

Резюмета на рецензираните публикации
на доц. д-р Петко Стоев Петков
на български език и на един от езиците,

които традиционно се ползват в съответната научна област (английски език)

1. Fagiani, M. R.; Song, X.; **Petkov**, P.; Debnath, S.; Gewinner, S.; Schöllkopf, W.; Heine, T.; Fielicke, A.; Asmis, K. R. Structure and Fluxionality of B₁₃⁺ Probed by Infrared Photodissociation Spectroscopy. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (2), 501–504. <https://doi.org/10.1002/anie.201609766>.

Q1; IF(2017) = 11.73 (46 цитата)

We use cryogenic ion vibrational spectroscopy to characterize the structure and fluxionality of the magic number boron cluster B₁₃⁺. The infrared photodissociation (IRPD) spectrum of the D₂-tagged all-¹¹B isotopologue of B₁₃⁺ is reported in the spectral range from 435 to 1790 cm⁻¹ and unambiguously assigned to a planar boron double wheel structure based on a comparison to simulated IR spectra of low energy isomers from density-functional-theory (DFT) computations. Born–Oppenheimer DFT molecular dynamics simulations show that B₁₃⁺ exhibits internal quasi-rotation already at 100 K. Vibrational spectra derived from these simulations allow extracting the first spectroscopic evidence from the IRPD spectrum for the exceptional fluxionality of B₁₃⁺.

Използвахме криогенна йонна вибрационна спектроскопия, за да охарактеризираме структурата и вътрешната подвижност на B₁₃⁺ клъстер. Спектърът от инфрачервена фотодисоциационна спектроскопия (IRPD) на D₂-маркирания ¹¹B изотопен аналог на B₁₃⁺ се намира в спектралния диапазон от 435 до 1790 cm⁻¹. При сравнения на експерименталните със симулирани с теория на функционала на плътността ИЧ-спектри на ниско енергетични изомери на B₁₃⁺ е установена равнинна двойно пръстенна структура на B₁₃⁺ (10 атомен голям и малък 3 атомен пръстен, като малкият пръстен е във вътрешността на големия). Симулациите с молекулна динамика на Born–Oppenheimer DFT показват, че B₁₃⁺ проявява вътрешно квази-въртене още при 100 K. Вибрационните спектри, получени от тези симулации, позволяват да се извлекат първите спектроскопски доказателства от IRPD спектъра за изключителната подвижност на двата пръстена в B₁₃⁺ един спрямо друг.

2. Krylov, A.; Vtyurin, A.; **Petkov**, P.; Senkovska, I.; Maliuta, M.; Bon, V.; Heine, T.; Kaskel, S.; Slyusareva, E. Raman Spectroscopy Studies of the Terahertz Vibrational Modes of a DUT-8 (Ni) Metal–Organic Framework. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (47), 32099–32104. <https://doi.org/10.1039/c7cp06225g>.

Q1; IF(2017) = 3.99 (14 цитата)

Low-frequency lattice vibrational modes have been discussed to play a crucial role in the phase transformation process of flexible metal–organic frameworks (MOFs). Therefore, Raman spectroscopy was applied to study the lattice dynamics of a pillared layer DUT-

8(Ni) framework (DUT – Dresden University of Technology), existing in rigid and flexible forms. Both the open and the close pore phases could be unambiguously identified by breathing mode bands at 23 cm^{-1} and 60 cm^{-1} in the corresponding Raman spectra, showing the efficiency of the technique for monitoring the flexibility of MOF materials as well as the differences in the lattice vibrations of the two phases. Born–Oppenheimer Molecular Dynamics simulations showed that observed low-frequency bands indeed correspond to the oscillation of the breathing mode along the diagonals of the pore channels. Moreover, the directional character of low-frequency vibrations in the flexible version of DUT-8(Ni) could be visualized by the orientation dependent Raman spectroscopy experiment.

Дискутирани са ниско честотни вибрационни режими на решетка, които играят решаваща роля в процеса на фазова трансформация на “дишащи” метал-органични решетки (MOF). Поради това е използвана Раманова спектроскопия за изследване на динамика на решетката в DUT-8 (Ni) (DUT – Dresden University of Technology), съществуващ в твърда и подвижна форма. Както отворената, така и затворената фаза на порите могат да бъдат еднозначно идентифицирани чрез ивици съответстващи на процеса на “дишане” на решетката при 23 cm^{-1} и 60 cm^{-1} в съответните Раманови спектри, показващи ефективността на техниката за наблюдение на гъвкавостта на MOF материали, както и разликите в вибрациите на решетката на двете фази. Симулациите с молекулната динамика на Борн-Опенхаймер показаха, че наблюдаваните ниско честотни ивици наистина съответстват на трептенето на решетката, което на диагоналите на порестите канали. Освен това, насоченият характер на ниско честотните вибрации в гъвкавата версия на DUT-8(Ni) може да бъде визуализиран чрез експеримент за ориентирано зависима Раманова спектроскопия.

3. Dong, R.; Han, P.; Arora, H.; Ballabio, M.; Karakus, M.; Zhang, Z.; Shekhar, C.; Adler, P.; **Petkov**, P. S.; Erbe, A.; Mannsfeld, S. C. B.; Felser, C.; Heine, T.; Bonn, M.; Feng, X.; Cánovas, E. High-Mobility Band-like Charge Transport in a Semiconducting Two-Dimensional Metal–Organic Framework. *Nat. Mater.* **2018**, *17* (11), 1027–1032. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0189-z>.

Q1; IF(2018) = 31.03 (84 цитата)

Metal–organic frameworks (MOFs) are hybrid materials based on crystalline coordination polymers that consist of metal ions connected by organic ligands. In addition to the traditional applications in gas storage and separation or catalysis, the long-range crystalline order in MOFs, as well as the tunable coupling between the organic and inorganic constituents, has led to the recent development of electrically conductive MOFs as a new generation of electronic materials. However, to date, the nature of charge transport in the MOFs has remained elusive. Here we demonstrate, using high-frequency terahertz photoconductivity and Hall effect measurements, Drude-type band-like transport in a semiconducting, π -d conjugated porous $\text{Fe}_3(\text{THT})_2(\text{NH}_4)_3$ (THT, 2,3,6,7,10,11-

triphenylenehexathiols) two-dimensional MOF, with a room-temperature mobility up to $\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The temperature-dependent conductivity reveals that this mobility represents a lower limit for the material, as mobility is limited by impurity scattering. These results illustrate the potential for high-mobility semiconducting MOFs as active materials in thin-film optoelectronic devices.

Метал-органичните решетки (MOF) са хибридни материали, базирани на кристални координационни полимери, които се състоят от метални йони, свързани с органични лиганди. В допълнение към традиционните приложения в съхранението и разделянето на газове или катализа, кристалната решетка с далечен порядък на MOF, както и регулируемото свързване между органичните и неорганичните части, води до неотдавнашното развитие на електропроводими MOF като ново поколение на електронни материали. Към днешна дата обаче транспортът на заряда в метал-органичните решетки остава неизяснен. Тук демонстрираме, използвайки високочестотна THz фото проводимост и измервания на ефекта на Хол, "банд"-транспорт от тип Drude в полупроводим, π -d спрегнат порест $\text{Fe}_3(\text{THT})_2(\text{NH}_4)_3(\text{THT}, 2,3,6,7,10,11\text{-трифениленхексатиол})$ двумерен MOF, с мобилност на зарядовите носители при стайна температура до $\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Температурно зависимата проводимост показва, че тази мобилност представлява долна граница за материала, тъй като мобилността на зарядовите носители е ограничена поради разсейване от примеси. Тези резултати илюстрират потенциала полупроводникови MOF като активни материали в тънкослойни оптоелектронни устройства.

