

## АВТОРСКА СПРАВКА

за приносите на научните трудове

на доц. д-р Пенка Василева Цанова

за участие в конкурс за академична длъжност „професор“,  
професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия),  
обявен в ДВ, бр. 96 от 19.11.2021 г.

### I Количествени данни

Цялостната ми научно-изследователска и научно-приложна дейност е отразена в общо **86** труда, включващи:

 **66 публикации**, от които:

✓ 33 публикации в научни списания с кватил (25, от които: 8-Q1, 7-Q2, 6-Q3, 4-Q4), с SJR (1), в български списания или сборници, цитирани от независими чуждестранни автори (като вторичен документ) в Scopus (7);

✓ 3 глави от книги;

✓ 15 публикации, свързани с Международната олимпиада по химия и обучението по химия (на бълг. език), в рецензирано научно списание, реферирано в Scopus до 2017 г. (8-Q3, 7-Q4);

✓ 15 публикации в рецензирани научни списания, реферирани в Chemical Abstracts (10 – от тях 4 на руски език), и в сборници от научни форуми (5 – от тях 4 на бълг. език).


 **14 учебника, учебни и методични помагала**, от които:

✓ 4 учебника (за 8, 9 и 10-ти клас на средното училище), одобрени от МОН;

✓ 4 учебни и методични помагала (учебни тетрадки и книги за учителя за 8-ми и 10-ти клас), одобрени от МОН;

✓ 2 сборника със задачи и тестове по обща и неорганична химия за 7-ми и 10-ти клас;

✓ 4 сборника с авторски задачи и решенията им от Областни и Национални кръгове на олимпиадата по химия и опазване на околната среда в България в периода 2000-2019 г.

 **6 документиранни технологии** за малотонажни производства на високочисти вещества за влакнестата оптика и микроелектрониката.

Цитиранията в Scopus на тези публикации с изключени самоцитати на всички автори са 401 (към 07.12.2021 г.).

Индекс на Хирш с изключени самоцитати – 9.

Текущи резултати от научноизследователската ми дейност са представени като постерни или секционни доклади на 82 научни форума (52 – международни, 30 - национални).

**За участие в конкурса за професор** са представени **36 труда**, които не са използвани при защитата на дисертацията за ОНС „доктор“ (2002 г.) и в конкурса за доцент във ФХФ на СУ (2012 г.), включващи:

 **25 публикации**, от които:

✓ 16 публикации в научни списания с квантил (13, от които: 6-Q1, 2-Q2, 4-Q3, 1-Q4), с SJR (1), в български списания или сборници, цитирани от независими чуждестранни автори (като вторичен документ) в Scopus (2);

✓ 3 глави от книги;

✓ 3 публикации в рецензирано научно списание, реферирани в Chemical Abstracts (2), и в сборник от научен форум (1; на бълг. език);

✓ 3 публикации, свързани с Международната олимпиада по химия и обучението по химия (на бълг. език), в рецензирано научно списание, реферирани в Scopus до 2017 г. (2-Q3, 1-Q4).

 **11 учебника, учебни и методични помагала**, от които:

✓ 3 учебника (за 8, 9 и 10-ти клас на средното училище), одобрени от МОН;

✓ 4 учебни и методични помагала (учебни тетрадки и книги за учителя за 8-ми и 10-ти клас), одобрени от МОН;

✓ 4 сборника с авторски задачи и решенията им от Областни и Национални кръгове на олимпиадата по химия и опазване на околната среда в България в периода 2000-2019 г.

Цитиранията в Scopus (към 07.12.2021 г.) на публикациите, представени за участие в конкурса за професор, с изключени самоцитати на всички автори са 153.

Цитатите в Scopus (към 07.12.2021 г.) на всички публикации на кандидата, забелязани в периода след хабилизацията (2013–2021 г.), с изключени самоцитати на всички автори и без цитирания на публикации като вторични документи са 374.

Представен е хабилизационен труд на тема:

**„Дизайн и охарактеризиране на нови наноматериали за специационен анализ на живак, хром и желязо“.**

Текущи резултати от научноизследователската дейност на кандидата след хабилизацията са представени като постерни или секционни доклади на 37 научни форума (31 – международни, 6 - национални).

## II Научни приноси на трудовете, представени за участие в конкурса за професор

(номерацията на статиите съответства на списъка във файловете  
10A.AllPublicationsList\_PVasileva.pdf)

Изследванията ми в трудовете, представени за участие в конкурса за професор, са основно в **научното направление Наука и технология на наноматериалите** [A1-A16, B34-B36, D52-D54], и допълнително - в **направление Химическо образование**, по-конкретно обучение по химия за участие в Международната олимпиада по химия [C37-C39] и обучение по химия и опазване на околната среда в средното училище [E1-E11].

