



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ
КАТЕДРА ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ И ФАРМАКОГНОЗИЯ
ЛАБОРАТОРИЯ ПО ОРГАНИЧЕН СИНТЕЗ И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Резюмета ***на научните публикации***

За участие в конкурс за заемане на академичната длъжност **професор** по професионално направление 4.2. Химически науки /**Органична химия – Органичен синтез**/, обявен в ДВ бр. 52 от 02.07.2019 г.

доц. д-р Росица Димитрова Николова

Author ID: 7004236832 Scopus

Researcher ID: L-1107-2016 Web of Science

Orcid: 0000-0003-0671-0532

Август 2019,

София

1. Synthesis and Chemical Properties of 3-Phosphono-coumarins and 1,2-Benzoxaphosphorins as Precursors for Bioactive Compounds

Ana I. Koleva, Nevena I. Petkova-Yankova, Rositca D. Nikolova

Molecules, **24**, 2030, 2019, doi:10.3390/molecules24112030

Abstract: Coumarins are an important class of natural heterocyclic compounds that have attracted considerable synthetic and pharmacological interest due to their various biological activities. This review emphasizes on the synthetic methods for the preparation of dialkyl 2-oxo-2H-1-benzopyran-3-phosphonates and alkyl 1,2-benzoxaphosphorin-3-carboxylates. Their chemical properties as acceptors in conjugate addition reactions, [2+2] and [3+2] cycloaddition reactions are discussed.

Резюме: Кумарините са важен клас природни хетероциклени съединения, които са обект на значителен синтетичен и фармакологичен интерес поради широкия спектър на биологичната им активност. Този обзор разглежда синтетичните методи за получаване на диалкил 2-оксо-2H-1-бензопиран-3-фосфонати и алкил 1,2-бензоксафосфорин-3-карбоксилати. Обсъждат се техните химични свойства като акцептори в реакции на спрегнато присъединяване, както и [2 + 2] и [3 + 2] циклоприсъединителни реакции.

2. Ultrasound-assisted metal-mediated method for the formation of tetrahydro-3,3'-disubstituted biscoumarins

A. I. Koleva, N. I. Petkova, R. D. Nikolova

Molecules, **23**, 2810-2825, 2018, doi:10.3390/molecules23112810

Abstract: A new method for faster and simple preparation of 3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-disubstituted 4,4'-biscoumarins with participation of an organozinc reagent is reported. The reaction is promoted by ultrasound irradiation and it offers a simple experimental setup and excellent reproducibility of the results. Moreover, homodimers were isolated in yields of 45–92%. The dimerization conditions are applicable to coumarins with electron-withdrawing groups at third position

Резюме: Докладван е нов метод за по-бързо и лесно получаване на 3,3',4,4'-тетрахидро-3,3'-дизаместени 4,4'-бискумарини с участие на органоцинков реагент. Реакцията протича при облъчване с ултразвук и предлага проста експериментална процедура и отлична възпроизводимост на резултатите. Хомодимерите са изолирани с добиви от 45-92%.

Условията на димеризация са приложими за кумарини с електрон-акцепторни групи в трета позиция на кумариновия пръстен.

3. Computational elucidation of the reaction mechanism for synthesis of pyrrolidinedione derivatives: Via Nef-Type rearrangement-cyclization reaction

E. D. Ilieva, G. P. Petrova, R. D. Nikolova, G. N. Vayssilov

RSC Advances, **8**, 3178-3188 (2018)

Abstract: This paper reports a quantum chemical study of all stages of a one-pot synthesis of pyrrolidinedione derivatives from nitromethane and coumarin, which includes Michael addition, migration of an oxygen atom (Nef-type rearrangement), and cyclization to a pyrrolidine ring. The energy barrier of deprotonated nitromethane addition to coumarin is 21.7 kJ mol^{-1} , while the barrier of proton transfer from the methylene to the nitro group in the nitromethyl group is notably higher, $197.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. The second stage of the reaction, migration of an oxygen atom within the nitromethyl group, occurs with lowest energy barrier, $142.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, when it is assisted by an additional water molecule. The last stage – cyclization, passes with a very low energy barrier of 11.9 kJ mol^{-1} but the tautomerization of the nitrosohydroxymethyl group to the hydroxy-N-hydroxyiminomethyl, necessary for the process, has an energy barrier of $178.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Analogous calculations for the same process with the ethyl ester of 3- coumarin-carboxylic acid as substrate show that the relative energies of the intermediates and transition states are by at most $10\text{--}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ more stable than the corresponding structures with coumarin.