4. Popova, M.; Trendafilova, I.; Tsacheva, I.; Mitova, V.; Kyulavska, M.; Koseva, N.; Mihály, J.; Momekova, D.; Momekov, G.; Aleksandrov, H. A.; Marinova, S. G.; **Petkov, P. S.**; Vayssilov, G. N.; Szegedi, A. Amino-Modified KIT-6 Mesoporous Silica/Polymer Composites for Quercetin Delivery: Experimental and Theoretical Approaches. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *270*, 40–47.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.002>.

Q1; IF(2018) = 4.28 (5 цитата)

The composite system comprising mesoporous silica nanoparticle KIT-6 with I3ad symmetry and polyelectrolyte complex (κ -carrageenan/chitosan/ κ -carrageenan) was utilized as a promising carrier for the effective delivery of quercetin. KIT-6 silica nanoparticles with sizes around 45 nm were synthesized and modified with amino groups by post-synthesis method. Quercetin was successfully loaded into the amino-modified KIT-6 silica by incipient wetness impregnation or by solid state method. The quercetin-loaded KIT-6NH₂ particles were coated by a two-layer polymer complex of oppositely charged polysaccharides. All the materials were characterized by XRD, N₂ physisorption, thermal

gravimetric analysis, AFM and ATR FT-IR spectroscopy. In-vitro release profile of quercetin loaded formulations was studied in a phosphate buffer with pH = 6.8. Polymer coated KIT-6NH₂ formulations prepared by both methods showed slower quercetin release compared to that from the uncoated ones. ATR-FT-IR spectroscopic data suggested weak interaction of quercetin with the NH₂-KIT-6. Density functional modeling revealed some aspects of quercetin bonding to the functionalized carrier at molecular level. The binding of quercetin to the protonated amino-functionalized silica carrier via the carbonyl group of the drug is more than twice weaker than the binding to the neutral carrier, which allows to be released easily as could be observed experimentally. The cytotoxicity potential of the mesoporous carrier was studied in three human cell lines (HEK-293, HL-60 and HUT-78). A comparative evaluation of the cytotoxic effect of quercetin loaded system vs. free drug was investigated in HUT-78 cell line.

Композитната система, включваща мезопореста силициева наночастица KIT-6 със симетрия I3ad и полиелектролитен комплекс (к-карагенан/хитозан/к-карагенан) е използвана като обещаващ носител за ефективно доставяне на кверцетин. Наночастиците силициев диоксид KIT-6 с размери около 45 nm, са синтезирани и модифицирани с аминогрупи, чрез пост-синтетичен метод. Кверцетинът се импрегнира успешно в аминомодифицирания силициев диоксид KIT-6, чрез начална импрегнация с влага или чрез метод на твърдо състояние. Натоварените с кверцетин частици KIT-6NH₂ бяха покрити с двуслоен полимерен комплекс от противоположно заредени полизахариди. Всички материали се характеризират с XRD, N₂ физисорбция, термичен гравиметричен анализ, AFM и ATR FT-IR спектроскопия. Профилът на in vitro освобождаване на проби, заредени с кверцетин, се изследва във фосфатен буфер с pH = 6,8. Съставите на KIT-6NH₂ с полимерно покритие, приготвени по двата метода, показват по-бавно освобождаване на кверцетин, в сравнение с това от непокрытите. Спектроскопските данни на ATR-FT-IR предполагат слабо взаимодействие на кверцетин с NH₂-KIT-6. Проведени изследвания, използвайки теория на функционала на плътността разкриват някои аспекти на свързването на кверцетин с функционализирания носител на молекулно ниво. Свързването на кверцетин с протонирания amino-функционализиран силициев носител, чрез карбонилната група на лекарството, е повече от два пъти по-слабо от свързването с неутралния носител, което позволява лесно освобождаване, както може да се наблюдава експериментално. Потенциалът за цитотоксичност на

мезопорестия носител е изследван в три човешки клетъчни линии (HEK-293, HL-60 и HUT-78). Сравнителна оценка на цитотоксичния ефект на заредена с кверцетин система, спрямо безплатно лекарство беше изследвана в линия HUT-78cell.

5. Hutzler, D.; Brunner, C.; **Petkov**, P. S.; Heine, T.; Fischer, S. F.; Riedle, E.; Kienberger, R.; Iglev, H. Dynamics of the OH Stretching Mode in Crystalline Ba(ClO₄)₂·3H₂O. *J. Chem. Phys.* **2018**, 148 (5). <https://doi.org/10.1063/1.5007040>. **Q1; IF(2018) = 2.97 (1 цитат)**

The vibrational dynamics of the OH stretching mode in Ba(ClO₄)₂ trihydrate are investigated by means of femtosecond infrared spectroscopy. The sample offers plane cyclic water trimers in the solid phase that feature virtually no hydrogen bond interaction between the water molecules. Selective excitation of the symmetric and asymmetric stretching leads to fast population redistribution, while simultaneous excitation yields quantum beats, which are monitored via a combination tone that dominates the overtone spectrum. The combination of steady-state and time-resolved spectroscopy with quantum chemical simulations and general theoretical considerations gives indication of various aspects of symmetry breakage. The system shows a joint population lifetime of 8 ps and a long-lived coherence between symmetric and asymmetric stretching, which decays with a time constant of 0.6 ps.

Вибрационната динамика на ОН в Ba(ClO₄)₂ трихидрат е изследвана с помощта на фемтосекундна инфрачервена спектроскопия. Пробата предлага равнинни циклични водни тримери в твърда фаза, които практически нямат взаимодействия от типа на водородни връзки между водните молекули. Селективното възбуждане на симетричното и асиметрично трептене води до бързо релаксация, докато едновременното възбуждане води до “квантово биене”, което се проявява като комбиниран тон, който доминира в обертоновия спектър. Комбинацията от “steady-state” и “time-resolved” спектроскопия с квантово химични симулации и общи теоретични съображения дава индикация за различни аспекти на понижаване на симетрията в кристала. Системата показва живот на възбудено състояние на вибрациите от 8 ps и дълготрайна кохерентност между симетрично и асиметрично трептене, което затихва с времева константа от 0,6 ps.

6. Kolev, S. K.; **Petkov**, P. S.; Rangelov, M. A.; Trifonov, D. V.; Milenov, T. I.; Vayssilov, G. N. Interaction of Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ Counter Cations with RNA. *Metallomics* **2018**, *10* (5), 659–678. <https://doi.org/10.1039/c8mt00043c>.
Q1; IF(2018) = 3.551 (11 цитата)

Alkaline and alkaline earth ions, namely Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺, are critical for the stability, proper folding and functioning of RNA. Moreover, those metal ions help to facilitate macromolecular interactions as well as the formation of supramolecular structures (e.g. the ribosome and the ribozymes). Therefore, identifying the interactions between ions and nucleic acids is a key to the better comprehension of the physical nature and biological functions of those biomolecules. The scope of this review is to highlight the preferential location and binding sites of alkaline and alkaline earth metal ions compensating the negatively charged backbone of nucleic acids and interacting with other electronegative centers, focusing on RNA. We summarize experimental studies from X-ray crystallography and spectroscopic analysis (infrared, Raman and NMR spectroscopies). Computational results obtained with classical and ab initio methods are presented afterwards.

Алкалните и алкалоземните йони, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺, са от решаващо значение за стабилността, правилното нагъване и функционирането на РНК. Освен това, тези метални йони спомагат за улесняване на макромолекулните взаимодействия, както и за образуването на супрамолекулни структури (напр. рбозомата и рибозимите). Следователно, идентифицирането на взаимодействията между йони и нуклеинови киселини е ключът към по-доброто разбиране на физичната природа и биологичните функции на тези биомолекули. Обхватът на тази обзорна статия е да обобщи предпочитаното местоположение и местата на свързване на алкални и алкалоземни йони, компенсирани отрицателно заредения скелет на нуклеинови киселини и взаимодействащи с други електроотрицателни центрове, фокусирайки се върху РНК. Обобщаваме експериментални изследвания от рентгенова кристалография и спектрален анализ (инфрачервена, Раманова и ЯМР спектроскопия). След това се представят изчислителни резултати, получени с класически и ab initio методи.