### II.1 Направление Наука и технология на наноматериалите

Според **обектите**, за които е направен дизайн и оптимизация на възпроизводими синтезни процедури, изследванията в направление Наука и технология на наноматериалите могат да се класифицират в три тематики:

- **Наночастици на благородните метали сребро и злато в стабилни водни дисперсии** [A1, A4, A6, A13, A14, B34, B36, D52, D54];
- **Метал-оксидни нанокomпозитни частици** [A2, A3, A10, A12, A15, B36, D53];
- **Хибридни органично-неорганични нанокomпозитни материали** [A5, A7, A9, A11].

Тези изследвания са насочени към разработване и оптимизиране на нови „зелени“ химични методи за синтез на наночастици и техни композитни наноструктури с желани свойства, както и прецизното физикохимично охарактеризиране на наноматериалите.

Според **функционалните свойства на наноматериалите** и тяхното охарактеризиране в съответствие с **потенциалното им приложение**, изследванията могат да се класифицират в други три тематики:

- **Аналитични приложения** на метални наночастици и техни композитни наноструктури за **специационен анализ** на токсични и есенциални елементи:
  - ✓ сребърни наночастици като селективни и чувствителни оптични сензори за определяне на Hg(II), Cr(VI) и Fe(III) [A1, A4, A6, A8, B34, B35];
  - ✓ метал-оксидни нанокomпозитни частици и хибридни органично-неорганични нанокomпозитни филми като ефективни наносорбенти за твърдофазна екстракция и специационен анализ на живак и хром [A3, A5, A7-A9, A11, A12, A15, B35].
- **Биологична активност** на синтезираните наночастици и нанокomпозитни материали, изследвани в сътрудничество с колеги и докторант от Биологически факултет на Софийски университет [A13, A14, B36], и изследвания на фотополимеризирани

дентални композити в сътрудничество с колеги и докторант от Фармацевтичен факултет на Медицински университет, Пловдив [A16].

➤ **(Фото)каталитична активност** на синтезираните наноматериали, изследвана основно със студенти-кръжочници и дипломанти [A2, A10, D53, D54].

Изследванията, свързани със споменатите по-горе три съвременни и бързо развиващи се области на приложение на наноматериалите, подчертават „горещите точки“ в интердисциплинарната научна тематика на кандидата, отнасящи се до наноаналитична химия, ефекти на наночастици и наноструктури върху биологични обекти, псевдохомогенна (фото)катализа.

Научните приноси на изследванията в направление **Наука и технология на наноматериалите** могат да се обобщят в две групи:

❖ Дизайн на нови наноматериали, разработване на нови оптимизирани синтезни процедури за получаването им, прецизно охарактеризиране на физикохимичните и функционалните им свойства: екстракционна ефективност/сензорна активност, селективност и чувствителност по отношение на определени химични форми на елементите, биологична активност и (фото)каталитична ефективност. База за тази група приноси са установените зависимости между синтезните условия, физикохимичните характеристики на наноматериалите и функционалните им свойства.

❖ Нови приложения на синтезираните наноматериали като сорбенти/сензори във валидирани аналитични процедури за определяне/сензорно детектиране на токсични форми на някои приоритетни (Hg) и специфични (Cr) за страната замърсители, както и на биодостъпни форми на някои есенциални елементи (Fe) във водни проби от околната среда. База за този принос са детайлно изследваните аналитични характеристики на предложените оптични наносензори и наносорбенти за твърдофазна екстракция, както и характеризирани на аналитичната им приложимост за специационен анализ на химични форми на Hg, Cr и Fe в различни водни проби от околната среда.

В 13 публикации от представените за участие в конкурса 22 научни публикации в направление **Наука и технология на наноматериалите** кандидатът е автор за кореспонденция и/или първи автор с основен принос в генериране на идеята, разработване на методологията, експерименталната реализация, анализа на резултатите, написването и окончателното оформяне на статията. Разработването на аналитичните процедури, изследванията върху аналитичните им характеристики и валидирането им е направено в сътрудничество със съавторите ми от катедра Аналитична химия на Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Климент Охридски“.