Резюме: Представено е квантово-химично изследване на всички етапи на синтез на пиридиндион от нитрометан и кумарин, което включва присъединяване по Михаел Майкъл, миграция на кислороден атом (прегрупировка на Неп) и циклизация до пиридинов пръстен. Направените квантово-химични изследвания показват, че енергитичната бариера на присъединяване на депротониран нитрометан към кумарина е 21.7 kJ mol^{-1} , докато тази стойност за протонния трансфер от метилена към нитрогрупата в нитрометиловата група е значително по-висока, $197.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Вторият етап на реакцията, миграцията на кислороден атом в нитрометиловата група има най-нисък енергитичен бариер, $142,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, когато се подпомага от допълнителна молекула вода. Последният етап - циклизация, преминава с много нисък енергитичен бариер от 11.9 kJ mol^{-1} , но тавтомеризацията на нитрозохидроксиметиловата група към хидрокси-N-хидроксииминометил, необходима за процеса, има енергийна бариера от $178.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Аналогични изчисления за същия процес с етилов естер на 3-кумарин-карбоксилна

киселина като субстрат показват, че относителните енергии на междинните и преходните състояния са най-много с $10\text{-}16\text{ kJ mol}^{-1}$ по-стабилни от съответните структури с кумарина.

4. Ultrasound-assisted Conjugate Addition of Organometallic Reagents to 3-Diethylphosphono-coumarin

A. I. Koleva, N. I. Petkova, R. D. Nikolova

Synlett **27**, 2676-2680 (2016)

Abstract: A comparative investigation on the 1,4-conjugate addition of various nucleophiles to diethyl ester of 2-oxo-2H-1-benzopyran-3-phosphonic acid under thermal and ultrasound promoted conditions. The approach enables the usage of a simpler experimental set-up and mild reaction conditions as well as excellent yield reproducibility. The *trans* isomers isolated showed high diastereoselectivity and absolute structure of one of the products was confirmed by X-ray diffraction analysis.

Резюме: Направено е сравнително изследване на 1,4-спрегнато присъединяване на различни нуклеофили към диетиловия естер на 2-оксо-2H-1-бензопиран-3-фосфонова киселина при термични и ултразвукови условия. Подходът позволява използването на проста експериментална процедура и меки реакционни условия, както и отлична възпроизводимост на резултатите. Изолираните транс изомери показват висока диастереоселективност като абсолютна конфигурация на един от продуктите е потвърдена чрез рентгеноструктурен анализ.

5. Ultrafast hydrogen bond dynamics and partial electron transfer after photoexcitation of diethyl ester of 7-(diethylamino)-coumarin-3-phosphonic acid and its benzoxaphosphorin analog

M. S. Wagner, E. D. Ilieva, P. S. Petkov, R. D. Nikolova, R. Kienberger, H. Iglev

Physical Chemistry Chemical Physics, 9919-9926, **17**(2015)

Abstract: The solvation dynamics after optical excitation of two phosphono-substituted coumarin derivatives dissolved in various solutions are studied by fluorescence up-conversion spectroscopy and quantum chemical simulations. The Kamlet–Taft analysis of the conventional absorption and emission spectra suggests weakening of the solvent–solute H-bonds upon optical excitation, which is in contrast to the results gained by the quantum simulations and earlier studies reported for coumarin derivatives without phosphono groups. The simulations give evidence that the solvent reorganisation around the excited fluorophore leads to partial electron transfer to the first solvation shell. The process occurs on a timescale between 1 and 10 ps depending on the solvent polarity and leads to a fast decay of the time-resolved emission signal. Using the ultrafast spectral shift of the time-dependent fluorescence we

estimated the relaxation time of the H-bonds in the electronically excited state to be about 0.6 ps in water, 1.5 ps in ethanol and 2.8 ps in formamide.