7. Bystrzanowska, M.; **Petkov**, P.; Tobiszewski, M. Ranking of Heterogeneous Catalysts Metals by Their Greenness. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (22),

Catalysis is a very important process in industry and laboratory practices, especially from the point of green chemistry principles. However, the eco-friendly character of heterogeneous catalysts containing transition-metal components has not yet been evaluated. Therefore, we performed a comprehensive assessment of 18 heterogeneous metal catalysts (Pd, Pt, V, Co, Ni, Mo, Ru, Mn, Au, Cu, Cd, Zr, Fe, Rh, Ir, Sn, Zn, Ag) using a multicriteria decision analysis approach. The ranking of alternatives according to relevant criteria, such as the toxicity of pure metals and metal salts toward fish, *Daphnia magna*, and algae/plants, metal toxicity toward rats via ingestion, carcinogenicity, the endangerment degree of metals, the boiling point and energy for atom detachment (estimated as metal–metal bond strength in diatomic transition-metal units), and the classification of elemental impurities according to the International Conference on Harmonization, and their degree of importance are presented. Life cycle assessment (LCA)-related parameters of metals have been also included. The assessment showed ruthenium, iron, and molybdenum as the most favorable alternatives, in contrast to nickel, cobalt, and rhodium. Results of environmental evaluation strictly depend on the chosen scenario of assessment, in terms of toxicity, endangered elements, or LCA. Sensitivity analyses toward variations in input data and applied weights prove that the results are reliable. Multicriteria decision analysis can be successfully applied in metal catalyst evaluation for particular case studies of different reactions.

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, извършихме цялостна оценка на 18 хетерогенни метални катализатора (Pd, Pt, V, Co, Ni, Mo, Ru, Mn, Au, Cu, Cd, Zr, Fe, Rh, Ir, Sn, Zn, Ag), използвайки подход за анализ на многокритериини решения. Класирането на алтернативите катализатори е 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 наличност и изчерпване на металите, точката на кипене и енергията за дисоциация (изчислено като сила на връзката

метал-метал в двуатомни единици на преходни метали) и тези представени в класификацията на елементарните примеси според Международната конференция по хармонизация и тяхната степен на важност. Включени са и параметри на металите, свързани с оценка на жизнения цикъл – (LCA). Оценката показва рутений, желязо и молибден като най-благоприятните алтернативи, за разлика от никела, кобалта и родия. Резултатите от екологичната оценка строго зависят от избраната схема за оценка, по отношение на токсичността, застрашените елементи или LCA. Анализите на чувствителността към вариациите на входните данни и приложените тегла доказват, че резултатите са надеждни. Многокритерииният анализ на решенията може успешно да се приложи при оценка на метален катализатор за конкретни казуси на различни реакции.

8. Yoncheva, K.; Merino, M.; Shenol, A.; Daskalov, N. T.; **Petkov**, P. S.; Vayssilov, G. N.; Garrido, M. J. Optimization and In-Vitro/in-Vivo Evaluation of Doxorubicin-Loaded Chitosan-Alginate Nanoparticles Using a Melanoma Mouse Model. *Int. J. Pharm.* **2019**, *556*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.11.070>.

Q1; IF(2019) = 4.845 (9 цитата)

The present study evaluates the potential of encapsulated doxorubicin to reduce both the viability of melanoma cells and the tumor growth in a mouse melanoma model. The prepared doxorubicin loaded chitosan/alginate nanoparticles possessed mean diameter around 300nm and negative zeta-potential. Classical molecular dynamic simulations revealed that the high encapsulation efficiency (above 90%) was mainly due to electrostatic interaction between doxorubicin and sodium alginate, although dipole-dipole and hydrophobic interactions might also contribute. The in vitro dissolution tests showed slower doxorubicin release in slightly alkaline medium (pH = 7.4) and faster release in acid one (pH = 5.5), indicating that higher concentration of doxorubicin might reach the acidic tumor tissue. The free and the encapsulated doxorubicin decreased the viability of melanoma cell lines (B16-F10 and B16-OVA) in a similar degree. However, the cytotoxic effect of the encapsulated doxorubicin still occurred in the more resistant B16-F10 cells even after removing the extracellular drug. The experiments on a syngeneic melanoma mouse model revealed that free and encapsulated doxorubicin elicited the control of the tumor growth (dose of 3 mg/kg). Thus, the encapsulation of doxorubicin into

chitosan/alginate nanoparticles could be considered advantageous because of the better intracellular accumulation and longer cytotoxic effect on the investigated melanoma cells.

Настоящото проучване оценява потенциала на капсулирания доксорубицин да намали както жизнеспособността на меланомните клетки, така и растежа на тумора в модел на миши меланом. Приготвените натоварени с доксорубицин наночастици хитозан/алгинат имат среден диаметър около 300 nm и отрицателен дзета-потенциал. Класическите симулации с молекулна динамика 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 това. Тестовите за разтваряне *in vitro* показват по-бавно освобождаване на доксорубицин в слабо алкална среда (pH = 7,4) и по-бързо освобождаване в кисела (pH = 5,5), което показва, че по-високата концентрация на доксорубицин може да достигне киселинната туморна тъкан. Свободният и капсулираният доксорубицин намаляват жизнеспособността на меланомните клетъчни линии (B16-F10 и B16-OVA) в подобна степен. Въпреки това, цитотоксичният ефект на капсулирания доксорубицин все още се проявява в по-устойчивите клетки B16-F10, дори след отстраняване на извънклетъчното лекарство. Експериментите върху модел на мишка със сингенен меланом разкриха, че свободният и капсулиран доксорубицин предизвиква контрола върху растежа на тумора (доза от 3 mg / kg). По този начин, капсулирането на доксорубицин в наночастици от хитозан/алгинат може да се счита за изгодно поради по-доброто вътреклетъчно натрупване и по-дълъг цитотоксичен ефект върху изследваните меланомни клетки.

9. Szegedi, Á.; Shestakova, P.; Trendafilova, I.; Mihayi, J.; Tsacheva, I.; Mitova, V.; Kyulavska, M.; Koseva, N.; Momekova, D.; Konstantinov, S.; Aleksandrov, H. A.; St **Petkov**, P.; Koleva, I. Z.; Vayssilov, G. N.; Popova, M. Modified Mesoporous Silica Nanoparticles Coated by Polymer Complex as Novel Curcumin Delivery Carriers. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2019**, *49*, 700–712.
<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2018.12.016>.

Q2; IF(2019) = 2.734 (7 цитата)

The synthesis of mesoporous KIL-2 and KIT-6 nanoparticles (40 and 60 nm, respectively) was performed. Post synthesis procedure was applied for the modification of the initial mesoporous silicas with amino groups. Incipient wetness impregnation or solid state

reaction were used for curcumin loading in the parent and amino-modified nanoporous supports. Polymer coating of alternating polymer layers with complementary functionality (k-carrageenan and chitosan) was formed. The parent and drug loaded formulations were characterized by XRD, N₂ physisorption, thermal analysis, TEM, AFM, ATR-FT-IR and solid state NMR spectroscopy. Loading of curcumin in the nanocarriers followed by polymer coating made the sustained delivery of curcumin possible. A comparative study on anti-proliferative effect of curcumin loaded into NH₂-modified KIT-6 and KIL-2 carriers vs. free drug was performed on a panel of three human cell lines. The most stable complexes of curcumin with protonated amino group ((CH₂)₃NH₃⁺) are formed when the ammonia group interacts with an O center from the carbonyl group irrespectively of the form of curcumin, while curcumin (in both enol and keto forms) interacts most strongly with the neutral amino group ((CH₂)₃NH₂) via phenolic single bond -OH group. On the basis of the obtained results it can be concluded that modified silica particles are promising carriers for controlled delivery of curcumin.

