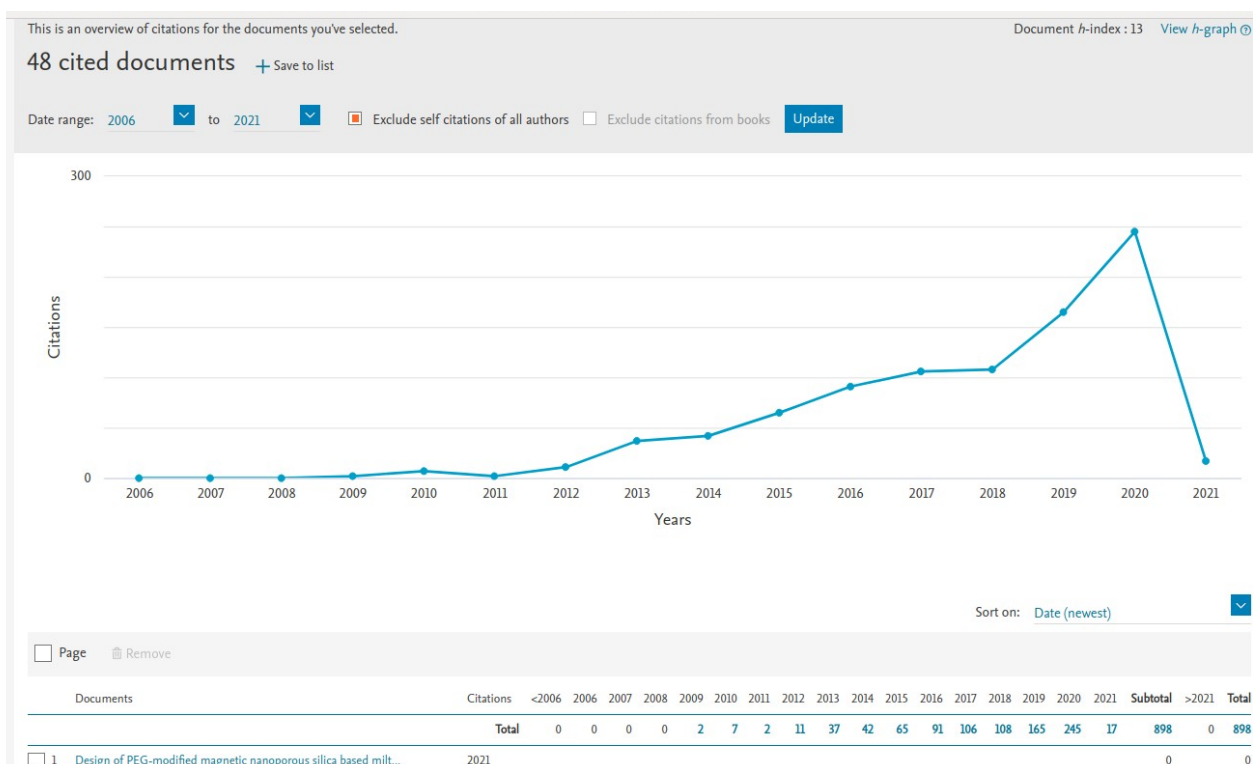


Авторска справка за приносите на научните трудове  
на доц. д-р Петко Стоев Петков  
във връзка с участие в конкурс за професор (професионално направление  
4.2. Химически науки (Теоретична химия)),  
обявен в ДВ, бр. 105 от 11.12.2020 г.

**Обща информация за наукометричните показатели на кандидата.**

Кандидатът е съавтор на 51 научни публикации, от които 49 са в списания с импакт фактор, 2 в списания без импакт фактор и 1 глава от книга. В конкурса за професор, кандидатът участва с 20 научни публикации в списания с импакт фактор (IF) (сумарен IF = 155.83), 19 публикации са в списания с квантил Q1 и една в Q2. Към момента на оформяне на документите за конкурса са забелязани 235 цитата (без да се отчитат автоцитати на всички автори) върху работите участващи в конкурса, h факторът на кандидата е 13. Общият брой на цитатите на кандидата е 898, без да се отчитат автоцитати на всички автори (Фиг. 1). Представените данни за цитируемост и h-фактор на кандидата са извадени от базата данни на Scopus.



Фигура 1. Извадка от базата данни на Scopus за цитиранията (без автоцитирания) в периода 2006-2021 г на доц. Петко Петков.

Научните резултати са представени на над 20 национални и международни форума, като устни доклади и постерни съобщения.

Научните приноси, в представените за участие в конкурса публикации, са в областта на теоретичното моделиране на структурата и електронните свойства на координационни полимери, молекули, клъстери и йони в различна среда. Квантово-химичните изследвания могат да бъдат обединени в следните направления:

- 1) *Моделиране на структурата и електронните свойства на координационни полимери и органични полимери.*
- 2) *Моделиране на взаимодействието на лекарствени молекули с мезопорести материали и биополимери.*
- 3) *Квантово-химично моделиране на спектрални характеристики на молекули или клъстери в различно обкръжение.*
- 4) *Изследване на подвижност на йони с метода на *ab-initio* молекулна динамика.*
- 5) *Други приноси.*

