структура и транспорт на заряди в ДНК-олигомери и техни комплекси; дизайн на антиоксиданти, противотуморни и антитуберкулозни агенти; изследване на реакционни механизми и др.

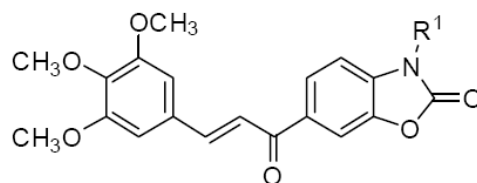
В заключение, може убедено да се твърди, че молекулното моделиране е мощно средство за изследване на най-разнообразни обекти и проблеми в химията, както и за дизайн на нови вещества с многоспектърно приложение. Лабораторията успешно сътрудничи с изследователски групи от различни страни. Успоредно с научната дейност, лаборатория „Квантова и изчислителна химия“ е обучила редица дипломанти и докторанти, чиято подготовка е предизвикала адмирации във водещи университети и научни звена от цял свят.

Доц. д-р Стоян Гуцов от лаборатория „Физикохимия на твърдото тяло“ към катедра „Физикохимия“ (Gutzov@chem.uni-sofia.bg) представи изследвания върху „Нови зол-гелни материали“ в съавторство с колеги от катедра „Физикохимия“ (Г. Ахмед, К. Джунева), катедра „Органична химия“ (Ив. Петков) и катедра „Аналитична химия“ (Б. Колева). Зол-гелната технология дава възможност за синтез на функционални аморфни материали с контролирани физични свойства: прозрачност, люминесценция,

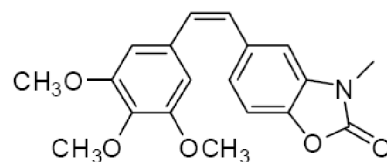
порестост и електропроводимост. През последните години в лабораторията е разработена методика за получаването на зол-гелни стъкла на базата на силициев диоксид, дотирани с лантанидни йони ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) [41–44]. Високата прозрачност на получените материали дава възможност за измерване на оптичните им свойства, включително изчисляване на молната абсорбируемост и на диполните моменти на електронните преходи на вградените в геловите лантанидни йони. Многообещаващи резултати са получени в областта на хибридните функционални материали: за пръв път са синтезирани и охарактеризирани материали, съдържащи самариеви йони с молна абсорбируемост  $4.75 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} / 402 \text{ nm}$  от f-f преходите на  $\text{Sm}^{3+}$  и кумаринови молекули - етил 2-(7-хидрокси-кумарин-4-ил) ацетат с молна абсорбируемост  $13209 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} / 330 \text{ nm}$ . ИЧ-спектроскопски изследвания позволяват да се определи симетрията на образуващите се по време на зол-гелния процес комплекси. Дотирани гелове луминесцират интензивно в синята област при УВ-възбуждане, емисията се дължи на кумариновите молекули [45]. Налице е енергиен трансфер между вградените в аморфната матрица органични молекули и самариеви йони, чиито параметри предстои да се изследват. Най-новите резултати в лаборатория „Физиохимия на твърдото тяло“ са свързани с получаването на аморфни, прозрачни материали на базата на циркониев диоксид. В този случай е необходимо инхибиране на скоростта на хидролиза и гелиране, а оптичните свойства на получените гелове са свързани със спектрокопските свойства на образувания комплекс между  $\text{Zr}^{4+}$  и ацетил-ацетон [46]. Наличието на нанокристалити от метастабилната тетрагонална фаза на  $\text{ZrO}_2$  в геловите е доказано чрез електронно-дифракционни изследвания. Времето на гелиране  $t_{\text{gel}}$  може да се контролира в широки граници при стайна температура: от няколко секунди до седмици в зависимост от препаративните условия. Синтезираните материали са охарактеризирани с помощта на дифракционни, спектроскопски и термични методи. Изследванията са частично финансирани по проект ВУХ -08605.