Резюме: Изследвана е динамиката на солватацията след оптично възбуждане на фосфонозаместени кумаринови производни, разтворени в различни разтвори чрез флуоресцентна спектроскопия и квантово-химични симулации. Анализът на Kamlet-Taft на конвенционалните спектри на абсорбция и емисии предполага отслабване на Н-връзките между разтворителя и разтвореното вещество при оптично възбуждане, което е в контраст с резултатите, получени от квантовите симулации и по-ранни изследвания, докладвани за кумаринови производни, които не съдържат фосфонови групи. Симулациите дават доказателство, че реорганизацията на разтворителя около възбудения флуорофор води до частичен трансфер на електрони до първата солватна обвивка. Процесът се осъществява във времеви диапазон между 1 и 10 ps в зависимост от полярността на разтворителя и води до бързо намаляване на сигнала с разрешено време. Използвайки свръхвисокото спектрално изместване на зависимата от времето флуоресценция, е намерено, че оценяваме времето на елаксиране на Н-връзките в електронно възбудено състояние е около 0.6 ps във вода, 1.5 ps в етанол и 2.8 ps във формамид.

6. Theoretical and Experimental Local Reactivity Parameters of 3-Substituted Coumarin Derivatives

Nevena I. Petkova, Rositca D. Nikolova, Krassimir L. Kostov, Tzonka Mineva, Georgi N. Vayssilov

J. Phys. Chem. A **118**, 11062–11073 (2014)

Abstract: Local reactivity descriptors, such as atomic charges, atomic electrostatic potential and tomic Fukui indices were computed for a series of 3-substituted coumarin (2-oxo-2H-1-benzopyran) derivatives, using density functional theory (DFT) and Möller–Plesset methods (MP2). The variation of those properties as a function of the substituents was compared with the variation of the measured XPS binding energies. The atomic electrostatic potentials and XPS binding energies serves as indicators of the electrophilicity of a given center within a molecule, while the atomic Fukui indices describe its degree of electronic localization, known as atomic softness. The correlation between those theoretical and experimental properties allowed us to follow the effect of electron withdrawing substituents on the electrophilicity of a given atomic center. The Fukui indices provided additional information about the softening/hardening of the center of interest due to presence of different substituents to the coumarin system. On the basis of these analysis, the 1,2-addition would be favored for 3-acetyl, 3-phosphono, and 7-diethylamino substituents, while 3-carboxyl, 3-ethoxycarbonyl, and 3-nitro substituent would favor 1,4-addition. The substituted coumarins would preferably react with soft nucleophiles at position 2 and with hard nucleophiles at position 4.

Резюме: Изчислени са локалните дескриптори на реактивност, като атомни заряди, атомно електростатичен потенциал и атомни Fukui индекси за серия от 3-заместени кумаринови (2-оксо-2H-1-бензопиранови) производни, с помощта на теория на функционалната плътност (DFT) и Möller –Plesset методи (MP2). Прави се сравнение на изменението на тези свойства като функция на заместителите с изменението на измерените енергии на свързване XPS. Атомните електростатични потенциали и енергиите за свързване на XPS служат като индикатори за електрофилността на даден център в молекулата, докато атомните индекси Fukui описват степента на електронна локализация, т.е. определят дали е мек или твърд център. Съотношението между тези теоретични и експериментални свойства ни позволи да проследим ефекта на електрон-акцепторни заместители върху електрофилността на определен атомен център. Индексите Fukui осигуряват допълнителна информация за омекотяване / втвърдяване на центъра при наличие на различни заместители в кумариновата система. Въз основа на тези анализи, 1,2-присъединяване би било благоприятно за 3-ацетил, 3-фосфоно и 7-диетиламино заместени кумарини, докато 3-карбоксил, 3-етоксикарбонил и 3-нитро заместени кумарини биха предпочели 1,4 присъединяване. Заместените кумарини за предпочитане ще реагират с меки нуклеофили в позиция 2 и с твърди нуклеофили в позиция 4.

7. A New and Efficient Method for the Synthesis of 3,4-Disubstituted Pyrrolidine-2,5-diones

Eleonora D. Ilieva , Nevena I. Petkova, Rositca D. Nikolova

Molecules **17**, 4936-4949 (2012)

Abstract: A newly found reaction for the synthesis of 3,4-disubstituted 1-hydroxypyrrolidine-2,5-diones from 3-substituted coumarins and nitromethane has been elaborated. The reaction involved a simple and convenient experimental procedure. The applicability of the rearrangement reaction is determined.