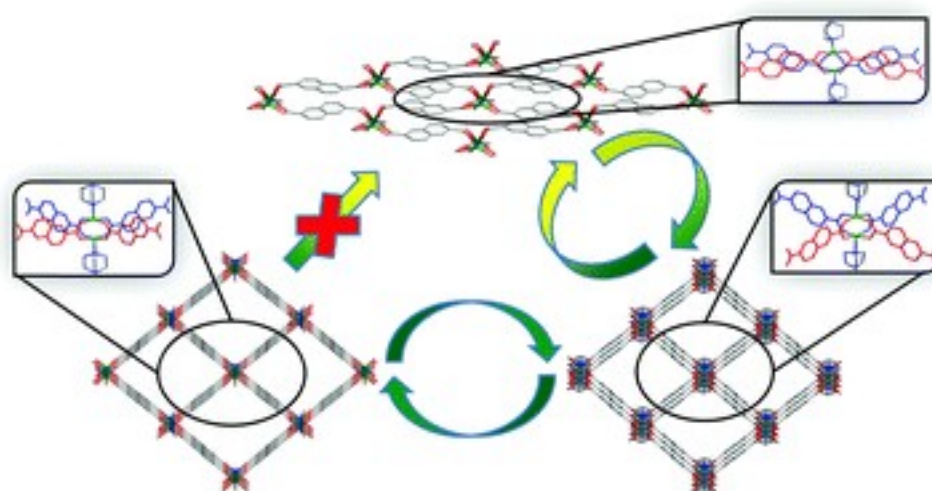
Авторската справка за приносите на кандидата е базирана само на научните трудове, включени в конкурса за професор. Поради тази причина номерацията на публикациите съответства на списъка с научни публикации на кандидата, включени в конкурса.

## **1. Моделиране на структурата и електронните свойства на координационни полимери и органични полимери (публикации номер: 2, 3, 11, 12, 13, 14, 17 и 20).**

### **1.1. Квантово-химично моделиране на структура на „дишащи“ метал-органични рамки**

Метал-органичните рамки (МОР) са координационни полимери изградени от органични лиганди и метални йони, формиращи система от пори с различен размер. Някои МОР показват изразена структурна подвижност на кристалната решетка, която може да доведе до затваряне и повторно отваряне на порите в структурата на МОР при външно въздействие. Такива МОР се наричат „дишащи“. Приносите в тази част са обосновани на изследвания представени в публикации номер **2,13,14,17 и 20**. Изследванията бяха проведени съвместно с експерименталната група на проф. Стефан Каскел от ТУ-Дрезден в рамките на проект за изследване на „дишащи“ МОР. Проектът е във втората си фаза и изследванията и в момента продължават. Особен пример за такива МОР с изразена структурна подвижност на кристалната решетка е

DUT-8(Ni), синтезиран в групата на проф. Каскел. Той е изграден от  $\text{Cu}^{2+}$  йони и нафтаден дикарбоксилатни лиганди, формиращи двумерни слоеве. Тези двумерни слоеве са свързани в перпендикулярно направление от бидентатни 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (дабко) лиганди и така се формира тримерната структура на DUT-8(Ni). В представените резултати в **статия номер 14**, въз основа на изчислените относителни енергии на стабилност на различни тримерни периодични структури с методите на теорията на функционала на плътността показахме, че колективната гъвкавост („дишане“) в DUT-8(Ni) се контролира от конформационна изомерия на лигандите. Използваните органични лиганди на 2,6-нафтаден дикарбоксилна киселина за разлика от широко разпространените в структурата на MOF, 4,4'-бифенил дикарбоксилна киселина, имат нелинейна форма при координиране към медните йони в структурата на DUT-8 (Ni). По този начин стабилизирането на затворените пори чрез дисперсионни взаимодействия между органичните 2,6-нафтаден дикарбоксилни лиганди силно зависи от взаимната ориентация на нелинейната им структура поради възможността за вътрешно молекулно въртене около връзката между ароматната система и карбоксилната група. Тези междулигандни взаимодействия се определят като движеща сила за компенсиране на енергията на деформация в решетката, необходима за затваряне на порите в кристалната решетка на DUT-8(Ni). Наблюдаваното подреждане/стековане на пи-системата на лигандите в затворена форма на DUT-8(Ni) е добре известен мотив, който се среща в графита, но също така, например, в слоести ковалентни органични рамки.



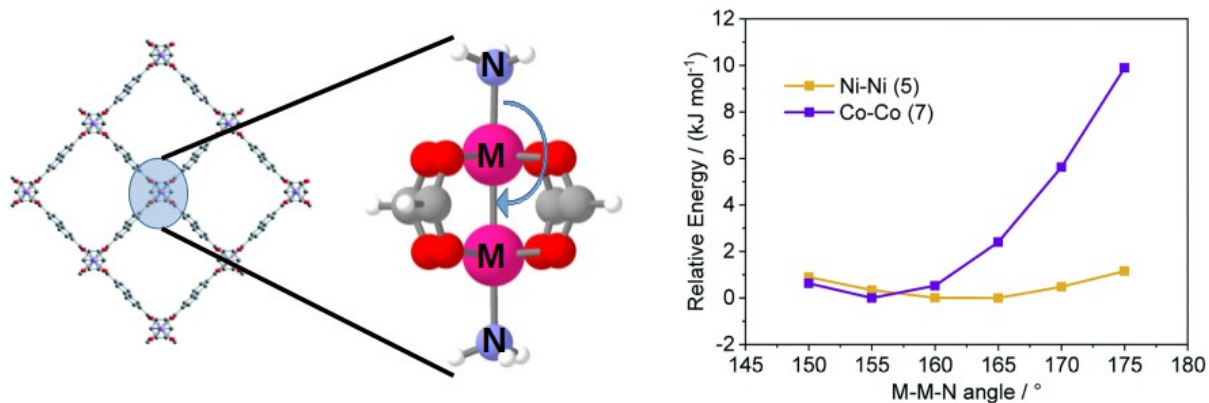
**Схема 1.** Схематично представяне на подреждането на лигандите в структурата на DUT-8(Ni) с подвижна и неподвижна решетка.