Извършен е синтез на мезопорести наночастици KIL-2 и KIT-6 (съответно 40 и 60 nm). За модифицирането на първоначалните мезопорести силициеви диоксиди с аминогрупи беше приложена процедура за пост-синтетична модификация. За натоварване на куркумин в изходните и amino-модифицирани нанопорести носители се използва начална импрегнация с в твърдо състояние. Образува се полимерно покритие от редуващи се полимерни слоеве с допълнителна функционалност (k-карагенан и хитозан). Пробите преди и след натоварване с лекарствените препарати са характеризирани с XRD, N₂ физисорбция, термичен анализ, TEM, AFM, ATR-FT-IR и NMR спектроскопия в твърдо състояние. Натоварването на куркумин в наноносителите, последвано от полимерно покритие, позволи трайното доставяне на куркумин. Сравнително проучване върху анти-пролиферативния ефект на куркумин, зареден в NH₂-модифицирани KIT-6 и KIL-2 носители спрямо свободно лекарство, беше проведено върху панел от три човешки клетъчни линии. Най-стабилните комплекси на куркумин с протонирана amino група ((CH₂)₃NH₃⁺) се образуват, когато амониевата група взаимодейства с O-център от карбонилната група, независимо от формата на куркумин, докато куркуминът (както в енолна, така и в keto форма) взаимодейства най-силно с неутралните amino групи ((CH₂)₃NH₂), чрез фенолната си -OH група. Въз основа на получените резултати може да се заключи, че

модифицираните силициеви частици са обещаващи носители за контролирана доставка на куркумин.

10. Popova, M.; Mihaylova, R.; Momekov, G.; Momekova, D.; Lazarova, H.; Trendafilova, I.; Mitova, V.; Koseva, N.; Mihályi, J.; Shestakova, P.; St. **Petkov**, P.; Aleksandrov, H. A.; Vayssilov, G. N.; Konstantinov, S.; Szegedi, Á. Verapamil Delivery Systems on the Basis of Mesoporous ZSM-5/KIT-6 and ZSM-5/SBA-15 Polymer Nanocomposites as a Potential Tool to Overcome MDR in Cancer Cells. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2019**, *142*, 460–472.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2019.07.021>.

Q1; IF(2019) = 4.604 (2 цитата)

ZSM-5/KIT-6 and ZSM-5/SBA-15 nanoparticles were synthesized and further modified by a post-synthesis method with $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ and $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ groups to optimize their drug loading and release kinetic profiles. The verapamil cargo drug was loaded by incipient wetness impregnation both on the parent and modified nanoporous supports. Nanocarriers were then coated with a three-layer polymeric shell composed of chitosan-k-carrageenan-chitosan with grafted polysulfobetaine chains. The parent and drug loaded formulations were characterized by powder XRD, N_2 physisorption, thermal analysis, AFM, DLS, TEM, ATR-FT-IR and solid state NMR spectroscopies. Loading of verapamil on such nanoporous carriers and their subsequent polymer coating resulted in a prolonged in vitro release of the drug molecules. Quantum-chemical calculations were performed to investigate the strength of the interaction between the specific functional groups of the drug molecule and single bond $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ and $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ groups of the drug carrier. Furthermore, the ability of the developed nanocomposites to positively modulate the intracellular internalization and thereby augment the antitumor activity of the p-gp substrate drug doxorubicin was investigated in a comparative manner vs. free drug in a panel of MDR positive (HL-60/Dox, HT-29) and MDR negative (HL-60) human cancer cell lines using the Chou-Talalay method.

Наночастиците ZSM-5/KIT-6 и ZSM-5/SBA-15 бяха синтезирани и допълнително модифицирани пост-синтетично с $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ и $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ групи, за да оптимизират кинетичните профили на своето зареждане и освобождаване с

лекарство. Лекарството верапамил се зарежда чрез начална импрегнация, както върху изходната, така и върху модифицирана нанопореста подложка. След това, наносителите бяха покрити с трислойна полимерна обвивка, съставена от хитозан-к-карагенан-хитозан с прикачени полисулфобетаинови вериги. Изходните и лекарствените препарати се характеризират с XRD, N₂ физисорбция, термичен анализ, AFM, DLS, TEM, ATR-FT-IR и NMR спектроскопии в твърдо състояние. Зареждането на верапамил върху такива нанопорести носители и последващото им полимерно покритие води до продължително освобождаване *in vitro* на лекарствените молекули. Бяха проведени квантово-химични изчисления, за да се изследва силата на взаимодействието между специфичните функционални групи на лекарствената молекула и $-(CH_2)_3SO_3H$ и $-(CH_2)_3NHCO(CH_2)_2COOH$ групи на лекарствения носител. Освен това, способността на разработените нанокompозити да модулират положително вътреклетъчната интернализация и по този начин да увеличат антитуморната активност на p-гр субстратното лекарство доксорубицин е изследвана по сравнителен начин, спрямо свободното лекарство в панел с MDR положителни (HL-60/Dox, HT-29) и MDR отрицателни (HL-60) човешки ракови клетъчни линии, използвайки метода на Chou-Talalay.

11. Zhang, T.; Qi, H.; Liao, Z.; Horev, Y. D.; Panes-Ruiz, L. A.; **Petkov**, P. S.; Zhang, Z.; Shivhare, R.; Zhang, P.; Liu, K.; Bezugly, V.; Liu, S.; Zheng, Z.; Mannsfeld, S.; Heine, T.; Cuniberti, G.; Haick, H.; Zschech, E.; Kaiser, U.; et al. Engineering Crystalline Quasi-Two-Dimensional Polyaniline Thin Film with Enhanced Electrical and Chemiresistive Sensing Performances. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1).
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-11921-3>.

Q1; IF(2019) = 12.121 (17 цитата)

Engineering conducting polymer thin films with morphological homogeneity and long-range molecular ordering is intriguing to achieve high-performance organic electronics. Polyaniline (PANI) has attracted considerable interest due to its appealing electrical conductivity and diverse chemistry. However, the synthesis of large-area PANI thin film and the control of its crystallinity and thickness remain challenging because of the complex intermolecular interactions of aniline oligomers. Here we report a facile route combining air-water interface and surfactant monolayer as templates to synthesize crystalline quasi-two-dimensional (q2D) PANI with lateral size $\sim 50\text{ cm}^2$ and tunable thickness (2.6–30 nm).

The achieved q2D PANI exhibits anisotropic charge transport and a lateral conductivity up to 160 S cm^{-1} doped by hydrogen chloride (HCl). Moreover, the q2D PANI displays superior chemiresistive sensing toward ammonia (30 ppb), and volatile organic compounds (10 ppm). Our work highlights the q2D PANI as promising electroactive materials for thin-film organic electronics.