Резюме: Разработена е нова реакция за синтез на 3,4-дизаместени 1-хидроксипиролидин-2,5-диони от 3-заместени кумарини и нитрометан. Реакцията включва проста и удобна експериментална процедура. Определя се приложимостта на протичащата прегрупировка.

8. Ring Opening Reactions of 3-Phosphonocoumarin Under Michael Reaction Conditions

Eleonora D. Ilieva , Nevena I. Petkova, Rositca D. Nikolova

Phosphor, Sulfur, Silicon and Rel.Elements **187**, 39-50, 2012.

Abstract: From the Michael addition reaction of CH_3NO_2 to the diethyl ester of coumarin-3-phosphonic acid **1** in the presence of a base—KF or a nucleophilic agent ($\text{HNu} = \text{EtOH}$, piperidine, PrNH_2)—the esters and amides **2**, **4**, and **5** were isolated. In order to avoid ring opening and to isolate only the product of the Michael addition reaction **3**, the reaction was performed in the absence of a nucleophilic agent. In this case only, the product **3a** 2-oxochromane was isolated. When the reaction was carried out in the presence of amines (Et_3N , piperidine), a new product 1-hydroxy-4-(2-hydroxyphenyl)-2,5-dioxopyrrolidin-3-ylphosphonate **6**—was formed by a new rearrangement reaction.

Резюме: Изолирани са естерите и амидите **2**, **4** и **5** от реакция на присъединяване на CH_3NO_2 към диетилов естер на кумарин-3-фосфонова киселина **1** в присъствието на база-KF или нуклеофилен агент ($\text{HNu} = \text{EtOH}$, пиперидин, PrNH_2). За да се избегне отварянето на пръстена и да се изолира само продуктът от реакцията на присъединяване по Михаел **3**, реакцията е проведена в отсъствие на нуклеофилен агент. В този случай се изолира 2-оксохромана **3a**. Когато реакцията се провежда в присъствие на амини (Et_3N , пиперидин), се образува нов продукт 1-хидрокси-4-(2-хидроксифенил)-2,5-диоксопиролидин-3-илфосфонат **6** - чрез реакция на прегрупировка, неописана в литературата до момента.

9. Cristal structure and spectroscopic properties ethyl hydrogen 2-oxo-2H-chromene-3-ylphosphonate trihydrate

Rositca D. Nikolova

Phosphor, Sulfur, Silicon and Rel.Elements **186**, 1626-1634, 2011.

Abstract: (2-Oxo-2H-chromen-3-yl)phosphonic acid monoethyl ester trihydrate (**1**) was synthesized, isolated, and spectroscopically as well as structurally characterized by means of single crystal X-ray diffraction; conventional and linear-polarized IR spectroscopy; electronic (UV-VIS-NIR) spectroscopy; ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR. Quantum chemical DFT calculations have been performed in order to obtain information on the electronic structure and vibrational properties of **1**, thus supporting the experimental data. The correlation between the structure and spectroscopic characteristics is discussed.

Резюме: Синтезиран, изолиран, спектрално и структурно охарактеризиран е моноетиловия естер трихидрат на 2-Оксо-2H-хромен-3-илфосфонова киселина (**1**) с помощта на монокристална рентгенова дифракция; конвенционална и линейно поляризирана ИЧ спектроскопия; електронна (UV-VIS-NIR) спектроскопия; ^1H , ^{13}C и ^{31}P NMR-спектроскопия. Направени са квантово-химични DFT изчисления за да се получи информация за електронната структура и вибрационните свойства на **1**, като по този

начин се подкрепят експерименталните данни. Обсъжда се връзката между структурата и спектроскопските характеристики.

10. Surface interaction and self-assembly of cyclodextrins with organic dyes

B. Ivanova, R. Nikolova, M. Lamshoft, P. Tsanova, I. Petkov, P. Ivanov, M. Spiteller
J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. **67**, 317 (2010).