Идентифицирани бяха два основни конформера, но по принцип са възможни много други. Гъвкавият („дишащият“) вариант (показващ колективна подвижност в решетката) на DUT-8(Ni) е с  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  за елементарна клетка по-малко стабилен в отворена форма в сравнение с твърдият си аналог (не показва колективна подвижност в решетката) и се затваря спонтанно в отсъствието на абсорбирани молекули в порите на кристалната решетката, като в процеса се отделя значителна енергия от порядък на  $86 \text{ kJ mol}^{-1}$  за елементарна клетка. С метода на мета-динамиката, използван за симулиране на неравновесни процеси, беше изследвана възможността за въртенето на лигандите един спрямо друг в тримерната структура на DUT-8(Ni). Беше установено, че свободната енергия за завъртане на лиганд е от порядъка на  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  за елементарна клетка. По този начин може да се осъществява преминаването между различните конформери. Въпреки че е лесно да се направи разлика между затворени и отворени форми, идентифицирането на различни отворени форми остава предизвикателство поради много сходните кристалографски данни, образуване на домейни от конформери в кристалитите и въздействието на молекулите на разтворителя. Въпреки това, като се има предвид отчетливата геометрия на затворени форми на DUT-8(Ni), заключаваме, че гъвкавата форма на DUT-8(Ni) е свързана с конформационен изомер, при който припокриването между лигандите е енергетично най-изгодно. Използвайки хипотезата, че нелинейните лиганди са подходящи за конструиране на „дишащи“ MOP, бяха изследвани с методите на *ab-initio* молекулната динамика, аналози на DUT-8(Ni) с по-дълги лиганди: антрацен дикарбоксилна киселина (нелинеен лиганд) и 4,4'-бифенил дикарбоксилна киселина (линеен лиганд). Симулациите показаха, че MOP с нелинеен лиганд води до по-ефективно взаимодействие между лигандите при преминаване на структурата от отворена към затворена форма на порите. Процесът е спонтанен при MOP базиран на антрацен дикарбоксилна киселина, докато при линейния лиганд, 4,4'-бифенил дикарбоксилна киселина, структурата на MOP колабира и връзките между лигандите и металните йони се разкъсват, респективно тримерната структура на този тип MOP се нарушава при затваряне на порите. По този начин ние демонстрирахме, че структурното проектиране на затворени метал-органични рамки, при които нелинейната форма на лигандите води до максимизиране на дисперсионните взаимодействия между лигандите, могат да бъдат използвани като средство за рационално проектиране на MOP с голяма подвижност в кристалната решетка. При този подход трябва да се подбере

подходяща система от лиганди с добре балансиран енергетични разлики, т.е. енергията на дисперсионните взаимодействия при затваряне на порите трябва да бъде съизмерима и дори да надвишава енергията на деформация в затворена рамка.

По нататъшни спектрални изследвания (експериментални и теоретични описани в **статия номер 2**) на отворената и затворената форма на решетката на DUT-8(Ni) показаха, че нискочестотните вибрации на решетка играят решаваща роля в процеса на фазово преобразуване на подвижни метално-органични рамки. С Раманова спектроскопия и симулации проведени с метода на молекулната динамика беше изследвана динамиката на кристалната решетка на DUT-8(Ni) в твърда и гъвкава форма. Резултатите показаха, че както отворената, така и затворената фаза на порите в DUT-8(Ni) могат да бъдат еднозначно идентифицирани по ивиците в рамановия си спектър при  $23\text{ cm}^{-1}$  и  $60\text{ cm}^{-1}$ , показващи ефективността на техниката за наблюдение на гъвкавостта на МОР, както и разликите във вибрациите на кристалната решетка в двете фази. Симулациите с метода *ab-initio* молекулна динамика в приближението на Born-Orppenheimer показаха, че наблюдаваните ниско честотни ивици в рамановия спектър съответстват на трептене по диагоналите на порите на решетката, т.е. те са еднозначно свързани с колективните променливи на трансформация на решетката от отворена в затворена форма.

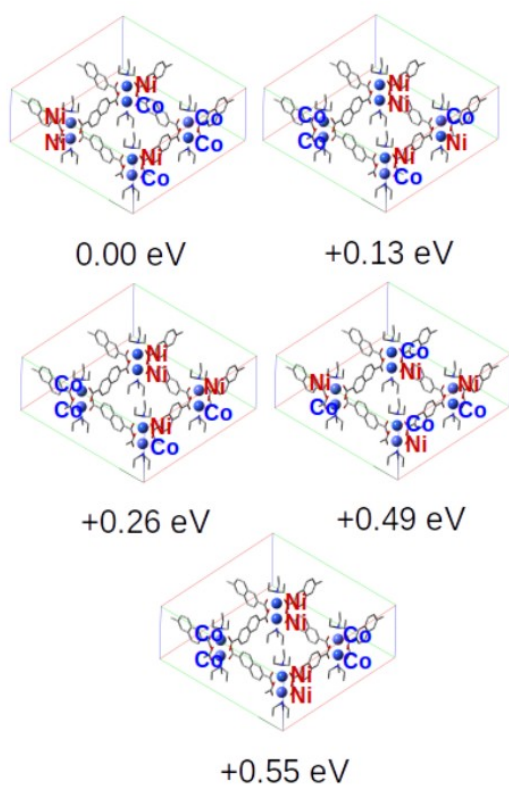
Структурата и свойствата на метал-органични решетки може да бъде манипулирана по два основни начина: промяна на лигандите и/или промяна на металните йони свързващи лигандите. В предходните публикации (2 и 14) беше изследвана възможността за манипулиране на свойствата на „дишащи“ МОР чрез промяна на лигандите. В следващите публикации (**номер 13, 17 и 20**) са представени експериментални и теоретични изследвания за модифициране на дишащите характеристики на DUT-8(Ni) при използване на други метални йон ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ), както и присъствие на два вида йони в кристалната решетка едновременно. При МОР с  $\text{Co}^{2+}$  йони в кристалната решетка и 2,6-нафтален дикарбоксилна киселина, DUT-8(Co), се наблюдава промяна в дишащите му свойства в сравнение с аналога му съдържащ  $\text{Ni}^{2+}$  йони. Необходимото налягане на адсорбента за отваряне на порите на този тип МОР се отмества към по-високи стойности, т.е. наличието на Co йони води до „втвърдяване“ на решетката. Квантово-химичните изчисления на моделни клъстери от DUT-8(Co) сравнени с DUT-8(Ni) показват различна локална структура.