Експерименталните данни относно биологичните ефекти на синтезираните сребърни наночастици и антибактериалните свойства на наночастиците от злато и сребро в сравнение със съответните метал-оксидни нанокompatитни частици са получени в сътрудничество със съавторите ми от Биологически факултет на СУ „Св. Климент Охридски“ [A13, A14, B36], а спектроскопското, хроматографско и морфологично изследване на фотополимеризирани дентални композити е направено в сътрудничество със съавторите ми от Фармацевтичен факултет на Медицински университет, Пловдив [A16]. Приносите ми са в дизайна и синтеза на наноматериалите, физикохимичното им охарактеризиране, както и това на денталните композити, в обработката и анализа на експерименталните данни за установяване на зависимости между физикохимичните характеристики на наноматериалите/композитите и функционалните им свойства, в написването и окончателното оформяне на ръкописите.

Възможностите на различни типове наноматериали (магнитни наночастици, въглеродни наноструктури, метални оксиди, наночастици на благородни метали и йонотпечатани полимери) да изиграят роля на интелигентни наноматериали за дизайн на нови иновативни подходи за специационен анализ са систематизирани и обобщени в обзорната статия „*Nanomaterials for elemental speciation*“ и главата от книга, озаглавена „*Smart Materials in Speciation Analysis*“, издадена от Wiley [A8, B35].

Обзорът е фокусиран върху използване на наноматериали за специационен анализ, съответните аналитични процедури и тяхното приложение за анализ на проби от околната среда, хранителни и биологични проби. Представени са критични гледни точки към настоящите ограничения и бъдещите перспективи [A8].

В главата от книга обстойно са дискутирани реалните предимства и оригиналните идеи на различни подходи за синтез на наноматериали и композити, характеризиране на техните свойства и нови функционалности, които осигуряват нови възможности за приложение им като интелигентни материали в аналитичните схеми за селективно или групово разделяне, и обогатяване на химични форми на елементите. Изтъкват се свойствата на наноматериалите и механизма на действие в приложението им като сорбенти в специационния анализ. Критично са представени интелигентните наноматериали за колориметрично/флуоресцентно сензорно определяне на химични форми на елементите и възможностите за бърз скринингов анализ при концентрационни нива, свързани с околната среда [B35].

В обзорната статия [A8] съм автор на разделите 3.7 *Noble metal nanoparticles (NM-NPs) as nanosorbents* и 4. *Noble metal nanoparticles as optical nanosensors for trace element speciation*, а в главата от книга [B35] съм автор на раздела 24.2.3 *Noble Metal Nanoparticles*

(*NM-NPs*) и приложенията им в *специационния анализ* на *Cr, Hg, Se, Sb*, и на раздела **24.4** *Smart Nanomaterials in Sensing of Trace Element Species for trace element speciation*.

### **II.1.1 Дизайн на златни и сребърни наночастици в стабилни водни дисперсии**

#### **II.1.1.1 Нови синтезни процедури**

- Разработена и оптимизирана е оригинална „зелена“ химична стратегия за синтез на обвити със скорбяла и за първи път на обвити с рафиноза сребърни [A1, A3, A4, A6, A12, A13, A14, D52] и златни [A3, B34, B36, D54] наночастици, отличаващи се с желани, прецизно охарактеризирани физикохимични свойства - близка до сферичната форма, тясно разпределение по размери, кристална структура и висока стабилност във водна дисперсия. Оптимизирани са критични за развитата стратегия реакционни условия: въздействие на ултразвук в сравнение с електромагнитно разбъркване, количество реакционен катализатор (NaOH), респективно рН на реакционната смес, реакционна температура, възможност за използване на един и същ въглехидрат като редуциращ и стабилизиращ агент (монозахарид – глюкоза, дизахариди – лактоза, малтоза, тризахарид – рафиноза), и ефекта на допълнителен стабилизиращ агент - полизахарида скорбяла. Простотата на оптимизирания синтез, екологичната му съвместимост, високата стабилност на металните наночастици при съхранение във водна дисперсия с контролирана концентрация на наночастици, са достоинства на разработените синтезни процедури, които гарантират възпроизводими синтезни резултати. Последното в комбинация с постигнатите желани физикохимични характеристики на синтезираните метални наночастици е определящо за по-нататъшните изследвания на функционалните им свойства или за включването им като структурни единици в композитни наноматериали с желана функционалност.

#### **II.1.1.2 Функционални свойства на металните наночастици**

##### ***Оптични сензори на основата на сребърни наночастици за специационен анализ***

- Показано е за първи път, че обвити със скорбяла сребърни наночастици (Ag/Starch NPs) могат се приложат като LSPR-базиран оптичен наносензор за разграничаване и селективно определяне на Hg(II) и Fe(III) във водни проби от околната среда посредством подходящ избор на анионна среда - съответно NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup>. Оптимизирани са условията за директно количествено определяне на двата анализита, и са предложени механизми на селективната сензорна активност, основани на многостадийно взаимодействие на Ag/Starch NPs със съответните анализита, основен стадий на които е контролирана от

съответната анионна среда окислително-редукционна реакция между наночастиците и анализите [A6, A4].