Създаването на полимерни тънки филми с морфологична хомогенност и далечен порядък е интригуващо за реализация на високо ефективна органична електроника. Полианилинът (PANI) привлича значителен интерес, поради добрата си електропроводимост. Синтезът на тънък филм с голяма площ PANI и контролът върху неговата кристалност и дебелина остават сериозни предизвикателства, поради сложните междумолекулни взаимодействия на анилиновите олигомери. Тук съобщаваме за лесен начин, съчетаващ фазовата граница въздух-вода и повърхностноактивен монослой като шаблони за синтезиране на кристален квази-двумерен (q2D) PANI с размер $\sim 50 \text{ nm}^2$ и регулируема дебелина (2.6–30 nm). Постигнатият q2D PANI показва анизотропен транспорт на заряд и странична проводимост до 160 S cm^{-1} , легирана от хлороводород (HCl). Освен това, q2D PANI показва превъзходна резистивност спрямо амоняк (30 ppb) и летливи органични съединения (10 ppm). Нашата работа подчертава q2D PANI като обещаващи електроактивни материали за тънкослойна органична електроника.

12. Yang, C.; Dong, R.; Wang, M.; **Petkov**, P. S.; Zhang, Z.; Wang, M.; Han, P.; Ballabio, M.; Bräuningner, S. A.; Liao, Z.; Zhang, J.; Schwotzer, F.; Zschech, E.; Klauss, H. H.; Cánovas, E.; Kaskel, S.; Bonn, M.; Zhou, S.; Heine, T.; Feng, X.; A Semiconducting Layered Metal-Organic Framework Magnet. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11267-w>.
Q1; IF(2019) = 12.121 (28 цитата)

The realization of ferromagnetism in semiconductors is an attractive avenue for the development of spintronic applications. Here, we report a semiconducting layered metal-organic framework (MOF), namely $\text{K}_3\text{Fe}_2[(2,3,9,10,16,17,23,24\text{-octahydroxy phthalocyaninato})\text{Fe}]$ ($\text{K}_3\text{Fe}_2[\text{PcFe-O}_8]$) with spontaneous magnetization. This layered MOF features in-plane full π -d conjugation and exhibits semiconducting behavior with a room

temperature carrier mobility of $15 \pm 2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ as determined by time-resolved Terahertz spectroscopy. Magnetization experiments and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy demonstrate the presence of long-range magnetic correlations in $\text{K}_3\text{Fe}_2[\text{PcFe-O}_8]$ arising from the magnetic coupling between iron centers via delocalized π electrons. The sample exhibits superparamagnetic features due to a distribution of crystal size and possesses magnetic hysteresis up to 350 K. Our work sets the stage for the development of spintronic materials exploiting magnetic MOF semiconductors.

Осъществяването на феромагнетизъм в полупроводниците е привлекателен път за развитие на спинтрониката. Тук докладваме полупроводникова слоеста метало-органична решетка (MOF), а именно K_3Fe_2 [(2,3,9,10,16,17,23,24-октахидрокси фталоцианинато)Fe] ($\text{K}_3\text{Fe}_2[\text{PcFe-O}_8]$) с феромагнитен характер. Този слоест MOF се характеризира с пълна π -d делокализация във всеки слой и показва полупроводниково поведение с подвижност на зарядовите носители при стайна температура $15 \pm 2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, определена чрез времево разрешена THz спектроскопия. Експериментите с намагнитване и ^{57}Fe -Mössbauer спектроскопия демонстрират наличието на далечен порядък в магнитната корелации в $\text{K}_3\text{Fe}_2[\text{PcFe-O}_8]$, произтичаща от магнитното взаимодействие между железни центрове посредством делокализиранта π -електронна система на лигандите. Пробата проявява суперпарамагнитни характеристики и показва магнитен хистерезис до 350 K. Нашата работа поставя началото на развитието на материали за приложение в спинтрониката, използващи магнитни полупроводникови MOF.

13. Ehrling, S.; Senkovska, I.; Bon, V.; Evans, J. D.; **Petkov, P.**; Krupskaya, Y.; Kataev, V.; Wulf, T.; Krylov, A.; Vtyurin, A.; Krylova, S.; Adichtchev, S.; Slyusareva, E.; Weiss, M. S.; Büchner, B.; Heine, T.; Kaskel, S. Crystal Size: Versus Paddle Wheel Deformability: Selective Gated Adsorption Transitions of the Switchable Metal-Organic Frameworks DUT-8(Co) and DUT-8(Ni). *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (37), 21459–21475. <https://doi.org/10.1039/c9ta06781g>.

Q1; IF(2019) = 11.301 (2 цитата)

Switchable pillared layer metal–organic frameworks $\text{M}_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$ (DUT-8(M), M = Ni, Co, 2,6-ndc = 2,6-naphthalenedicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octane,

DUT – Dresden University of Technology) were synthesised in two different crystallite size regimes to produce particles up to 300 μm and smaller particles around 0.1 μm , respectively. The textural properties and adsorption-induced switchability of the materials, obtained from both syntheses, were studied by physisorption of N_2 at 77 K, CO_2 at 195 K and n-butane at 273 K, revealing pronounced differences in adsorption behavior for Ni and Co analogues. While the smaller nano-sized particles (50–200 nm) are rigid and show no gating transitions confirming the importance of crystallite size, the large particles show pronounced switchability with characteristic differences for the two metals resulting in distinct recognition effects for various gases and vapours. Adsorption of various vapours demonstrates consistently a higher energetic barrier for the “gate opening” of DUT-8(Co) in contrast to DUT-8(Ni), as the “gate opening” pressure for Co based material is shifted to a higher value for adsorption of dichloromethane at 298 K. Evaluation of crystallographic data, obtained from single crystal and powder X-ray diffraction analysis, showed distinct geometric differences in the paddle wheel units of the respective MOFs. These differences are further disclosed by solid-state UV-vis, FT-IR and Raman spectroscopy. Magnetic properties of DUT-8(Co) and DUT-8(Ni) were investigated, indicating a high-spin state for both materials at room temperature. Density functional theory (DFT) simulations confirmed distinct energetic differences for Ni and Co analogues with a higher energetic penalty for the structural “gate opening” transformation for DUT-8(Co) compared to DUT-8(Ni) explaining the different flexibility behaviour of these isomorphous MOFs.

Метал-органични решетки $\text{M}_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$ (DUT-8 (M), M = Ni, Co, 2,6-ндц = 2,6-нафталендикарбоксилат, dabco = 1,4-диазабицикло-[2.2.2]октан, DUT – Dresden University of Technology) с превключване на кристалната решетка (преминаване на кристалната решетка от едно състояние в друго) са синтезирани в два различни режима, за да се получат частици с различен размер съответно до 300 μm и по-малки частици около 0,1 μm . Структурните свойства и превключването на решетката при адсорбция, за частиците получени от двата синтеза, бяха изследвани чрез физисорбция на N_2 при 77 K, CO_2 при 195 K и n-бутан при 273 K, DUT-8 (M) показват ясно изразени разлики в адсорбционното поведение за аналозите с M= Ni или Co. Докато по-малките наноразмерни частици (50–200 nm) са твърди и не се наблюдава превключване в решетката, което потвърждава значението на размера на кристалита, големите частици показват изразена **способност** за превключване в решетката с характерни разлики за двата метала, което води до различни ефекти на

разпознаване за различни газове и пари. Адсорбцията на различни газове демонстрира по-висок енергетичен бариер за „отваряне на порите“ на DUT-8(Co), за разлика от DUT-8(Ni), тъй като налягането за „отваряне на порите“ за материал на основата на Co се премества към по-висока стойност за адсорбция на дихлорометан при 298 K. Оценката на кристалографските данни, получени от рентгенов дифракционен анализ на монокристал и прах, показва отчетливи геометрични разлики в металните възли на съответните MOF. Тези разлики се разкриват допълнително чрез UV-vis, FT-IR и Raman спектроскопия в твърдо състояние. Изследвани са магнитните свойства на DUT-8(Co) и DUT-8(Ni), които показват високо спиново състояние на двата материала при стайна температура. Симулациите с теория на функционала на плътността (DFT) потвърждават отчетливите енергетични разлики за аналозите Ni и Co с по-високо спиново състояние за структурната трансформация на „отваряне на порите“ за DUT-8(Co), в сравнение с DUT-8(Ni), обясняващо различното гъвкаво поведение на тези изоморфни MOF.