**Схема 2.** Моделни клъстери от възлите на кристалната решетка на DUT-8(Co) и DUT-8(Ni) и потенциална енергия на деформация на ъгъла M-M-N в тях.

Заместването на  $\text{Ni}^{2+}$  с  $\text{Co}^{2+}$  в структурата на DUT-8(M) показва промяна в енергията за деформация на ъгъла M-M-N (Схема 2). Този ъгъл е една от основните деформации, които се наблюдават при „дишане“ на кристалната решетка. Докато при DUT-8(Ni) потенциалът на този ъгъл е сравнително плосък с минимум при 165 градуса, то при DUT-8N(Co) потенциалът е по-стръмен а минимума е изместен към 155 градуса. За моделиране на тримерната структура на DUT-8(Co) беше необходимо да се използва приближението на Хабърд към теория на функционала на плътността за минимизиране на грешката от самовзаимодействие. В рамките на това приближение трябва да се дефинират два параметъра U и J, които зависят от вида и свойствата на конкретната системата. Най-често се използва разликата между тях ( $U - J$ ), като един параметър. Този параметър е известен за доста преходни метали моделирани със софтуер използваващ базиси от плоски вълни. В конкретният случай е използван смесен базис от плоски вълни и от Гаусови функции, поради тази причина известните ( $U - J$ ) параметри са неприложими. За да отрим правилният параметър за метода бяха проведени серия от изчисления с различна стойност на параметъра ( $U - J$ ) и напаснати към експериментални данни за геометрията и спиновото състояние на системата. Така беше изведен като най-подходящ параметър  $U - J = 2.2 \text{ eV}$  за моделиране на DUT-8(Co). Проведените квантово-химични изчисления на тримерната структура показват, че деформацията в структурата зависи от спиновото състояние на Co-йони. Енергетичната разлика между най-стабилното състояние на периодичната структура със затворени пори и отворени пори е  $-91 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Енергията на деформация е  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$ , което е с  $18 \text{ kJ}$

$\text{mol}^{-1}$  по-малко в сравнение с DUT-8(Ni). Разликата в дисперсионната енергия от припокриването на ароматните лиганди между структурата със затворени пори и отворени пори е съизмерима с тази при DUT-8(Ni). По този начин цялостният енергетичен баланс показва по-висока стабилност на структурата със затворени пори на DUT-8(Co) в сравнение с DUT-8(Ni). Тези резултати са в добро съответствие с експериментално наблюдаваните адсорбционни изотерми за двата вида MOP, където се наблюдава отваряне на порите на DUT-8(Co) при по-високо външно налягане при адсорбция на газ спрямо DUT-8(Ni). Беше проверена и възможността за контролиране на „дишащата“ способност на MOP, съдържаща едновременно  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  йони. Тук един от основните проблеми за решаване бе да се установи разпределението на двата вида йони в двудрените метални възли на MOP. С помощта на периодични квантово-химични изчисления на система съдържаща 50%  $\text{Ni}^{2+}$  и 50%  $\text{Co}^{2+}$  йони беше установено, че съществуването едновременно на хетероядрени възли и хомоядрени възли в решетката на DUT-8(Ni,Co) е предпочетено пред формирането само на хомоядрени и само хетероядрени възли (Схема 3). В същото време беше установено експериментално, че налягането за отваряне на порите на MOP със смесени  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  метални йони DUT-8(Ni,Co) е между това за DUT-8(Ni) и DUT-8(Co). Освен с Ni и Co, DUT-8(M) може да бъде синтезиран и с  $\text{Zn}^{2+}$  йони във възлите на решетката. Структурата на DUT-8(Zn) със затворени пори беше получена след проведена ab-initio молекулно динамична симулация в NPT ансамбъл при 300 K и налягане 1 atm, започвайки от структура с отворени пори. МД-симулацията, доведе до спонтанна трансформация на DUT-8(Zn) от структура с отворени до структура със затворени пори за 2 ps.



**Схема 3.** Относителна стабилност на разпределението на 0% Ni<sup>2+</sup> и 50% Co<sup>2+</sup> йони в тримерната структура на DUT-8(Ni,Co).

Изчислените междуатомни разстояния показват, в съответствие с експерименталните данни, че при затваряне на порите възлите на решетката с Zn претърпяват значителна структурна деформация в сравнение с DUT-8 (Ni) и DUT-8(Co). Разстоянието Zn---Zn се удължава с 0,97 Å , от 2,82 до 3,79 Å. Друга забележима деформация в Zn-възлите на решетката е разстоянията Zn – O. От анализа на траекториите на МД-симулацията беше установено, че две от общо осемте разстояния Zn-O в Zn-възлите на решетката са значително удължени при затваряне на порите. Такава деформация в Zn-възли е причина за много по-ниската енергия на деформация в затворената фаза в сравнение с DUT-8 (Ni) и DUT-8(Co). Поради нарушаване на структурата на кристалната решетка при затваряне на порите, решетката на DUT-8(Zn) МОР остава затворена при много по-високи налягания при абсорбция на различни газове и разтворители.