- Показано е, че сензорната активност на Ag/Starch NPs е селективна към химичната форма Fe(III) в присъствие на Fe(II) [A4] и към Hg(II) в присъствие на  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  [A6]. Въз основа на прецизно изследване с TEM/SAED наблюдения е установен съставът на сребърно-живачната амалга  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ , формирана в агрегатите от наночастици [A6].
- Разработени са прости, бързи и с ниска себестойност аналитични процедури за лесно и чувствително количествено определяне на Hg(II) в присъствие на  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  и на Fe(III) в присъствие на  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HCl}$ . Потвърдена е аналитичната приложимост на разработените аналитични процедури за прост и бърз полеви скрининг на Hg(II) и Fe(III) в подпочвени и питейни води, и за определяне на Hg в отпадни води [A6, A4].
- Разработена е нова, бърза и ефективна стратегия за директно и селективно определяне на токсичната химична форма на хром Cr(VI) във водни проби при pH 4, в която като LSPR оптична сонда са приложени синтезираните за първи път от нас сребърни наночастици, обвити с рафиноза (Ag/Raff NPs) [A1, B34]. Чрез прецизна оптимизация на времето за отклик на оптичния сензор е показана за първи път възможност за селективно, точно и надеждно определяне на Cr(VI) в присъствие на високи концентрации Cr(III), без етап на предварително разделяне на двете химични форми. Предложената аналитична процедура е изпълнима по време на пробовземане и е приложима за бърз скрининг на подпочвени води от замърсени региони, а постигнатата граница на откриване е достатъчно ниска, за да позволява приложението ѝ за мониторинг на Cr(VI) съобразно националното и Европейското законодателство [A1].

#### ***Биологична активност на металните наночастици***

- В *in vitro* експерименти е установен различен ефект на двата типа сребърни наночастици, синтезирани с различни стабилизиращи агенти (скорбяла или рафиноза), върху препарат „изолирано сърце“ от жаба. Наночастиците Ag/Raff NPs с по-малко плътното покритие от тризахарида рафиноза имат положителен инотропен ефект, който не се регистрира след пречистване на наночастиците, поради понижена стабилност и склонност към агрегиране в изследваната биологична среда. Не е установено влияние на наночастиците Ag/Starch NPs върху сърдечните съкращения, поради понижената им реактивност, дължаща се на по-плътната обвивка от полизахарида скорбяла. Показано е, че в присъствие на блокери на адренергичните рецептори (празозин и пропранолол),

положителният инотропен ефект на наночастиците Ag/Raff NPs частично намалява, вероятно поради неспецифичното активиране на адренорецепторите от изследваните наночастици чрез влияние върху клетъчните мембрани на сърцето [A13].

- За първи път е изследвана биологичната активност върху клетъчни и субклетъчни компоненти на обвити с рафиноза сребърни наночастици. Доказан е разпрягащ ефект върху интактни чернодробни митохондрии както на обвити със скорбяла сребърни наночастици, така и на сребърни наночастици, обвити с рафиноза. И двата вида сребърни наночастици показват инхибиращ ефект върху АТФазната активност на деструктурирани чернодробни митохондрии и субмитохондриални частици. Освен това е доказано, че сребърните наночастици, покрити със скорбяла, за разлика от наночастиците, покрити с рафиноза, са способни да преминават вътрешната митохондриална мембрана. По-слабото инхибиращо влияние на стабилизираните с рафиноза AgNPs е свързано с по-високата им склонност да агрегират в изследваната среда. Показано е, че за разлика от тризахарида рафиноза, полизахаридът скорбяла обхваща по-плътна металната сърцевина на наночастиците и наночастиците Ag/Starch NPs демонстрират по-висока стабилност в изследваната биологична среда. Тези резултати изясняват някои от механизмите на токсичност на сребърните наночастици и доказват нуждата от задълбочени изследвания на значението на повърхностните модификации на металните наночастици за взаимодействието им с клетъчни компоненти [A14].

### ***Каталитична активност***

- Установена е висока каталитична активност на синтезираните за първи път по оригинална синтезна процедура златни наночастици, обвити с рафиноза (Au/Raff NPs), като псевдохомогенен катализатор на редукцията с натриев тетрахидридоборат на моделния замърсител багрилото Метиленово синьо. Показано е, фракцията златни наноклъстери, присъстваща в свежосинтезираната дисперсия на Au/Raff NPs, е отговорна за много високата каталитична активност, регистрирана непосредствено след ултразвуково подпомогнатия синтез. Установено е хомогенизиране на наночастиците по размер в резултат на Оствалдово зреене и получаване на монодисперсен продукт в рамките на двуседмично съхранение на водната дисперсия на Au/Raff NPs. Показано е, че този процес е свързан с десеткратно понижаване и стабилизиране на каталитичната активност на наночастиците Au/Raff NPs [D54].