Доц. д-р Огнян И. Петров от катедра „Приложна органична химия“ (OPetrov@chem.uni-sofia.bg) изнесе доклад на тема „Синтез и противотуморна активност на халкони и стилбени с кондензиран азолов пръстен“. Злокачествените тумори са на второ място по разпространеност и причинена смъртност сред населението. Туморното развитие и прогресия е бавен процес, водещ до неконтролирана пролиферация на клетките, инвазивност на туморните клетки и метастазирание. Съвременната концепция за ефективна химиотерапия се изгражда върху създаването на лекарства с избирателна токсичност спрямо чуждите за организма клетки или патогенни причинители. В противотуморната химиотерапия са създадени редица цитостатици, които обаче проявяват токсичност и по отношение на нормалните клетки. Ето защо, направлението за търсене на нови биологично активни вещества с избирателна цитотоксичност е актуално и

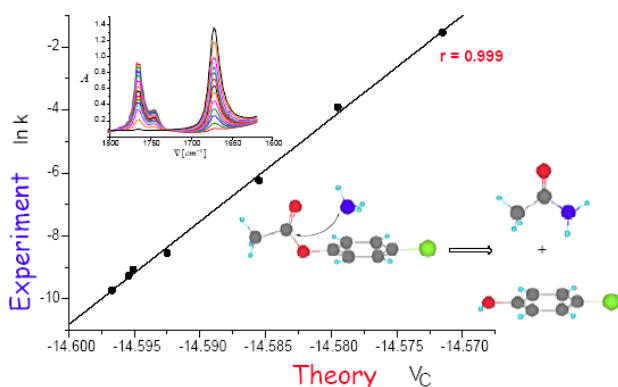
днес. Съществува мнението, че халконите са най-интересните съединения с противотуморни ефекти сред флавоноидите. Въпреки че тези съединения са широко разпространени в природата, данните за природни и синтетични халкони с кондензиран хетероцикъл в пръстен А или В са оскъдни. Това стимулира изследователската група да проведе изследвания относно синтеза на халкони, съдържащи кондензиран 1,3-азолов цикъл. Целевите съединения са получени посредством Клайзен-Шмид кондензация на 4-, 5-, 6- и 7-ацетил-2(3*H*)-бензоксазолони с ароматни алдехиди. Проведените фармакологични изследвания показват, че повечето от новополучените съединения притежават концентрационно изразен цитотоксичен ефект спрямо различни туморни клетъчни линии. Халкони, съдържащи три метокси групи в цикъл В, се отличават най-висока активност.



Стилбените са друга група съединения, на които се обръща особено внимание през последните години. Това се дължи на факта, че природният *цис*-стилбен комбретастин А-4 е един от обещаващите препарати в борбата срещу рака. Синтезираните от нас съединения, 5- и 6-стирил-2(3*H*)-бензоксазолони, могат да бъдат разглеждани като структурни аналози на комбретастин А-4 с модифицирани пръстен А и пръстен В. Резултатите от фармакологичния скрининг показват, че *цис*-изомерите притежават изразен цитотоксичен ефект, за разлика от съответните *транс*-изомери, които не проявяват активност. Въз основа на определените стойности на  $\text{IC}_{50}$  (50% инхибиране на клетъчния растеж) е определено най-активното съединение в серията – (*Z*)-3-метил-6-(3,4,5-триметоксистирил)-2(3*H*)-бензоксазolon.



Доц. д-р Соня Илиева от лаборатория „Компютърна химия и спектроскопия“ към катедра „Приложна органична химия“ (SIlieva@chem.uni-sofia.bg) представи изследвания на тема „Реактивоспособност на органични молекули в химични реакции: спектрално и теоретично изследване“. Реакционната способност на органичните съединения при разнообразни химични реакции и междумолекулни взаимодействия е един от ключовите проблеми във физичната органична химия. Атомният електростатичен потенциал (АЕП) е дефиниран преди няколко



ко десетилетия, но възможността за приложението му като индекс на реактивоспособност бе открита едва преди десет години в лабораторията при изследвания върху процеса на водородно свързване [47]. АЕП е приложен за охарактеризиране на реакционната способност на органични системи в процеса на водородно свързване и при различни химически реакции. В първия етап от изследванията АЕП е приложен за количествено предсказване на способността на няколко класа органични молекули да формират водородни връзки. Проведени са квантово-химични изчисления върху водородно-свързани комплекси от различен тип: карбонилни съединения и HF; нитрилни производни и HF [47]; комплекси между монозаместени ацетиленови и диацетиленови производни с амоняк [48]; комплекси на амоняк като моделен протонен акцептор и серия молекули, съдържащи различен тип протонодонорни връзки: C–H, N–H и O–H. Получените с помощта на теорията на функционала на плътността резултати показват, че АЕП характеризира точно реакционната способност по отношение на процеса на водородно свързване. Приложен е методът на Могокута за анализ на енергията на водородно свързване за изясняване на физическите основи на линейната зависимост между енергията на комплексообразуване и АЕП. По-късно атомният електростатичен потенциал е приложен като индекс на реактивоспособност при изследвания върху няколко основни реакции в органичната химия: аминолита на естери [49], хидролиза на амиди [50], S<sub>N</sub>2 заместване при бензилхалогениди, процеси на протонен трансфер при феноли, предсказване на pK<sub>a</sub> стойности на органични киселини и разработката на точен метод за предсказване на константи на заместителите [51]. Оценката на реакционната способност е съчетана с теоретично изясняване на механизма на съответните реакции. Теоретичните пресмятания са съчетани и с експериментални кинетични изследвания в случая на аминолита на фенилацетати [52] и алкална хидролиза на ацетанилиди [50].