## 1.2. Квантово-химично моделиране на електронната структура на двумерни МОР (Публикации 3, 12)

Метал-органичните рамки, още от тяхното създаване през 90-те години на миналият век, са широко изследвани от структурна гледна точка. Повечето от тях не проявяват подходящи електропроводящи свойства поради наличието на метални йони в структурата им, водещи до локализация на електронната плътност около тях. В последните години обаче се появи нов клас МОР т.нар. спрегнати двумерни МОР. Те са съставени от органични лиганди със спрегната електронна система и метални йони, но имат двумерна слоеста структура. Именно тази им слоеста структура води до появата на интересни електронни и магнитни свойства поради начина на стековане на двумерните слоеве подобно на графит и много ковалентни-органични рамки. Досега основният начин за манипулиране на свойствата на МОР се основава на модификация на лигандите и металните йони, при двумерните МОР обаче има още една степен на свобода за манипулиране на техните електронни свойства а именно начина на стековане на тези двумерни МОР в тримерни структури. В **публикации номер 3 и 12** са представени експериментални и квантово-химични изследвания на електронните и магнитните свойства на такъв тип двумерни слоести МОР. Изследванията са извършени съвместно с експерименталната група на проф. Шинлианг Фенг от ТУ-Дрезден.

Квантово-химичните изчисления, в **публикация 3**, с теорията за функционалността на плътността в рамките на подхода GGA+U, потвърдиха заключението от рентгенографски данни, че най-стабилната тримерна структура на  $\text{Fe}_3(\text{THT})_2(\text{NH}_4)_3$  МОР (THT = 2,3,6,7,10,11-трифенилен хексатиол) представлява наклонен АА начин на стековане на двумерните слоеве. Изчислената зонна структура, и плътността на състоянията, показва полупроводников характер на  $\text{Fe}_3(\text{THT})_2(\text{NH}_4)_3$  МОР с ширина на забранената зона от  $\sim 350$  meV. Ефективните маси на зарядовите носители, са съответно  $m_h^* = 0,78m_0$  и  $m_e^* = 0,98m_0$  за дупките и електроните ( $m_0$  означава масата на електронната в покой). Тези изчисления са в добро съответствие с резултати получени от ИЧ-оптична спектроскопия, който показват ширина на забранената зона  $\sim 250$  meV. В **публикация 13** е изследвана МОР на базата на фталоцианин (Pc) с обща формула  $(\text{K}_3\text{Fe}_2[\text{PcFe}-\text{O}_8])$  със слоеста структура, който показва полупроводниково поведение от p-тип с висока мобилност на зарядовите носители ( $\sim 15$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> при 300 K) и суперпарамагнитна природа до 350 K. Посредством

квантово-химични изчисления беше установен начина на стековане на двумерните  $K_3Fe_2[PCFe-O_8]$  слоеве. Изчислената плътност на състоянията близо до нивото на Ферми показва значителна хибридизация на орбиталите на Fe (d), C (p), O (p) и N (p), което показва висока степен на  $\pi$ -d спрежение в равнината на монослоя. Изоповърхнината на спиновата плътност на  $K_3Fe_2 [PCFe - O_8]$  показва, че спиновата плътност е локализирана предимно върху атомите на Fe във фталоцианиновите ядра, докато квадратните равнинни части ( $Fe-O_4$ ) са слабо поляризирани. За отбелязване е, че степента на окисление на Fe йони във фталоцианиновия пръстен винаги е по-висока от тази в  $Fe-O_4$  участъците, определени посредством промяната на относителна енергия на вътрешните Fe(2p) нива от 1,5–2,5 eV , което подкрепя твърденията за съвместното съществуване на Fe(II)/Fe(III), наблюдавани с фотоелектронна спектроскопия. Тази работа подчертава слоестите спрегнати MOP като клас полупроводникови материали с потенциални приложения в спинтрониката. Поради големият принос към развитието на MOP с потенциално приложение в електрониката и спинтрониката, **публикациите 3 и 12** бяха публикувани в реномирани научни списания като *Nature materials* и *Nature communications*.

### **1.3. Структура на полимерни филми**

В **публикация 11** беше доказана структурата на квази-двумерен слой от полианилин. С теория на функционал на плътността беше оптимизирана геометрията на различни двумерни форми на полианилин с цел намиране на еднозначно съответствие с наличните експериментални данни за доказване на атомистичната структура на изследвания материал. При съпоставяне на структурни данни от AC-HRTEM, GIWAXS и Теория на функционала на плътността, беше определена молекулната структура на квази-двумерен филм от полианилин. Съгласно данните, съседните вериги на полианилин по посока b на елементарната клетка са противоположно ориентирани една спрямо друга с  $\pi$ - $\pi$  стековане по ръбовете на припокриване между отделните полимерни вериги.

Основният принос от проведените теоретични и експериментални изследвания на „дишащи“ MOP, в статии 2, 13, 14, 17 и 20 е насочен към изясняване на ролята на нелинейни лиганди за „дишащата“ способност на DUT-8(M) тип MOP от една страна и от друга страна настройване на степната на твърдост в процеса на отваряне и

затваряне на порите чрез включване на различни метални йони в кристалната решетка на „дишащи“ DUT-8(M) тип MOP.

Основните приноси в статии 3 и 12 се отнасят към: 1) използване на квантово-химични изчисления (DFT) за доказване на структурата и начина на стековане на слоести MOP. 2) Определяне на промяната в електронната структура и магнитното състояние при различни начини на стековане и 3) Определяне на ефективната маса на зарядовите носители в такъв тип материали.

В статия 11 основните приноси са свързани с конструиране на различни модели на квази-двумерен полианилин, провеждане на геометрична оптимизация и сравнение с експериментални данни за доказване на молекулна структура.