## **II.1.2 Дизайн на метал-оксидни нанокomпозитни материали**

### **II.1.2.1 Оригинални синтезни процедури**



- Разработена и оптимизирана е оригинална тристадийна синтезна процедура за получаване на нанокomпозитни материали  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AgNPs}$  и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AuNPs}$  от типа „ядро-обвивка“. Чрез детайлно физикохимично охарактеризиране е показано, че финалният стадий „колоидно смесване“ продуцира дискретни метал-оксидни нанокomпозитни частици, състоящи се от предварително синтезирани и повърхностно функционализирани монодисперсни субмикронни сфери  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  („ядра“) и декорация от дискретни и хомогенно разположени върху повърхността на „ядрата“ предварително синтезирани наночастици Ag/Starch NPs и Au/Starch NPs („обвивка“) [A3, A12, A15].
- Разработен и оптимизиран е нов ефективен двустадийен „solution-solid“ метод за синтез на нанокристален ZnO и композитни метал-оксидни нанокристали Au/ZnO в матрица от скорбяла. Установени са критичните експериментални условия за постигане на желаните физикохимични и функционални характеристики на продукта от този синтезен метод: оптимално съотношение скорбяла - Zn(II) йони; контролирана смяна на разтворителя; изолиране на твърдия продукт чрез микрофилтруване; сушене преди термичното отстраняване на матрицата от скорбяла и оптимална температура на наляване. Методът се отличава с простота, екологична съвместимост, добра производителност и гарантира възпроизводим синтез на наноматериали с желани и прецизно изследвани физикохимични характеристики на обещаващ фотокатализатор [A2, A10, D53].
- Показано е, че златните наночастици в нанокристалния композит Au/ZnO се образуват в първия стадий (фаза разтвор) при температури  $\sim 60^\circ\text{C}$ , докато нанофазата ZnO се образува във втория стадий (твърда фаза) при температури над  $300^\circ\text{C}$ . Установена е нанокристална природа на частиците на златната и оксидната нанофази, които са съпоставими по размери и хомогенно разпределени в нанокomпозитните образци. Показано е, че модификацията на нанокристалния ZnO със златни нанокристали не променя параметрите на кристалната решетка на полупроводниковите наночастици, но силно повлиява порьозността на нанокomпозитите – формират се по-малко на брой микро- и мезопори в сравнение с нанокристалите ZnO, резултиращо в понижена специфична повърхностна площ на нанокристалния композит Au/ZnO [A2].

### **II.1.2.2 Функционални свойства на метал-оксидните нанокomпозити**

***Наносорбенти за твърдофазна екстракция в процедури за специационен анализ на живак във водни проби от околната среда***

- За първи път е показан потенциалът на метал-оксидните нанокomпозитни частици  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AgNPs}$  и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AuNPs}$  за нехроматографски специационен анализ на живак. Установено е различно поведение и химичен афинитет на двата вида нанокomпозити към  $\text{Hg(II)}$  и  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , които стоят в основата на ефективно разделяне и обогатяване на двете химични форми на живак във водни проби [A3, A12, A15]. Установени са оптимални условия за количествена сорбция на  $\text{Hg(II)}$  и  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  върху повърхността съответно на нанокomпозитните частици  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AgNPs}$  и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AuNPs}$ . Предложени са механизми за сорбционната активност и високата селективност на  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AgNPs}$  спрямо  $\text{iHg}$  (неорганичен живак) и за сорбционната активност на  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AuNPs}$  спрямо  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . В тези механизми критичен за селективността на наносорбента  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AgNPs}$  към  $\text{Hg(II)}$  е етапът на селективна редукция на  $\text{Hg(II)}$  от повърхностно разположените сребърни наночастици и образуване на сребърно-живачна амалга с доказан състав  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ , а критичен за сорбционната активност на  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AuNPs}$  е етапът на деметилиране на  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , катализиран от разположените на повърхността златни наночастици, следван от редукция на живачните йони и следващо образуване на два вида златно-живачна амалга с доказани състави  $\text{Au}_6\text{Hg}_5$  и  $\text{Au}_2\text{Hg}$  [A12, A3].
- Разработена е подходяща за използване в рутинната практика валидирана аналитична процедура за обогатяване и количествено определяне на неорганичен живак ( $\text{iHg}$ ) в повърхностни води, базирана на селективна твърдофазна екстракция на  $\text{iHg}$  от наносорбента  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AgNPs}$  и ICP-MS измервания. Общото съдържание на Hg се определя след минерализация на водната проба [A12].
- Разработена е лесна за изпълнение и опростена аналитична процедура за специационен анализ на Hg във водопроводни води. Основно предимство и новост на процедурата е последователната селективна сорбция на химичните форми  $\text{Hg(II)}$  и  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  с наносорбентите  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AgNPs}$  и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{@AuNPs}$ , и директното им определяне с ETAAS след инжектиране в графитната пещ на суспензия от съответния наносорбент без използване на допълнителни реактиви и обработка на пробата [A3].