Abstract: The interaction of seven novel substituted merocyanine dyes, i.e. 1-methyl-4-[2-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl) ethenyl]pyridinium iodide, 1-methyl-4-[2-(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)ethenyl]pyridinium iodide, 1-methyl-4-[2-(4-dimethylaminophenyl)ethenyl]pyridinium iodide, their quinoide forms as well as 1-methyl-4-[2-(3-methoxy-4-oxocyclohexadienylidene)ethylidene]-1,4-dihydropyridine, 1-methyl-4-[2-(3,5-dimethoxy-4-oxocyclohexadienylidene) ethylidene]-1,4-dihydropyridine, with α -CD, γ -CD as well as functionalized γ -cyclodextrin phosphate sodium salt is studied by the methods such as UV-Vis and fluorescence spectroscopy, linear-polarized infrared (IR-LD) spectroscopy of oriented colloids in nematic host, ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy, HPLC ESI tandem mass spectrometry, scanning electron and tunneling microscopy, powder X-ray diffraction as well as thermal methods. A formation of the 1D and 2D "supramolecular polymers" with nanosizes is found. The dyes are adsorbed on the CDs surface and form a hexagonal microcrystalline sub-structures. Remarkable fluorescence properties depending of the type of the substituent in the dyes, in solid-state are observed.

Резюме: Взаимодействието на седем нови заместени мероцианинови багрила, 1-метил-4-[2-(3-метокси-4-хидроксифенил)етенил]] пиридиниев йодид, 1-метил-4-[2-(3,5-диметокси-4-хидроксифенил)етенил]] пиридиниев йодид, 1-метил-4-[2-(4-диметиламинофенил)етенил]] пиридиниев йодид, техните хиноидни форми, както и 1-метил-4-[2-(3-метокси-4-оксоциклохексадиенилиден)етилиден]-1,4-дихидропиридин, 1-метил-4-[2-(3,5-диметокси-4-оксоциклохексадиенилиден)етилиден]-1,4-дихидропиридин с α -CD, γ -CD както и функционализираната γ -циклодекстринова фосфатна натриева сол са изследвани с помощта на UV-Vis и флуоресцентна спектроскопия, линейно-поляризирана инфрачервена (IR-LD) спектроскопия на ориентирани колоиди в нематодна среда, ^1H - и ^{13}C -NMR спектроскопия, HPLC ESI тандемна масспектрометрия, сканираща електронна и тунелна микроскопия, прахова рентгенова дифракция, както и термични методи. Установено е образуване на 1D и 2D "супрамолекулни полимери" с наноразмери. Багрилата се адсорбират на повърхността на циклодекстрините и образуват хексагонални микрокристални подструктури. Наблюдавани са значими флуоресцентни свойства в твърдо състояние в зависимост от вида на заместителя в багрилата.

11. Crystal Structure of 3-Isonicotinoyl Coumarin

R. D. Nikolova, B. B. Koleva, S. Zareva, T. Kolev, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick

Analytical Sciences, X-ray Structure Analysis Online 26, 27 (2010).

Abstract: The structure of 4-isonicotinoylcoumarin was determined by X-ray crystallography. A symmetry operation $(-x+2, -y+1, -z)$ generates the whole molecule. The compound crystallized in a monoclinic system, and was characterized thus: $P2_1/c$, $a = 7.8507(16)$, $b = 16.361(3)$, $c = 9.826(2)\text{\AA}$, $\beta = 107.13(3)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1206.2(4)\text{\AA}^3$. The crystal structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares on F^2 to final values of $R_1 = 0.0568$ and $wR_2 = 0.0926$.

Резюме: Определена е структурата на 3-изоникотиноилкаумарин с помощта на рентгенова кристалография. Една операция на симетрия $(-x+2, -y+1, -z)$ генерира цялата молекула. Съединението кристализира в моноклинна система и се характеризира по този начин: $P2_1 / c$, $a = 7.8507 (16)$, $b = 16.361 (3)$, $c = 9.826 (2) \text{\AA}$, $\beta = 107.13 (3) ^\circ$, $Z = 4$ $V = 1206.2 (4) \text{\AA}^3$. Кристалната структура беше решена чрез директни методи и прецизирана чрез пълноматрични най-малки квадрати на F^2 до крайни стойности на $R_1 = 0.0568$ и $wR_2 = 0.0926$.

12. Synthesis and spectroscopic investigation of (acethylamino)pyridines

Atanas G. Chapkanov, Sonya Y. Zareva, Rositca D. Nikolova, Elena Trendafilova

Collect. Czech. Chem. Commun. **74**(9), 1295-1308 (2009).