14. **Petkov**, P. S.; Bon, V.; Hobday, C. L.; Kuc, A. B.; Melix, P.; Kaskel, S.; Düren, T.; Heine, T. Conformational Isomerism Controls Collective Flexibility in Metal-Organic Framework DUT-8(Ni). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21 (2), 674–680.
<https://doi.org/10.1039/c8cp06600k>.

Q1; IF(2019) = 3.430 (5 цитата)

Metal–organic frameworks (MOFs) are coordination networks with organic ligands containing potential voids. Some MOFs show pronounced structural flexibility that may result in closing and re-opening these pores. Here, we show that collective flexibility in a MOF-DUT-8(Ni) – is controlled by conformational isomerism. DUT-8(Ni), a pillared-layer MOF with Ni₂ paddle-wheels, dabco pillars and naphthalene dicarboxylate (ndc) linkers, can crystallize in many conformational isomers that depend on the orientation of the non-linear ndc linkers with respect to each other. While the open form is compatible with several of these conformations, only one of them, with alternating linker orientations, is stable as the closed form. We show, by means of first principles calculations, that in the stable closed form, the appreciable lattice strain is compensated by London-dispersion forces between the ndc linkers that arrange with maximum overlap in a stacking order similar to the stacking in graphite. We substantiate these results by well-tempered metadynamics calculations on the DFT-based Born–Oppenheimer potential energy

surface, by refined X-ray diffraction data and by nitrogen adsorption data obtained by experiment and grand-canonical Monte-Carlo simulations based on the DFT-optimized and PXRD-derived geometries. While the reported origin of flexibility cannot be generalized to all flexible MOFs, it offers a rational design concept of folding mechanisms in switchable MOFs by exploitation of the stabilization effect of linker stacking in the closed form.

Метал-органичните решетки (MOF) са координационни полимери с органични лиганди, съдържащи потенциални кухини. Някои MOF показват изразена структурна гъвкавост, която може да доведе до затваряне и повторно отваряне на тези пори. Тук показваме, че колективната гъвкавост в MOF DUT-8(Ni) се контролира от конформационна изомерия. DUT-8(Ni), MOF с Ni₂ във възлите, пилъри dabco и нафтаден дикарбоксилатни (ndc) лиганди, може да кристализира в много конформационни изомери, които зависят от ориентацията на нелинейните ndc линкъри, по отношение на всички други. Докато отворената форма е съвместима с няколко от тези конформации, само една от тях, с подходяща ориентация на лигандите, е стабилна като форма със затворени пори. Посредством изчисленията с теорията на функционал на плътността показваме, че в стабилната затворена форма значителното напрежение на решетката се компенсира от Лондонови дисперсионни сили между ndc лигандите, които се подреждат с максимално припокриване в последователност на подреждане, подобно на подреждането в графит. Обосновахме тези резултати с методите на молекулната динамика и метадинамика на основата DFT Борн-Опенахмер повърхност на потенциалната енергия, чрез добре прецизирани данни за рентгенова дифракция и адсорбция на азот, получени от експеримент и от Монте-Карло симулации, базирани на геометрии от DFT изчисления и от рентгенографски данни. Въпреки че докладваният произход на гъвкавостта не може да бъде обобщен за всички гъвкави MOF, той предлага рационална концепция за механизмите на сгъване на кристалната решетка в MOF, чрез използване на ефекта на стабилизиране на подреждането на лигандите в затворена форма на решетката.

15. An, Y.; Kuc, A.; **Petkov**, P.; Lozada-Hidalgo, M.; Heine, T. On the Chemistry and Diffusion of Hydrogen in the Interstitial Space of Layered Crystals H-BN, MoS₂, and Graphite. *Small* **2019**, *15* (43). <https://doi.org/10.1002/sml.201901722>.

Q1; IF(2019) = 11.459 (1 цитат)

Recent experiments have demonstrated transport and separation of hydrogen isotopes through the van der Waals gap in hexagonal boron nitride and molybdenum disulfide bulk layered materials. However, the experiments cannot distinguish if the transported particles are protons (H^+) or protium (H) atoms. Here, reported are the theoretical studies, which indicate that protium atoms, rather than protons, are transported through the gap. First-principles calculations combined with well-tempered metadynamics simulations at finite temperature reveal that for h-BN and MoS_2 , the diffusion mechanism of both protons and protium (H) atoms involves a hopping process between adjacent layers. This process is assisted by low-energy phonon shear modes. The extracted diffusion coefficient of protium matches the experiment, while for protons it is several orders of magnitude smaller. This indicates that protium atoms are responsible for the experimental observations. These results allow for a comprehensive interpretation of experimental results on the transport of hydrogen isotopes through van der Waals gaps and can help identify other materials for hydrogen isotope separation applications.

Последните експерименти демонстрират транспортиране и разделяне на водородни изотопи през междуплоскостното пространство на Ван дер Ваалсови слоеви материали от хексагонален борен нитрид и молибденов дисулфид. Експериментите обаче не могат да разграничат дали транспортираните частици са протони (H^+), или атоми на протий (H). Тук са докладвани теоретичните изследвания, които показват, че атомите се транспортират като атоми протий, а не протони през междуплоскостното пространство. Първоначални изчисления, последвани симулации с метода на метадинамика при определена температура показват, че за h-BN и 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 модове на приплъзване между отделните слоеве. Коефициентът на дифузия на протий съответства на експериментално определеният, докато за протоните той е с няколко порядъка по-малък. Това показва, че атомите на протий са отговорни за експерименталните наблюдения. Тези резултати позволяват цялостна интерпретация на експериментални резултати за транспортирането на водородни изотопи през Ван дер Ваалсови кристали и могат да помогнат за идентифицирането на други материали за приложение при разделяне на водородни изотопи.

16. Oberhofer, K. E.; Musheghyan, M.; Wegscheider, S.; Wörle, M.; Iglev, E. D.; Nikolova, R. D.; Kienberger, R.; Pekov, P. S.; Iglev, H. Individual Control of Singlet Lifetime and Triplet Yield in Halogen-Substituted Coumarin Derivatives. *RSC Adv.* **2020**, *10* (45), 27096–27102. <https://doi.org/10.1039/d0ra05737a>.
Q1; IF(2020)* = 3.119

The photophysical properties of three 3-diethylphosphonocoumarin derivatives are studied by transient absorption spectroscopy and DFT calculations. The measured lifetime of the first excited singlet state changes upon halogen substitution at the 6-position from 40 ps for the unsubstituted compound to 100 ps for Cl and 24 ps for Br. This observation is in clear contradiction with the estimated singlet–triplet quantum yield, which increases with atomic weight of the substituted atom and is usually referred as a heavy-atom effect. The DFT calculations give evidence that the main reason for this behavior is the different composition of the HOMO, while the LUMO is similar for all three compounds. The optical excitation leads to intramolecular charge transfer from the halogen lone pairs to the π^* molecular orbital and thus to a significant change in the molecular dipole moment. Hence, the latter phenomenon in combination with the heavy-atom effect enables an independent control of singlet lifetime and singlet–triplet quantum yield in the studied 3-diethylphosphonocoumarin derivatives.