***Антибактериална активност на метални наночастици и техни метал-оксидни нанокomпозити***

- Токсичните ефекти на различни типове наноматериали (сребърни наночастици, въглеродни наноструктури, наночастици на метални оксиди) и актуални литературни данни за механизмите на антимикробна активност на метал-базирани наноматериали са систематизирани и обобщени в глава от книга, озаглавена „Nanoparticles and

Nanostructures as Antibacterial Agents“. Включени са и авторски резултати от проведено за първи път сравнително изследване на антибактериалния ефект към утвърдени тест-микроорганизми (грам-отрицателни бактерии *Escherichia coli* и грам-положителни бактерии *Bacillus cereus*) на синтезирани от нас моно- и биметални сплавени наночастици от злато и сребро ( $\text{AgNPs}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Au}_1\text{NPs}$ ,  $\text{Ag}_1\text{Au}_1\text{NPs}$ ,  $\text{Ag}_1\text{Au}_3\text{NPs}$  и  $\text{AuNPs}$ ), обвити със скорбяла, и техни нанокompatитни частици от типа „ядро-обвивка“ ( $\text{SiO}_2\text{-NH}_2@\text{AgNPs}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2@\text{Ag}_3\text{Au}_1\text{NPs}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2@\text{Ag}_1\text{Au}_1\text{NPs}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2@\text{Ag}_1\text{Au}_3\text{NPs}$  и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2@\text{AuNPs}$ ). Показано е, че само наночастиците  $\text{AgNPs}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Au}_1\text{NPs}$  и техните нанокompatити  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2@\text{AgNPs}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2@\text{Ag}_3\text{Au}_1\text{NPs}$  имат бактериостатично действие към *Escherichia coli* с доказано понижен инхибиращ ефект с намаляване съдържанието на сребро. Единствено нанокompatитът  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2@\text{AgNPs}$  проявява бактерицидно действие към *Escherichia coli*. Показано е, че грам-положителните бактерии *Bacillus cereus* са по-чувствителни към изследваните наноматериали и бактерицидно действие към тях имат както наночастиците  $\text{AgNPs}$ , така и техния нанокompatит  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2@\text{AgNPs}$ . Установени са подобрени антибактериални свойства на наночастиците, имобилизирани върху повърхността на инертната подложка  $\text{SiO}_2$ , поради по-високата им стабилност в изследваната биологична среда в сравнение с наночастиците във водна дисперсия [B36].

#### ***Фотокаталитична активност***

- Установена е висока фотокаталитична активност на синтезираните в матрица от скорбяла образци от нанокристален фотокатализатор  $\text{ZnO}$  в реакцията на фотоокислително разграждане на моделното багрило Метиленово синьо (MB) при UV облъчване, която превишава тази на търговския фотокатализатор  $\text{TiO}_2$  P25 [A10, D53]. Показано е, че размерът и формата на нанокристалите  $\text{ZnO}$  са факторите от съществено значение за наблюдаваната висока фотокаталитична активност [A10]. Установено е оптимално съотношение скорбяла-Zn(II), при което се постига максимална каталитична ефективност на нанокристалния  $\text{ZnO}$  фотокатализатор [D53].
- Показано е, че модифицирането със злато понижава фотокаталитичната активност на нанокompatитните образци  $\text{Au/ZnO}$  в сравнение с немодифицирания цинков оксид, поради намаление на порьозността и специфичната повърхност на нанокompatитите, синтезирани по разработената процедура. Нов и интересен резултат е установената максимална специфична (intrinsic) фотокаталитична активност на нанокompatита 0,05 at. %  $\text{Au/ZnO}$ , вероятно поради постигнатата синергия в електронните свойства на двете нанокристални фази  $\text{Au}$  и  $\text{ZnO}$  [A2].

- Приведени са аргументи за пълно фотокаталитично окислително разграждане на багрилото в присъствие на нанокристалните фотокатализатори ZnO и Au/ZnO, синтезирани в матрица от скорбяла, без получаване на стабилни интермедиати [A2, D53].