Abstract: The self-association of 2- and 3-(acethylamino)pyridines in a condensed phase was investigated by conventional and linear-polarized IR spectroscopy. Interpretation of spectra of the monomer and associated forms was carried out by the reducing-difference procedure. Theoretical quantum chemical calculations at the B3LYP level of theory and with 6-31±G** basis set were performed in order to obtain the electronic structure and vibrational characteristics of both compounds.

Резюме: Самоасоциацията на 2- и 3- (ацетиламино)пиридини в кондензирана фаза е изследвана чрез конвенционална и линейно поляризирана ИЧ спектроскопия. Интерпретирането на спектрите на мономера и свързаните форми се осъществява чрез процедурата за редукция-разлика. Извършени са теоретични квантово-химични изчисления на ниво B3LYP и с базисен набор 6-31 ± G **, за да се получи електронната структура и вибрационните характеристики на двете съединения.

13. Coordination ability of 3-pyridinyl-coumarins with Pd(II) and Pt(II)

Rositca D. Nikolova, Bojidarka B. Koleva

J. Coordin. Chem. **62**(19), 3179-3186 (2009).

Abstract: The coordination ability of two 3-pyridinyl coumarins with Pd(II) and Pt(II) both in solution and in solid state is elucidated by conventional and linear-polarized IR-spectroscopy of oriented colloid suspensions in nematic liquid crystal, ^1H - and ^{13}C -NMR, UV-Vis spectroscopy, positive and negative ion mass spectrometry (ESI), HPLC tandem mass spectrometry (HPLC ESI MS/MS), TGV, and DSC methods. The four metal complexes are compared with free ligands. Density functional theory calculations are performed to obtain the electronic structure and vibrational properties of the compounds to support the experimental data

Резюме: Изучена е координационната способност на 3-пиридинилкумарини с Pd (II) и Pt (II) и в разтвор и в твърдо състояние чрез конвенционална и линейно поляризирана IR-спектроскопия на ориентирани колоидни суспензии в нематичен течен кристал, ^1H - и ^{13}C -NMR, UV-Vis спектроскопия, масспектрометрия (ESI), HPLC тандемна масспектрометрия (HPLC ESI MS / MS), TGV и DSC методи. Четирите метални комплекса се сравняват със свободни лиганди. Направени са DFT изчисления, за да се получи електронната структура и вибрационните свойства на съединенията, които да подкрепят експерименталните данни.

14. 1,10-phenanthroline hydrogensquarate monohydrate – a non-centrosymmetric structure from two non-chiral agents.

B. Koleva, Tsonko Kolev, R. Nikolova, S. Zareva, R.W. Seidel, H. Mayer-Figge, M. Spittler, W.S. Sheldrick

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **73** (5) 929-935 (2009).

Abstract: The novel hydrogensquarate salt of 1,10-phenanthroline has been synthesized, isolated and structurally elucidated by single crystal X-ray diffraction. 1,10-Phenanthroline hydrogensquarate monohydrate (1) crystallizes in the non-centrosymmetric P21 space group. Its hydrogensquarate anions form a stable dimer by means of (Sq)OH \cdots O C(Sq) hydrogen bonds with lengths of 2.509, 2.526, 2.510, and 2.524 Å. The solvent water molecule interacts with the anion dimers by means of strong and moderate hydrogen bonds HOH \cdots O C(Sq) with bond lengths of 2.782 and 2.845 Å, respectively. The 1,10-phenanthroline cation participates in NH \cdots OH $_2$ interactions with the water molecule (bond lengths of 2.810, 2.758, 2.779 and 2.760 Å). Surprisingly, compound contains four independent molecules in the unit cell. Optical properties were elucidated by means of linear-polarized solid-state IR-spectroscopy and UV-spectroscopy. In addition TGA, DSC, DTA data, positive and negative ESI mass spectra as well as ^1H - and ^{13}C NMR spectra are presented. Quantum chemical methods were used to

calculate the electronic structure, vibrational data and electronic spectra as well as non-linear optical properties of neutral 1,10-phenanthroline and its protonated cation. Second harmonic generation measurements of the novel compound demonstrate that the compound possesses effective d coefficients of $1.9 \pm 0.5 \text{ pm V}^{-1}$, value that is about three times higher than that of the low temperature form of potassium dideuterophosphate.