*В направление 1 приносите на кандидата са свързани с цялостно провеждане на квантово-химичните изчисления, създаване на атомните модели, анализа на данните, съпоставка с експериментални данни, описание на резултатите и активно участие в изготвянето на ръкописите на статиите.*

## **2. Моделиране на взаимодействието на лекарствени молекули с мезопорести материали и биополимери (публикации номер: 4, 8, 9, 10, 19)**

**Публикации номер 4, 9, 10, 19** включват експериментално и теоретично изследване на взаимодействието на лекарствени молекули (кварцетин, куркумин, верапамил, милетфозин, доксорубицин) с мезопорести материали и биополимери използвани за техни носители. Изследванията от публикации номер 4, 9, 10, 19 бяха проведени в сътрудничество с експерименталната група на проф. Маргарита Попова (ИОХЦФ-БАН).

Композитна система, включваща силикатна мезопореста наночастица KIT-6 и полиелектролитен комплекс (к-карагенан / хитозан) е използвана като обещаващ носител за ефективно доставяне на лекарствени форми в организма. Силикатни наночастици KIT-6 с размери около 45 nm бяха синтезирани и пост-синтетично модифицирани с amino-групи. Квантово-химичното моделиране ни позволи да разграничим някои молекулни аспекти на взаимодействието на кварцетин с функционализирания с amino-групи носител. Адсорбцията на кварцетинови молекули е значително (повече от два пъти) по-силна към amino-група на неутрален носител, отколкото с amino група от протонираната NH<sub>2</sub>-KIT-6 силикатна

наночастица. При неутралният носител, NH<sub>2</sub>-KIT-6, най-стабилните комплекси се образуват с една от фенолните ОН групи от пръстен В на кверцетиновата молекула като протоно донор за осигуряване на висок капацитет на зареждане с лекарството. При протонирания NH<sub>2</sub>-KIT-6 свързването на кверцетин е по-слабо, както и водородната връзка образуван чрез Н атом от -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> и карбонилен кислороден център от кверцетинова молекула. Тази значително по-ниска енергия на адсорбция на кверцетин към протонирания носител осигурява по-лесното освобождаване на лекарствената молекула. Т.е. неутралният носител има висок капацитет поради високата енергия на адсорбция на кверцетин, а при промяна на киселинността на средата и протониране на носителя освобождаването на лекарството става в много по-голяма степен. (**Публикация 4**)

По аналогичен начин беше изследвана и стабилността на кето и енолна форма на куркумин адсорбиран към силикатен носител модифициран с повърхностни амино-групи (**Публикация 9**). Въпреки че енергията на адсорбция на най-стабилните комплекси с енолна- и оксо- форма на куркумин с непротониран и протониран носител (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> и (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> са близки ~ -40 kJ/mol, комплексите с енолната форма са по-стабилни с 10–20 kJ/mol от тези на оксоформа поради разликата в стабилността на двете форми в разтвор и газова фаза. Повечето стабилни комплекси на куркумин с протонирана амино група (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> се образуват, когато протонираната амино-група взаимодейства с О-център от карбонилна група, независимо от формата на куркумин (енол или кето), докато куркуминът (както в енолна, така и в кето форма) си взаимодейства с неутралните амино-групи посредством фенолната си -ОН група. Освен енергията на адсорбция бяха изчислени и вибрационните честоти на стабилните комплекси и бяха сравнени отместванията в характеристични ивици с експериментални данни. Наблюдава се добро съответствие в отместванията на ключови ивици след адсорбция на лекарствената молекула (**Публикация 9**). Като продължение на предходните изследвания , в **публикация 10**, бяха изследвани допълнително модифицирани силикатни носители с -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H и -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH функционални групи. Квантово-химични изчисления и в този случай бяха използвани за охарактеризиране на вида, стабилността и локалната структура на адсорбираните лекарствени молекули (верапамил) върху носителя. Беше установено, че верапамил се свързва сравнително слабо с -SO<sub>3</sub>H и -COOH функционални групи. Комплексите се

образуват посредством водородна връзка между  $-\text{SO}_3\text{H}$  или  $-\text{COOH}$  функционалните групи на матрицата и  $-\text{CN}$  или метокси група на молекулата верапамил. Енергиите на свързване варират от  $-20$  до  $-50$  kJ/mol. Установихме също, че комплексите с участие на третичната amino група във верапамил са с по-високи енергии на свързване, но изчислените ИЧ-честоти в тези случаи се различават от експерименталните. Следователно такива комплекси не би трябвало да се формират експериментално, най-вероятно поради стерични причини. При изследванията на адсорбция на милтефозин (**публикация 19**) върху силикатна повърхност съдържаща силанолни или комбинация от силанолни и amino групи, беше направено опростяване на лекарствената молекула с цел оптимизиране на процеса на изчисленията а именно дългата алифатна верига  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}$ , която е свързана с  $\text{PO}_4^{3-}$  групата в милтефозин беше заместена с по-къс остатък  $\text{C}_4\text{H}_9$ . Така проведените изчисления показаха, че най-стабилен адсорбционен комплекс се получава когато лекарствената молекула се координира с фосфатната си група към силанолните групи на носителя и формира три сравнително здрави Н-връзки. При модифициране на повърхността на носителя с amino-групи се наблюдава почти двойно намаляване в енергията на адсорбция на моделната лекарствена молекула. В **публикация 8**, беше изследван потенциала на капсулиран доксорубицин за намаляване както на жизнеспособността на меланомните клетки, така и на туморния растеж в модел на миши меланом. Пригответените, натоварени с доксорубицин наночастици хитозан / алгинат имат среден диаметър около 300 nm и отрицателен дзета-потенциал. Класическите молекулно-динамични симулации разкриват, че високата ефективност на капсулиране (над 90%) се дължи главно на електростатично взаимодействие между доксорубицин и натриев алгинат, въпреки че дипол-дипол и хидрофобни взаимодействия също могат да допринесат за такава допълнителна стабилизация.