### **II.1.3 Дизайн на хибридни органично-неорганични нанокomпозитни материали**

#### **II.1.3.1 Оригинални синтезни процедури**

- Разработена е синтезна процедура за получаване на нов хибриден органично-неорганичен композитен материал  $\mu\text{SiO}_2@\text{Cr(VI)-III}$  от типа „ядро-обвивка“. Ядрата от микронни сфери силициев диоксид ( $\mu\text{SiO}_2$ ) са синтезирани по оригинална процедура за нарастване на зародиши от субмикронен  $\text{SiO}_2$ , а формирането на слоя йонна течност (III) върху тяхната повърхност е комбинирано с едновременно  $\text{CrO}_4^{2-}$  отпечатване (Cr(VI)-III). Показано е, че експерименталните изотермични сорбционни данни се описват с висока точност от модела на Langmuir, най-вероятно поради формиране на обвивка от мономолекулен слой Cr(VI)-отпечатана йонна течност, обусловено от перфектната сферична морфология на ядрата микроразмерен силициев диоксид – едно съществено предимство на този нов наносорбент в сравнение с традиционните такива на база на силикагел [A5].
- Разработен е екологично съвместим метод за получаване на самостоящи хибридни нанокomпозитни филми с хомогенна структура, висока стабилност и добра механична здравина чрез вграждане на обвити с рафиноза сребърни наночастици (Ag/Raff NPs) в две полимерни матрици - хитозан (CS) и поливинилов алкохол (PVA). Детайлно са охарактеризирани както колоидната стабилност и оптичните свойства на наночастиците в разтворите на двете полимерни матрици, така и оптичните свойства, повърхностната морфология и структурата на нанокomпозитните филми CS-Ag/Raff NPs и PVA-Ag/Raff NPs [A7, A9, A11].

#### **II.1.3.2 Функционални свойства на хибридните органично-неорганични нанокomпозитни материали като наносорбенти за твърдофазна екстракция в процедури за специационен и мултиелементен анализ**

- Доказано е, че хибридните органично-неорганични микронни сфери  $\mu\text{SiO}_2@\text{Cr(VI)-III}$  са ефективен сорбент за бързо и селективно количествено определяне на Cr(VI), отделян от фабрични тъкани. Установени са оптимални условия за екстракционно разделяне на Cr(VI) от Cr(III) и следващо елуиране на Cr(VI), и е разработена валидирана аналитична процедура за количествено определяне на Cr(VI), удовлетворяваща международните стандарти за текстил [A5].

- Показано е, че хибридните нанокompозитни филми от хитозан с вградени сребърни наночастици, обвити с рафиноза, са ефективен сорбент за мултиелементна твърдофазна екстракция и обогатяване на Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) при оптимизирани химични условия. Разработен е аналитичен метод за определяне на Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в повърхностни води, със същественото предимство нанокompозитният филм CS-Ag/Raff NPs да се използва като ефективен наносорбент за *in situ* концентриране на микроелементи на етапа на пробовземане без допълнителни етапи на консервиране на пробите при транспортиране и окончателния лабораторен анализ [A9].
- Разработена е валидирана аналитична процедура за определяне на Al(III), Cd(II) и Pb(II) в хемодиализни разтвори с граници на откриване, които отговарят на изискванията на Европейската фармакопея [A11].
- Разработен е аналитичен метод за определяне на Cr(VI) в повърхностни води с използване на хибридни нанокompозитни филми CS-AgNPs/Raff като ефективен и селективен сорбент на Cr(VI) в присъствие на Cr(III). Аналитичните характеристики на метода удовлетворяват техническите изисквания към аналитични процедури, използвани в програмите за мониторинговия контрол на качеството на повърхностните води, което прави метода приложим в рутинната аналитична практика [A7].

### II.1.3.3 Дентални композитни материали

- За четири дентални композита - два микрохибридни, един микронапълнен и един кондензируем, е показана зависимост между състава и морфологичните характеристики, от една страна, и от друга, степента на фотополимеризация и количеството на отделящия се остатъчен мономер във воден разтвор. Установено е, че по-високата степен на превръщане или по-голямото съдържание на пълнител не обуславят непременно по-малко количество отделящ се остатъчен мономер. Показано е, че последното се определя основно от химичната структура на мономерите и морфологичните особености на полимерната мрежа - по-гладка повърхност, по-плътна и хомогенна структура на напречното сечение при по-високо напълнени с по-малки частици композити са основните причини за по-малко количество остатъчен мономер. Относително гладката повърхност и плътната хомогенна структура на напречното сечение на микрохибридния композит Filtek Z 250 с частици от циркониев и силициев диоксид с неправилна форма обуславят най-висока степен на фотополимеризация и най-малко количество отделящ се остатъчен мономер в сравнение с микронапълнения композит Durafill V, чиято значителна грапавост и нехомогенна структура на напречното сечение, дължаща се най-вероятно на големите

агрегати от микропълнителя силициев диоксид, вградени в предполимеризираната органична матрица, е предпоставка за най-ниска степен на фотополимеризация и най-голямо отделяне на остатъчен мономер [A16].