Резюме: Синтезирана, изолирана и структурно охарактеризирана е нова хидрогенскваратна сол на 1,10-фенантролин с помощта на рентгено-структурен анализ. Установено е, че 1,10-фенантролиниевия хидрогенскварат монохидрат (**1**) кристализира в нецентросиметричната P21 пространствена група. Хидрогенскваратните аниони образуват стабилен димер посредством (Sq) OH ••• O C (Sq) водородни връзки с дължини от 2.509, 2.526, 2.510 и 2.524 Å. Молекулата на разтворителя взаимодейства с анионните димери чрез силни и умерено силни водородни връзки HOH ••• O C (Sq) с дължини съответно 2.782 и 2.845 Å. 1,10-фенантролиниевият катион участва в NH ••• OH₂ взаимодействия с водните молекули (дължини на връзката 2.810, 2.758, 2.779 и 2.760 Å). Изненадващо, съединението съдържа четири независими молекули в единичната клетка. Оптичните свойства са изяснени чрез линейно поляризирана IR-спектроскопия и UV-спектроскопия. Освен това са представени TGA, DSC, DTA данни, ESI масспектър, както и ¹H- и ¹³C-NMR спектри. Използвани са квантово-химични методи за изчисляване на електронната структура, вибрационните данни и електронните спектри, както и нелинейните оптични свойства на неутралния 1,10-фенантролин и неговия протониран катион. Съединението притежава ефективни d коефициенти от $1.9 \pm 0.5 \text{ pm V}^{-1}$, стойност, която е около три пъти по-висока от тази на нискотемпературната форма на калиев дидеутерофосфат.

15. Novel pyridylsubstituted coumarin and its perchlorate salt– crystal structure and spectroscopic properties

B. B. Koleva, R. Nikolova, S. Zareva, T. Kolev, R.W. Seidel, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick
J. Phys. Org. Chem. **22** (8) 726-734 (2009).

Abstract: The novel pyridyl-substituted coumarin (**1**) and its perchlorate salt (**2**) have been synthesized and their structure and properties elucidated in detail spectroscopically, thermally and structurally, using single crystal X-ray diffraction for **2**, linear-polarized solid state IR-spectroscopy, UV-spectroscopy, TGA, DSC, DTA, and positive and negative ESI MS. Quantum chemical calculations were used to obtain the electronic structure, vibrational data and electronic spectra. The studied compound crystallizes in the centrosymmetric space group P-1 and exhibits an infinite layered structure with the ions linked by means of the intermolecular N⁺H...OClO₃ (2.795 Å) interactions. The cations are disposed in a manner leading to a significant π -stacking effect with a distance of 3.163 Å. The effects of Npy protonation on

the optical and magnetic properties are elucidated by comparing the data of the protonated and neutral compounds.

Резюме: Синтезирани са пиридилзаместен кумарин (**1**) и неговата перхлоратна сол (**2**) и подробно изучени тяхната структура и свойства с помощта на спектроскопски и термични методи, както и с използване на монокристална рентгенова дифракция за **2**, линейно поляризирана IR-спектроскопия и UV-спектроскопия, TGA, DSC, DTA и ESI MS. Използвани са квантовите химични изчисления за получаване на електронна структура, вибрационни данни и електронни спектри. Изследваното съединение кристализира в центросиметричната група P-1 и проявява безкрайно многопластова структура с йони, свързани чрез междумолекулните N⁺H ... OClO₃ (2.795 Å) взаимодействия. Катионите са разположени по начин, който води до значителен ефект на подреждане с разстояние 3,163 Å. Ефектите на протонирането на Nру върху оптичните и магнитните свойства се изясняват чрез сравняване на данните на протонираните и неутрални съединения.

16. Hydrogensquarates of 3-nicotinoyl and 3-isonicotinoyl coumarin – Crystal structures and spectroscopic elucidation

Bojidarka B. Koleva, Rositca Nikolova, Tsonko Kolev, Heike Mayer-Figge, Michael Spittler, William S. Sheldrick

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **73**(1),72 (2009).