*В направление 2 приносите на кандидатът са свързани с конструиране на атомистични модели на симулираните системи. Изчисленията са направени съвместно с Х.Александров, И.Колева. Анализа на данните е направен съвместно с Х.Александров, И.Колева, Г. Вайсилов.*

### **3. Квантово-химично моделиране на спектрални характеристики на молекули или клъстери в различно обкръжение. (публикации номер 1,5,16,18)**

В публикация номер 5 беше изследвана вибрационната динамика на O-H връзките в  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с помощта на фемтосекундна инфрачервена спектроскопия и Теория на функционала на плътността. Пробата от  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  съдържа циклични водни тримери разположени в една равнина, в които практически не се наблюдава директно взаимодействие между водните молекули (H-връзки). Изчислените вибрационни честоти показват основно симетричен или асиметричен характер. Поради симетрията на кристала  $R\bar{6}3/m$ , вибрационните модове са напълно делокализирани и не възпроизвеждат разцепването на ивицата за асиметричната вибрация в експерименталните спектри. За два тримера, разположени в две съседни успоредни равнини, изчисленията показват, че двойки водни молекули, поставени от противоположните страни на бариерен катион, вибрират или във фаза, или в противофаза. Тази фазова връзка е валидна и за трите водни димера, което показва силно влияние между съседни тримери в кристалната решетка. В тази публикация въз основа на теоретични изчисления и анализи ние показваме, че информацията от stady-state и time-resolved спектроскопия, приложена към кристални системи, може да допринесе за обяснение на атомистично ниво на основни релаксационни процеси.

Фотофизичните свойства на три производни на 3-диетилфосфокумарин бяха изследвани в публикация 16 чрез транзиентна абсорбционна спектроскопия и DFT изчисления. Беше установено, че измереният живот на първото възбудено синглетно състояние зависи от вида на халогена в 6-та позиция: 40 ps за не заместеното съединение, 100 ps за кумарин заместен с Cl и 24 ps за кумарин заместен с Br. Този резултат е в явно противоречие с оцененият квантов добив за синглет-триплетен преход, който нараства с атомното тегло на заместителя и е известен като ефект на тежкия атом. DFT изчисленията и на трите съединения (незаместен 3-диетилфосфокумарин и заместен с Cl или Br в 6-та позиция) показват, че основната причина за това поведение е различният състав на HOMO при заместване на кумарина в 6-та позиция, докато LUMO е сходна по произход и за трите съединения. И при трите изследвани съединения оптичното възбуждане води до вътрешно-молекулен трансфер на заряд от неподделените електронни двойки при халогена към  $\pi^*$  молекулните орбитали на спрегнатата система на кумарина и по този начин се получава значителна промяна в молекулярния диполен момент. Това явление

в комбинация с ефекта на тежките атоми позволява независим контрол на живота на синглетното възбудено състояние и квантовият добив на синглет-триплетното възбуждане в изследваните производни на 3-диетилфосфокумарин.

В **публикация 1**, използвахме криогенна йонна вибрационна спектроскопия, за да охарактеризираме структурата и вътрешната подвижност на  $V_{13}^+$  клъстер. Спектърът на фотодисоциация в инфрачервената област (IRPD) на  $D_2$ -маркиран  $^{11}B$  изотопен аналог на клъстера  $V_{13}^+$  се намира в диапазона от 435 до  $1790\text{ cm}^{-1}$ . При сравнения на експерименталните със симулирани с теория на функционала на плътността ИЧ-спектри на ниско енергетични изомери на  $V_{13}^+$  бе установена равнинна двойно пръстенна структура на клъстера  $V_{13}^+$  (10 атомен голям пръстен и малък 3 атомен пръстен, като малкият пръстен е разположен във вътрешността на големия пръстен). Симулациите с молекулна динамика на Born-Oppenheimer DFT показват, че  $V_{13}^+$  проявява вътрешно квази-въртене между двата пръстена още при 100 K. Вибрационните спектри, получени от тези симулации, позволяват да се извлекат първите спектрални доказателства от IRPD спектъра за изключителната подвижност на двата пръстена в  $V_{13}^+$  един спрямо друг. Поради значимостта на фундаменталните изводи, тази публикация беше поместена на корица и приета за печат в *Angewandte Chemie Int Ed.* през 2017 г. като *VIP* статия.

Повърхностните нитрати са силни окислители и лесно взаимодействат с различни редуциращи агенти. Вече е добре установено, че участват в много реакции на каталитична конверсия на  $NO_x$ , напр. селективна каталитична редукция (SCR) на азотни оксиди с редуктори и с амоняк. Реакционната способност на нитрати формиращи на оксидна повърхност зависи от различни фактори например както от тяхната структура така и от вида на катионите, с които са свързани. ИЧ-спектроскопията е една от най-широко използваните техники за откриване на повърхностни нитрати. В **публикация 18** докладваме резултатите от комбинирано FTIR и DFT изследване на вида на нитратите, образувани по време на ко-адсорбцията на  $NO + O_2$  върху повърхност от цериев диоксид, избран като моделен оксид. Цериевият диоксид е компонент в много катализатори за превръщане на  $NO_x$ . Анализът на литературата показва, че има неяснота при определяне на вида на образуващите се нитрати върху оксидна повърхност. Нитратите се охарактеризират с набор от три ивици в ИЧ спектъра си в диапазона  $1700 - 900\text{ cm}^{-1}$ , но много често определени структури са свързани само с една или две ИЧ-честоти. Дори когато се

наблюдава пълният набор от ИЧ ивици, се наблюдават проблеми при идентифициране на тяхната структура. Повърхностните нитрати се разделят обикновено на три вида: бидентатен (хелатиращ), мостов и монодентатен. Тази класификация обаче не отговаря на реалната структура по редица причини. Например бидентатните нитрати са обикновено хелатни и мостови а тридентатни нитрати на практика не се обсъждат. В настоящата работа, базирана на комбинирани ИЧ и DFT изследвания върху образуваните нитрати върху повърхност на цериев диоксид, предлагаме нова класификация на повърхностните нитрати. В допълнение към наличната класификация, която включва разделянето на повърхностни нитрати в три основни типа (моно- би- и три-дентатни нитрати), класификацията взема предвид броят на металните катиони, към които е свързан всеки нитратен кислороден атом. Тази класификация прави възможно отнасянето на конкретен тип нитрат към конкретен набор от ивици в ИЧ спектъра на нитратите.

