

Резюмета на рецензираните публикации на гл.ас. д-р Станислав Стефанов Станимиров на английски и български език

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ - ХАБИЛИТАЦИОНЕН ТРУД

(Група от показатели В)

1. „Discovering of the L ligand impact on luminescence enhancement of Eu(Dibenzoylmethane)₃.Lx complexes employing transient absorption spectroscopy”

Stanimirov, S.S., Trifonov, A.A., Buchvarov, I.C.

(2021) *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 258.

The effect of luminescent enhancement under exchange of the auxiliary ligand in Europium(III) tris(1,3-diphenyl-1,3-propanedionato) monohydrate was investigated by steady-state and time-resolved transient absorption spectroscopy. The excited state relaxation dynamics of this complex was analysed through a comparison of the experimental data obtained for several model compounds, namely $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{EDA}$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen}$, $\text{Al}(\text{DBM})_3$ and dibenzoylmethane (DBM) in various solutions and polymer matrices. The results show there is no linear relationship between enhancement of the emission quantum yield and the luminescent lifetime, which suggests that the auxiliary ligand reduces the rate of nonradiative relaxation of the lanthanide ion, but also affects the excited state energy transfer from ligand to metal ion. Transient absorption data shows a clear correlation between the efficiency of the energy transfer and the degree of triplet state population expressed by an amplification of the signal for its excited state absorption band on going from $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ to the $\text{Eu}(\text{DBM}) = \text{.L}$ complex. The results show that this auxiliary ligand exchange acts as a “switch” turning the intersystem crossing on or off as a competitive pathway for excited state relaxation of the europium(III) complexes.

Ефектът на луминесцентно усилване при обмен на спомагателния лиганд в Европиевият (III) трис (1,3-дифенил-1,3-пропандионато) монохидрат беше изследван чрез УВ емисионна и абсорбционна спектроскопия и транзиентна абсорбционна спектроскопия. Динамиката на релаксация на възбуденото състояние на този комплекс беше анализирана чрез сравнение на експерименталните данни, получени за няколко моделни съединения, а

именно $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{NH}_3$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{EDA}$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen}$, $\text{Al}(\text{DBM})_3$ и дибензоилметан (DBM) в различни разтвори и полимерни матрици. Резултатите показват, че няма линейна връзка между повишаването на квантовия добив на емисия и времето на живот на луминесценцията, което предполага, че спомагателният лиганд намалява скоростта на безизлъвателната релаксация на лантанидния йон, но също така влияе върху преноса на енергийния от възбуденото състояние на лиганда към металния йон. Данните от транзиентната абсорбция показват ясна корелация между ефективността на енергийния трансфер и степента на заселване на триплетното състояние, изразено чрез усилване на сигнала за неговата абсорбционна ивица в транзиентния спектър при преминаване от $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ към $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{L}$ комплекс. Резултатите показват, че смяната на този спомагателен лиганд действа като „превключвател“, включващ или изключващ интеркомбинационната конверсия като конкурентен път за релаксация на възбудено състояние на комплексите на европий (III).

2. “The luminescence response of Eu(III)-thenoyltrifluoroacetate complexes upon preresonant excitation with femtosecond laser pulses”

Hadjichristov, G.B., Stefanov, I.L., Stanimirov, S.S., Petkov, I.K.

(2010) *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75 (1), pp. 448-452.

The luminescence of thenoyltrifluoroacetate (TTA) coordination complexes of trivalent europium ion (Eu(III)) in aqueous solutions and in solid-state polymeric films is probed upon single- and two-photon preresonant excitation with Ti:sapphire femtosecond laser. Particularly, diamine-liganded $\text{Eu}(\text{III})(\text{TTA})_3$ and poly(oxyethylene phosphate)tris(β -diketonate)Eu(III) complexes are examined aiming their possible applications as luminescent labels for sensing and imaging of biological molecules. Even at a pre-resonance, the excitation of these compounds with high-intensity, broadband light of frequency-doubled Ti:sapphire femtosecond laser centered around 400 nm results in a luminescence response suitable for fluorometric applications.