Abstract: Two novel hydrogensquarates of 3-nicotinoyl (**1**) and 3-isonicotinoyl (**2**) coumarin have been synthesized and their structures and properties elucidated spectroscopically and structurally, using single crystal X-ray diffraction, linear-polarized solid-state IR-spectroscopy, UV-spectroscopy and negative ESI MS. Quantum chemical calculations were used to obtain the electronic structure, vibrational data and electronic spectra. The IR-spectroscopic elucidation is carried out by a comparison with the characteristics of corresponding neutral 3-nicotinoyl and 3-isonicotinoyl coumarins.

Резюме: Синтезирани са два нови водороденкварата на 3-никотиноил- (**1**) и 3-изоникотиноил (**2**) кумарина и техните структури и свойства са изяснени спектроскопски и структурно, използвайки монокристална рентгенова дифракция, линейно поляризирано твърдо състояние на спектроскопия, UV -спектроскопия и отрицателни ESI MS. Използвани са квантово-химични изчисления за получаване на електронната структура, вибрационните данни и електронните спектри. Направено е сравнение с характеристиките на съответните неутрални 3-никотиноил- и 3-изоникотиноилкумарини.

17. Decarboxylation of β -ketochromanes to β -ketophosphonates

Nevena I. Petkova-Yankova, Rositca D. Nikolova

Collection of articles from the National Scientific Conference "15 Years Pharmacy in Medical University – Plovdiv" 234 – 237 (2018) ISBN 978-619-237-014-5

Abstract: Processes of decarboxylation of diethyl 3-acyl-2-oxochroman-3-ylphosphonates **1** could be facilitated under reflux in water in the presence or absence of acid catalysis leading to the formation of two types of products – β ketophosphonates **2** and propionic acid **3**. The length of the 3-acyl group in compounds **1** is amenable to their strength. The yield of the β -ketophosphonate **2** has increased by increment of one CH_2 -group. A preferable formation of β -ketophosphonates **2** as major product was accomplished by simple thermal decarboxylation in water. An important practical implication of the research is that the structure of the prepared compounds **2** could improve the biological properties of the compounds as better permeability and stronger protein binding.

Резюме: Установено е, че декарбоксилирането на диетиел 3-ацил-2-хроман-3-илфосфонати **1** може да се улесни в присъствието или отсъствието на кисела катализа при нагриване във вода под обратен хладник и води до образуването на два вида продукти – β -кетофосфонати **2** и пропионова киселина **3**. От значение е вида на ацилния заместител в съединения **1**. Добивът на β -кетофосфонатите **2** се увеличава с увеличаване на броя на CH_2 -групите в ацилната група. β -Кетофосфонатите **2** предпочетено се получават като основен продукт при просто термично декарбоксилиране във вода. Важно практическо значение на изследването е, че структурата на получените съединения **2** води до подобряване на биологичните свойства на съединенията - по-добра пропускливост и по-силно свързване с протеините.

18. Crystal structure of N-(pyridin-3-yl)benzamide benzoic acid co-crystal

R. D. Nikolova, and Z. Georgieva

Topics in Chemistry and Material Science **5**, 66-69 (2011). Current Issues in Organic Chemistry 2, ed. R.D. Nikolova, S. Simova, P. Denkova and G. N. Vayssilov

Abstract: The structure of N-(pyridin-3-yl)benzamide benzoic acid co-crystal (**1**) was determined by X-ray crystallography. A symmetry operation $(-x+1/2, y+1/2, -z+1/2)$ generates. The compound crystallized in a monoclinic system and it was characterized thus: $P2_1/n$, $a = 16.701(5)$, $b = 5.1292(12)$, $c = 18.678(5)$, $\beta = 100.598(9)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1572.8(7)$ Å³. The crystal structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares on F^2 to final values of $R_1=0.0560$ and $wR_2=0.1519$ ($I > 2\sigma$).

Резюме: Структурата на съкристална на N- (пиридин-3-ил) бензамид бензоена киселина (1) се определя чрез рентгенова кристалография. Съединението кристализира в моноклинна система и се характеризира по следния начин: P21 / п, a = 16.701 (5), b = 5.1292 (12), c = 18.678 (5) Å, β = 100.598 (9) °, Z = 4, V = 1572.8 (7) Å³. Кристалната структура е решена чрез директни методи и прецизирана чрез пълноматрични най-малки квадрати на F2 до крайни стойности на R1 = 0.0560 и wR2 = 0.1519 ($I > 2\sigma$).