*В направление 3, публикации 1, 5 и 16 кандидатът е извършил всички изчисления/симулации и анализ на данни самостоятелно. Участвал е и в изготвянето и публикационния процес на съответните публикации. В публикация 18 изчисленията са направени съвместно с Х.Александров.*

#### **4. Изследване на подвижност на йони с метода на *ab-initio* молекулна динамика (публикации номер 6, 15)**

Целта в **обзорна статия 6** бе да се направи цялостен преглед върху позицията и начина на свързване алкални и алкалоземни метални йони, компенсирани заряда на йонизирани групи в РНК. Анализирани са кристалографски, спектроскопски изследвания и симулации с *ab-initio* молекулна динамика. Приносите в обзорната статия са резултатите от симулации с *ab-initio* молекулна динамика за координирането на  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  йони към фосфатни групи в РНК, проведени в явен разтворител вода. Проведените симулации показват, че  $\text{Na}^+$  йоните са значително по-подвижни от  $\text{Mg}^{2+}$  йоните при свързване към фосфатни групи в РНК. През цялото време на симулацията  $\text{Mg}^{2+}$  йоните не променят позицията си спрямо началното състояние, те или остават координирани към фосфатните групи или остават солватирани в разтвора. За разлика от  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  йоните се координират обратимо към фосфатните групи на РНК, като се наблюдава определено характеристично време на координиране към фосфатните групи и съответно солватирани в разтвора.



Вибрационният анализ на системата, включително и молекулите на разтворителя в явен вид, показват промяна в симетричното трептене на фосфатните групи, което може да бъде използвано за определяне на позицията на разглежданите противойони спрямо фосфатните групи. Когато противойоните не са свързани към фосфатните групи се наблюдават ниско и високочестотните зони на трептене на фосфатните групи. Когато обаче към тях се координира противойона интензитета на ниските честоти намалява значително, докато този за високочестотната област нараства съществено.

Разделянето на изотопите на водорода е много важен проблем поради необходимостта от деутерии за нуждите на термоядрения синтез. Експериментално е установено, че Ван дер Ваалсови кристали като хексагонален борен нитрид (h-BN) и молибденов дисулфид ( $\text{MoS}_2$ ) могат да служат за транспортиране и разделяне на водородни изотопи през междуплоскостното пространство. Експериментите обаче не могат да разграничат дали транспортираните частици са протони ( $\text{H}^+$ ) или атоми на протий (H). В **публикация 15** са докладвани теоретичните изследвания, които показват, че атомите на протий, а не протоните, се транспортират през междуплоскостното пространство на такива кристали. *Ab-initio* изчисления, съчетани с метода на метадинамика показват, че за h-BN и  $\text{MoS}_2$  механизмът на дифузия както на протоните, така и на атомите на протий (H) включва процес на прескачане между съседни слоеве. Този процес се подпомага от ниско-енергетични фононни вибрации. Коефициентът на дифузия на протий, изведен от проведените МД-симулации съответства на експеримента, докато за протоните той е с няколко порядъка по-нисък. Това показва, че в експеримента се наблюдава транспорт на атомите на протий а не протни през междуплоскостното пространство на Ван дер Ваалсови кристали. Тези резултати позволяват цялостна интерпретация на експериментални резултати за транспортирането на водородни изотопи през междуплоскостното пространство на Ван дер Ваалсови кристали и могат да помогнат за създаване и на други материали за приложение в разделяне на водородни изотопи.

*Приносите на кандидата в направление 4 са свързани с въвеждане на двама докторанти (Стефан Колев от ФХФ-СУ и Yun An от Университета в Лайпциг) в теоретичните основи и детайли по провеждане на ab-initio молекулна динамика и метадинамика, част от симулациите и анализа на всички данни са направени от*

кандидата. Кандидатът също има принос при изготвяне на съответните ръкописи.

## **5. Други изследвания**

Катализът е много важен процес в промишлеността и лабораторните практики, особено от гледна точка на принципите на зелената химия. Въпреки това екологичният характер на хетерогенните катализатори, съдържащи компоненти от преходни метали, все още не е оценен. Поради това, в **публикация 7** извършихме цялостна оценка на 18 хетерогенно каталитични системи съдържащи преходни метали (Pd, Pt, V, Co, Ni, Mo, Ru, Mn, Au, Cu, Cd, Zr, Fe, Rh, Ir, Sn, Zn, Ag). Беше направено класиране на отделните преходни метали според съответните критерии, като токсичността на чистите метали и металните соли спрямо рибите, *Daphnia magna* и водораслите/растенията, токсичността на металите върху плъховете чрез поглъщане, канцерогенността, степента на изчерпаемост на запасите от съответните метали, точката на кипене и енергията за отделяне на атом от дадения метал (изчислена като сила на връзката метал-метал в двуатомни клъстери на преходни метали). Беше използвана TOPSIS методологията, чиято цел е да намери най-добро решение от всички възможни. Въз основа на изброените критерии беше установено, че рутений, желязо и молибден са едни от най-благоприятните компоненти за разлика от никела, кобалта и родия.

*Основният принос към това изследване е запознаване на другите изследователи от колектива с характеристиките на хетерогенно-каталитични системи, дефиниране на обектите и събиране на данни и/или изчисляване на такова където е необходимо и не на последни място участие в изготвянето на ръкописа и публикационния процес.*

Изготвил:



*/Петко Петков/*