Проведените изследвания убедително свидетелстват, че атомният потенциал може да се използва като индекс на реактивоспособност за голям брой органични реакции, при които електростатичното взаимодействие меж-

ду реактантите е важен фактор за кинетиката на процеса. Значението на тези разработки не се ограничава до предлагането на много точен предсказващ апарат за скоростите на органични реакции. По-съществено е, че резултатите дават основа за количествено охарактеризиране на свойствата на органичните съединения, определящи тяхното поведение в основни реакции с голямо приложение в химията и технологиите. От тази гледна точка, тези изследвания са от съществено значение за постепенното изграждане на органичната химия като количествена наука.

## Литература

1. М. М. Миланова, Й. Цв. Захариева, С. Й. Анастасова, Д. Ст. Тодоровски, Химия и индустрия (под печат).
2. Хр. Даиев, Специационен анализ, Библиотека 48, София, 2004, с. 122.
3. J. Dedina, D. L. Tsalev, Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
4. I. B. Karadjova, L. Lampugnani, J. Dmdina, A. D'Ulivo, M. Onor, D. L. Tsalev, Spectrochim. Acta Pt B-At. Spec. 61 (2006) 525.
5. I. Serafimovski, I. B. Karadjova, T. Stafilov, D. L. Tsalev, Microchem. J. 83 (2006) 55.
6. I. B. Karadjova, P. K. Petrov, I. Serafimovski, T. Stafilov, D. L. Tsalev, Spectrochim. Acta Pt B-At. Spec. 62 (2007) 258.
7. I. B. Karadjova, V. I. Slaveykova, D. L. Tsalev, Aq. Toxicol. 87 (2008) 264.
8. I. B. Karadjova, L. Lampugnani, M. Onor, A. D'Ulivo, D. L. Tsalev, Spectrochim. Acta Pt B-At. Spec. 60 (2005) 816.
9. I. Dakova, I. Karadjova, V. Georgieva, G. Georgiev, Talanta 78 (2009) 523.
10. I. Serafimovski, I. Karadjova, T. Stafilov, J. Cvetkovic, Microchem. J. 89 (2008) 42.
11. V. I. Slaveykova, I. B. Karadjova, M. Karadjov, D. L. Tsalev, Environ. Sci. Technol. 2009 (in press).
12. I. G. Dakova, I. B. Karadjova, V. T. Georgieva, G. S. Georgiev, Microchim. Acta 164 (2009) 55.
13. G. Gencheva, D. Tsekova, G. Gochev, G. Momekov, G. Tyuliev, V. Skumryev, M. Karaivanova, P. R. Bontchev, Metal-Based Drugs (2007), Article ID 67 376, 13 pp, doi: 10.1155/007/67376.
14. K. Hegetschweiler, S. Stuchy, G. Momekov, G. Gencheva, in International Symposium on Organic Chemistry, Sofia, 2006, p. 54.
15. D. T. Tsekova, G. G. Gencheva, P. R. Bontchev, Compt. rend. Acad. bulg. Sci. 61 (2008) 731.
16. G. Gencheva, D. Tsekova, G. Gochev, D. Mehandjiev, P. R. Bontchev, Inorg. Chem. Commun. 6 (2003) 325.
17. G. Momekov, D. Ferdinandov, S. Konstantinov, S. Arpadjan, D. Tsekova, G. Gencheva, P. R. Bontchev, M. Karaivanova, Bioinorg. Chem. Appl. 2008, Article No. 367471, pp. 8.
18. G. Gencheva, D. Tsekova, G. Momekov, I. Ugrinova, E. Pasheva, P. R. Bontchev, in Proc. 4 EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands in Coordination Chemistry, Metal-Organic Chemistry, Bioinorganic Chemistry & Homogenous Catalysis, 24–28 Aug. 2008, Garmisch-Partenkirchen, P28, p. 114.
19. G. Georgieva, G. Momekov, B. Shivachev, R. Petrova, G. Gencheva, 38 International Conference on Coordination Chemistry, 20–25 July 2008, Jerusalem, Israel, P58.
20. G. Georgieva, G. Gencheva, B. L. Shivachev, R. P. Nikolova, Acta Cryst. E, 64 (2008), m1023 [doi:10.1107/S160053680801996X].
21. G. Gencheva, J. Shinida, G. Momekov, B. Krebs, Inorg. Chim. Acta, 2008 (in press).
22. N. D. Denkov, V. Subramanian, D. Gurovich, A. Lips, Colloid. Surface. A-Physchem. Eng. Aspects 263 (2005) 129.