Фотофизичните свойства на три производни на 3-диетилфосфокумарин са изследвани чрез транзитна абсорбционна спектроскопия и DFT изчисления. Измереният живот на първото възбудено синглетно състояние се променя при заместване с халоген в 6-позиция от 40 ps за незаместеното съединение до 100 ps за Cl и 24 ps за Br. Това наблюдение е в явно противоречие с прогнозния квантов добив за прехода синглет-триплет, който нараства с атомното тегло на заместения атом и обикновено се нарича ефект на тежкия атом. DFT изчисленията показват, че основната причина за това поведение е различният състав на HOMO, докато LUMO е сходен и за трите съединения. Оптичното възбуждане води до вътрешномолекулен трансфер на заряд от неподелените електронни двойки на халогенните към π^* молекулна орбитала и по този начин до значителна промяна в диполния момент на молекулата. Последното явление, в комбинация с ефекта на тежките атоми,

позволява независим контрол на живота на синглета и квантовия добив на прехода синглет-триплет в изследваните производни на 3-диетилфосфонокумарин.

17. Ehrling, S.; Mendt, M.; Senkovska, I.; Evans, J. D.; Bon, V.; **Petkov, P.**; Ehrling, C.; Walenszus, F.; Pöpl, A.; Kaskel, S. Tailoring the Adsorption-Induced Flexibility of a Pillared Layer Metal-Organic Framework DUT-8(Ni) by Cobalt Substitution. *Chem. Mater.* **2020**, 32 (13), 5670–5681. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01320>.
Q1; IF(2020)* = 9.567

Controlling the adsorption behavior of switchable porous materials is essential to pave the way for their successful implementation in highly selective separation and sensing applications. The switchable MOF $M_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$ (DUT-8(M), where DUT = Dresden University of Technology, 2,6-ndc = naphthalene dicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane, and M = Ni and Co) shows distinct differences in gating adsorption behavior depending on the transition metal of the node. Both DUT-8(Ni) and DUT-8(Co) transform into the closed pore phase after solvent removal. The nickel-containing compound shows high responsivity and gate opening in response to nitrogen adsorption, $p/p_0 = 0.1$ (77 K), resulting in a huge pore volume change, while the Co compound remains in a closed pore phase and is completely nonresponsive to nitrogen at 77 K. Herein, we demonstrate the gradual tuning of the gate opening pressure in DUT-8(M), upon nitrogen adsorption, by partially substituting nickel with cobalt in a series of mixed metal MOFs. The substitution mechanism was analyzed by powder X-ray diffraction (PXRD), solid-state UV/vis spectroscopy, inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy elemental analysis, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. In particular, continuous wave electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy demonstrated the coexistence of Ni/Ni, Co/Ni, and Co/Co paddle wheel (PW) units. The gradual substitution of Ni in DUT-8(Ni) with Co allows continuous tuning of the gate opening pressure from p/p_0 0.1 to 0.75 (75% Co). The integration of Ni/Co-PWs into this pillared layer MOF has enabled, for the first time, in situ monitoring of this gating phenomenon via parallelized adsorption of N_2 (71 K) and EPR spectroscopy. These observations can be compared directly with in situ PXRD data collected during N_2 adsorption at 77 K. These complementary techniques reveal unique mechanistic insights into the structural changes of the PWs during the gating process. In addition, the experimental observations are supported by computational methods using density functional theory.

Контролът на адсорбционното поведение на дишащи порести материали е от съществено значение, за да се проправи път за тяхното успешно внедряване като силно селективни материали за разделяне и приложения като сензори. MOF $M_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$ (DUT-8(M), където DUT = Dresden University of Technology, 2,6-ndc = нафтаден дикарбоксилат, dabco = 1,4-диазабицикло-[2.2.2]-октан и M = Ni и Co) показва отчетливи разлики при адсорбцията на газове, в зависимост от преходния метал във възлите на решетката. Както DUT-8(Ni), така и DUT-8(Co) се трансформират във фаза със затворени пори, след отстраняване на разтворителя от порите. DUT-8(Ni) показва висока чувствителност и отваряне на порите в отговор на адсорбцията на азот, $p/p_0 = 0,1$ (77 K), което води до огромна промяна на обема на порите, докато съединението с Co остава във фаза със затворени пори и не реагира на азот при 77 K. Тук демонстрираме постепенно регулиране на налягането на отваряне на порите в DUT-8 (M), при адсорбцията на азот, чрез частично заместване на никел с кобалт в серия от MOF със смесен състав на металните йони във възлите на кристалната решетка. Механизмът на заместване е анализиран чрез прахова рентгенова дифракция (PXRD), твърдофазна UV/vis спектроскопия, елементарен анализ на индуктивно свързана плазма-оптична емисионна спектроскопия и рентгенова спектроскопия с диспергиране на енергия. По-специално, спектроскопията с електронен парамагнитен резонанс (EPR) демонстрира съвместното съществуване на единици Ni/Ni, Co/Ni и Co/Co във възлите на решетката. Постепенното заместване на Ni в DUT-8(Ni) с Co позволява плавна настройка на налягането на отваряне на порите от p/p_0 0,1 до 0,75 (75% Co). Интегрирането на Ni/Co смесени йони във възлите на решетката в този MOF за първи път даде възможност за мониторинг на трансформацията на кристалната решетка чрез паралелна адсорбция на N_2 (71 K) и EPR спектроскопия. Тези наблюдения могат да бъдат сравнени директно с *in situ* данни за PXRD, събрани по време на адсорбцията на N_2 при 77 K. Тези допълнителни техники разкриват уникални механистични познания за структурните промени на възлите на решетката по време на процеса на „дишане“ на решетката. Освен това, експерименталните наблюдения се подкрепят от резултати получени от теория на функционала на плътността.

18. Mihaylov, M. Y.; Zdravkova, V. R.; Ivanova, E. Z.; Aleksandrov, H. A.; **Petkov, P. S.**;
Vayssilov, G. N.; Hadjiivanov, K. I. Infrared Spectra of Surface Nitrates: Revision of

the Current Opinions Based on the Case Study of Ceria. *J. Catal.* **2020**.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.015>.

Q1; IF(2020)* = 7.681

Nitrates formed on ceria surface were investigated by FTIR spectroscopy and DFT methods. Isotope labelling (^{15}N , ^{18}O) was utilized to strengthen the conclusions. We found that the structures usually associated with monodentate nitrates (IR bands at ca. 1460, 1300 and 1030 cm^{-1}), although bound to surface most strongly via one oxygen atom, are tridentate nitrates with C_{2v} symmetry. The bidentate nitrates, as a rule, simultaneously bridge and chelate cerium cations. The spectral difference between these species is due to the binding geometry and symmetry reduction. An experimental approach is proposed to distinguish between different nitrate coordination. It is based on the split of the higher frequency IR band (1650–1450 cm^{-1}) upon partial exchange with ^{18}O : one new band appears for bidentate nitrates and two new bands for monodentate and the observed tridentate nitrates.

Нитратите, образувани на повърхността на цериев диоксид, са изследвани с помощта на FTIR спектроскопия и DFT методи. За потвърждаване на заключенията е използвано изотопно маркиране (^{15}N , ^{18}O). Установихме, че структурите, обикновено свързани с монодентатни нитрати (IR ивици при около 1460, 1300 и 1030 cm^{-1}), въпреки че са свързани най-силно с един кислороден атом, са тридентатни нитрати със C_{2v} симетрия. Бидентатните нитрати, като правило, едновременно свързват мостово и хелатират цериеви катиони. Спектралната разлика между тези видове нитрати се дължи на геометрията на свързване към цериев диоксид и понижаване на симетрията. Предлага се експериментален подход, за да се направи разлика между различната координация на нитратите. Тя се основава на разделянето на повисокочестотната IR ивица (1650–1450 cm^{-1}) при частичен обмен с ^{18}O : появява се една нова ивица за бидентатни нитрати и две нови ивици за монодентатни и наблюдаваните тридентатни нитрати.