Накрая на този раздел бих искала да споделя удоволствието си от сериозната и успешната ми съвместна работа със студенти-кръжочници и/или дипломанти в Лабораторията по наука и технология на наночастиците, които са съавтори в част от публикациите по темите в настоящия раздел: *B. Peychev* [A2, D53]; *S. Dobrev* [A4]; *T. Alexandrova* [A6]; *R. Georgiev* [D52]; *D. Damyanov* [D54]; *E. Todorova* [D53]. Споделям и удоволствието от успешната ни съвместна изследователска работа с докторант Любомир Джерахов при изработване на докторската му дисертация (Факултет по химия и фармация, 2013-2016 г., [A7, A9, A11]), както и от съвместната ни работа с докторант Йорданка Узунова (Медицински университет, Фармацевтичен факултет, Пловдив, 2012 г., [A16]), докторант Таня Йорданова (Факултет по химия и фармация, 2013-2014 г., [A12, A15]) и докторант Милена Шкодрова (Биологически факултет, 2014 г. [A14]).

## **II.2 Химическо образование**

### **II.2.1 Публикации, свързани с Международната олимпиада по химия**

- Част от трудовете в това направление са публикации, свързани с работата ми като един от двамата ръководители на националния отбор на България за участие в Международната олимпиада по химия (МОХ) и член на Международното жури [C37-C39]. В тези публикации са представени на български език задачите и решенията им от теоретичните и експерименталните кръгове на МОХ за периода 2011-2013 г., придружени с кратка информация за събитието и сравнителен анализ на представянето на българския отбор. Основният принос на тези публикации е тяхната роля за популяризиране у нас на същността и високото научно ниво на Международната химическа олимпиада, както и ролята им на качествено помагало за подготовка и самоподготовка на олимпийски състезатели.
- Работата ми в периода 2004-2021 г. като член на Националната комисия за провеждане на Националната олимпиада по химия и опазване на околната среда (НОХ) в България е отразена в сборниците с авторски задачи и подробни решения от Областния и Националния кръгове на НОХ (2000-2019 г.) [E1, E2, E4, E5]. Под печат е и сборник със задачите и решенията им от Подборния кръг на олимпиадата по химия в България, въз основа на който се определя Националният отбор на България за участие в Международната олимпиада по химия, в който съм автор на задачите по неорганична химия и физикохимия за периода 2005-2019 г. (поради пандемичната обстановка през

2020 и 2021 г. не е провеждан Подборен кръг). Тези сборници със задачи и примерни решения са единствени по рода си авторски издания с потенциал да служат като учебни пособия за подготовка и самоподготовка на ученици с изявен интерес към химията и състезателен дух, което е основният авторски принос в тези трудове.

### **II.2.2 Учебници, учебни и методични помагала за обучението по химия и опазване на околната среда в средното училище, одобрени от МОН**

- Съавтор съм на три учебници по химия и опазване на околната среда, одобрени от МОН, по които с успех се обучават учениците в средното училища от 2017 г. - за 8-ми и 10-ти клас, задължителна подготовка [E10, E6], и за 9-ти клас, профилирано и професионално образование с интензивно изучаване на чужд език [E9]. Съавтор съм и на две учебни помагала за учениците (работни листове със задачи) [E3, E8] и две методични помагала в помощ на учителите (книги за учителя) [E7, E11], свързани с обучението по химия в 8-ми и 10-ти клас на средното училище, в които се изучават теми по обща и неорганична химия.
- Научното и логически обосновано оформяне на отделните раздели в учебниците, постигнатият баланс в обема, както на учебниците, така и на помагалата, подходящото структуриране и съответствие между учебното съдържание и образователните стандарти, възможността за осмисляне на вътрешно- и междупредметните връзки, както и за обективната оценка на знанията в предложените тестове и задачи за подготовка, самоподготовка, оценяване и самооценяване, са основният авторски принос в тези трудове, свързани с обучението по химия в средното училище.

15.01.2022 г.  
София

Изготвил:



/доц. д-р П. Василева/