23. N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, K. P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) art. no. 138301.
24. S. Tcholakova, N. D. Denkov, K. Golemanov, K. P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, *Phys. Rev. E* 78 (2008), art. no. 011405.
25. N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, V. Subramanian, V. Lips, *Colloid. Surface. A-Physchem. Eng. Aspects* 282–283 (2006) 329.
26. K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Vethamutsu, A. Lips, *Langmuir* 24 (2008) 9956.
27. K. Golemanov, S. Tcholakova, N. D. Denkov, K. P. Ananthapadmanabhan, *Phys. Rev. E* 78 (2008) (in press).
28. A. Bojilova, R. Nikolova, C. Ivanov, N. Rodios, A. Terzis, C. Raptopoulou; *Tetrahedron* 52 (1996) 12597.
29. R. Nikolova, A. Bojilova, N. Rodios, *Tetrahedron* 54 (1998) 14407.
30. R. D. Nikolova, A. G. Bojilova, N. A. Rodios, *Tetrahedron* 60 (2004) 10335.
31. N. I. Petkova, R. D. Nikolova, A. G. Bojilova, N. A. Rodios, C. P. Raptopoulou, *Synth. Commun.* 36 (2006) 509.
32. R. D. Nikolova, G. N. Vayssilov, N. A. Rodios, A. Bojilova, *Molecules* 7 (2002) 420.
33. R. Nikolova, S. Zarewa, B. Koleva, *Spectrosc. Lett.* 41 (2008) 1.
34. P. St. Petkov, G. N. Vayssilov, S. Krüger, N. Rusch, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 8523.
35. G. P. Petrova, G. N. Vayssilov, N. Rusch, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14484.
36. M. A. Rangelov, G. N. Vayssilov, V. M. Yomtova, D. D. Petkov, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4964.
37. G. N. Vayssilov, B. C. Gates, N. Rusch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 1391.
38. H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, N. Rusch, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 256 (2006) 149.
39. G. N. Vayssilov, H. A. Aleksandrov, G. P. Petrova, P. St. Petkov, in *Ordered Porous Solids*, V. Valchev, S. Mintova, M. Tsapacis (Eds.), Ch. 8, Elsevier, Amsterdam, 2008, p. 209.
40. A. Sheludko, *Advan. Colloid Interface Sci.* 1 (1967) 391.
41. M. Bredol, S. Gutzov, *Opt. Mater.* 20 (2002) 233.
42. S. Gutzov, C. Berger, M. Bredol, C. L. Lengauer, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) 1105.
43. S. Gutzov, G. Ahmed, N. Petkova, E. Fyglein, I. Petkov, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3438.
44. Г. Ахмед, Дисертация, СУ „Св. Кл. Охридски“, София, 2008.
45. G. Ahmed, B. Koleva, S. Gutzov, I. Petkov, *J. Incl. Phenom. Macroc. Chem.* 59 (2007) 167.
46. Н. Петкова, Дипломна работа, СУ „Св. Кл. Охридски“, София, 2008.
47. B. Galabov, P. Bobadova-Parvanova, S. Ilieva, V. Dimitrova, *Theochem.* 630 (2003) 101.
48. V. Dimitrova, S. Ilieva, B. Galabov, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 11801.
49. B. Galabov, Y. Atanasov, S. Ilieva, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 11470.
50. B. Galabov, D. Cheshmedzhieva, S. Ilieva, B. Hadjieva, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 11457.
51. B. Galabov, S. Ilieva, H. F. Schaefer, *J. Org. Chem.* 71 (2006) 6382.
52. B. Galabov, S. Ilieva, B. Hadjieva, Y. Atanasov, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 6700.