19. Popova, M.; Koseva, N.; Trendafilova, I.; Lazarova, H.; Mitova, V.; Mihály, J.; Momekova, D.; Konstantinov, S.; Koleva, I. Z.; **Petkov**, P. St.; Vayssilov, G. N.; Aleksandrov, H. A.; Szegedi, Á. Design of PEG-Modified Magnetic Nanoporous

Silica Based Miltefosine Delivery System: Experimental and Theoretical Approaches. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 310, 110664.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110664>.

Q1; IF (2020)* = 4.551

Silica nanoparticles incorporating magnetic iron oxides (MS) with sizes around 20 nm were developed. The MS material was modified with NH₂-groups and then grafted by PEG chains. The anticancer drug miltefosine was loaded into the NH₂-modified and PEGylated MS nanoparticles by impregnation procedure resulting in 11–28% of drug content. PEG chains were also conjugated to the miltefosine loaded MS-NH₂ nanocarrier. The amount of loaded drug and the release properties depend on whether PEGylation of the nanoparticles was performed before or after the drug loading step. The parent and drug loaded samples were characterized by XRD, N₂ physisorption, thermal gravimetric analysis, magnetic measurements, XPS and ATR FT-IR spectroscopy. ATR FT-IR spectroscopic data and DFT calculations supported the interaction between the mesoporous silica surface and miltefosine molecules. The in vitro release profile at pH = 7.0 showed sustained drug release and dependence on the experimental design. Free and formulated miltefosine samples were further investigated for antiproliferative activity against malignant HUT-78 cell line. Formulated miltefosine showed superior cytotoxic effect on the tested cells as compared to the free drug. In addition, the MTT assay of the cytotoxic potential of non-loaded silica nanocomposites showed no intrinsic cytotoxicity associated with the carriers.

Разработени са силициеви наночастици, включващи магнитни железни оксиди (MS) с размери около 20 nm. MS материалът беше модифициран с NH₂-групи и след това свързани към него PEG вериги. Противораковото лекарство милтефозин се зарежда в NH₂-модифицираните и PEG-илирани MS наночастици, чрез импрегниране, което води до 11-28% от лекарственото съдържание в наночастиците. PEG веригите също бяха прикачени към натоварената с милтефозин MS-NH₂ наночастица. Количеството заредено лекарство и свойствата на освобождаване зависят от това дали PEG-илирането на наночастиците е извършено преди или след етапа на зареждане с лекарството. Изходните и заредени с лекарство проби са охарактеризирани с XRD, N₂ физисорбция, термо-гравометричен анализ, магнитни измервания, XPS и ATR FT-IR спектроскопия. ATR FT-IR спектралните данни и DFT изчисленията подкрепят взаимодействието между мезопорестата повърхност на силициев диоксид и

молекулите на милтефозин. Профилът на in-vitro освобождаване при pH = 7,0 показва продължително освобождаване на лекарството и зависимост от експерименталния дизайн. Свободните и формулирани проби от милтефозин бяха допълнително изследвани за антипролиферативна активност срещу злокачествени клетъчни линии HUT-78. Формулираният милтефозин показва превъзходен цитотоксичен ефект върху тестваните клетки в сравнение със свободното лекарство. В допълнение, МТТ анализът на цитотоксичния потенциал на ненатоварените силициеви наноконпозити не показва присъща цитотоксичност, свързана с носителите.

20. Abylgazina, L.; Senkovska, I.; Ehrling, S.; Bon, V.; **St. Petkov, P.**; Evans, J. D.; Krylova, S.; Krylov, A.; Kaskel, S. Tailoring Adsorption Induced Switchability of a Pillared Layer MOF by Crystal Size Engineering. *CrystEngComm* 2021 (Advanced article). <https://doi.org/10.1039/d0ce01497d>.

Q1; IF(2020)* = 3.117

The pillared layer framework DUT-8(Zn) ($\text{Zn}_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$, 2,6-ndc = 2,6-naphthalenedicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane, DUT = Dresden University of Technology) is a prototypical switchable MOF, showing characteristic adsorption and desorption induced open phase (op) to closed phase (cp) transformation associated with huge changes in cell volume. We demonstrate switchability strongly depends on a framework-specific critical particle size (d_{crit}). Superposed, the solvent removal process (pore desolvation stress contracting the framework) significantly controls the cp/op ratio after desolvation and, subsequently, the adsorption induced switchability characteristics of the system. After desolvation, the dense cp phase of DUT-8(Zn) shows no adsorption-induced reopening and therefore is non-porous for N_2 at 77 K and CO_2 at 195 K. However, polar molecules with a higher adsorption enthalpy, such as chloromethane at 249 K and dichloromethane (DCM) at 298 K can reopen the macro-sized crystals upon adsorption. For macro-sized particles, the outer surface energy is negligible and only the type of metal (Zn, Co, Ni) controls the DCM-induced gate opening pressure. The node hinge stiffness increases from Zn to Ni as confirmed by DFT calculations, X-ray crystal structural analysis, and low frequency Raman spectroscopy. This softer Zn-based node hinges and overall increased stabilization of cp vs. op phase shift the critical particle size at which switchability starts to become suppressed to even lower values ($d_{\text{crit}} < 200$ nm) as compared to the Ni-based system ($d_{\text{crit}} \approx 500$ nm). Hence, the three factors

affecting switchability (energetics of the empty host, ($E_{op}-E_{cp}$) (I), particle size (II), and desolvation stress (III)) appear to be of the same order of magnitude and should be considered collectively, not individually.

Метал-органична рамка DUT-8(Zn) ($Zn_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$), 2,6-ндс = 2,6-нафталендикарбоксилат, dabco = 1,4-диазабицикло-[2.2.2]-октан, DUT = Dresden University of Technology) е прототипен MOF с превключваща решетка, показващ индуцирана от адсорбция и десорбция, трансформация от отворена фаза (ор) до затворена фаза (ср), свързана с огромни промени в обема на клетките. В настоящото изследване демонстрираме, че превключваемостта на кристалната решетка силно зависи от специфичния за рамката критичен размер на частиците (d_{crit}). Процесът на отстраняване на разтворителя (свиване на порите, посредством стресовото им десолватиране) значително контролира съотношението ср/ор на двете фази отворена ор и затворена ср след десолватиране и последващо отваряне на порите при адсорбция. След разтваряне, плътната ср фаза на DUT-8(Zn) не показва индуцирано от адсорбцията повторно отваряне и следователно е не пореста за N_2 при 77 K и CO_2 при 195 K. Въпреки това, полярните молекули с по-висока адсорбционна енталпия, като хлорометан при 249 K и дихлорометанът (DCM) при 298 K могат да отворят отново макроразмерните кристали при адсорбцията. За макроразмерни частици външната повърхностна енергия е незначителна и само видът на метала (Zn, Co, Ni) контролира предизвиканото от DCM налягане на отваряне на порите. Твърдостта на възлите се увеличава от Zn до Ni, което се потвърждава от DFT изчисления, рентгенов кристален структурен анализ и нискочестотна Раманова спектроскопия. Този по-мек възел, базиран на Zn, и цялостното повишено стабилизиране на ср, спрямо ор фаза изместват критичния размер на частиците, при който превключваемостта започва да се потиска до още по-ниски стойности ($d_{crit} < 200$ nm), в сравнение с Ni-базирана система ($d_{crit} \approx 500$ nm). Следователно трите фактора, влияещи върху превключваемостта (енергетичната промяна в решетката на MOF, ($E_{op} - E_{cp}$) (I), размерът на частиците (II) и десолватиращият стрес (III)) изглежда са от един и същ порядък и трябва да се разглеждат колективно, а не индивидуално.

* За публикациите, за които в годината на публикуване не е наличен импакт фактор (IF)

и квартил за списанието, са използвани наличните IF и квартил за най-близката до
нея
година.