Луминесценцията на координационните комплекси на теноилтрифлуороацетонат (TTA) на тривалентен европиев йон (Eu (III)) във водни разтвори и в твърди полимерни филми е

изследвана при едно- и двуфотонно пререзонансно възбуждане с Ti: сапфирен фемтосекунден лазер. По-специално са изследвани комплексите на Eu(TTA)₃ с диаминни лиганди и поли(оксиетиленфосфат)трис(β-дикетонато) Eu (III) комплекси, насочени към възможните им приложения като луминесцентни маркери за биологични молекули. Дори при пререзонансно (около 400 nm) възбуждане на тези съединения с високоинтензивна, широколентова светлина от втората хармонична честота на Ti: сапфирен фемтосекунден лазер, води до луминесцентна реакция, подходяща за флуорометрични приложения.

3. “Photophysical properties of novel fluorescent poly(oxyethylene phosphate) tris(β-diketonate) europium (III) complexes”

Stanimirov, S., Petkov, I.

(2009) *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72 (5), pp. 1127-1133.

In the present study, photophysical properties of fluorescent poly(oxyethylene phosphate) tris(β-diketonate) europium (III) complexes have been studied by means of stationary and time-resolved fluorescence spectroscopy (in ethanol at room temperature). The luminescent quantum yields and efficiency for the energy transfer from β-diketonate ligands to Eu(III) ion have been determined for the studied complexes by using diffusion-enhanced fluorescence resonance energy transfer. Obtained results show effect of the polymer ligands upon photophysical properties of the complexes and a relation has been established with length of the oxyethylene spacer between two phosphate groups. The Förster radiuses of the synthesized compounds with SulfoRhodamine 101 as acceptor have been calculated. Measured distances between molecules of the donors and acceptor at identical acceptor/donor molar ratios have been illustrated the difference in structure of the ternary and polymer complexes in solution even at low concentration.

В настоящото проучване фотофизичните свойства на флуоресцентните поли(оксиетиленфосфат)трис(β-дикетонато) европий (III) комплекси са изследвани чрез стационарна и с времева резолюция флуоресцентна спектроскопия (в етанол при стайна температура). Луминесцентните квантови добиви и ефективност за енергийния трансфер от β-дикетонатни лиганди към Eu (III) йон са определени за изследваните комплекси чрез

използване на дифузионно контролиран флуоресцентно резонансен пренос на енергия. Получените резултати показват ефекта на полимерните лиганди върху фотофизичните свойства на комплексите и е установена връзка с дължината на оксиетиленовата верига между две фосфатни групи. Изчислени са радиусите на Förster на синтезираните съединения с SulfoRhodamine 101 като акцептор. Измерените разстояния между молекулите на донорите и акцепторите при идентични моларни съотношения акцептор / донор илюстрират разликата в структурата на тернарния и полимерният комплекс в разтвор дори при ниска концентрация.

4. “Novel pH responsive luminescent poly(oxyethylene phosphate) tris(β -diketonate) europium (III) complexes”

Stanimirov, S.S., Petkov, I.K.

(2008) *Central European Journal of Chemistry*, 6 (3), pp. 429-437.

The paper reports on the dependence of the absorbance and luminescent intensity from pH of novel poly(oxyethylene phosphate) tris(β -diketonate) europium (III) complexes. The photophysical data obtained allow some preliminary assumptions about the nature of this phenomenon. Increase in luminescent efficiency is a consequence of enhanced efficiency of energy transfer caused by structural changes in complexes after water deprotonation. Remarkable change has been observed in photophysical properties of the polymer complexes by studying the fluorescent emission and excitation spectra and absorption recorded at various pH both in solution and in the solid state. Some of the complexes derivative of the dibenzoylmethane (DBM) show more than hundred times increase in the luminescence after alkalization. The pH value, at which the maximum luminescent efficiency appears, depends on the type of the fourth ligand. The difference between luminescent efficiency of the complexes in alkaline and neutral environment depends on the β -diketonate ligands and on polymer type as well.

Описана е забелязаната зависимост на абсорбцията и луминесцентния квантов добив от рН при новосинтезираните комплекси от поли(оксиетиленфосфат)трис(β -дикетонато) европий (III). Получените фотофизични данни позволяват някои предварителни предположения за естеството на това явление. Повишаването на луминесцентната ефективност е следствие от повишената ефективност на енергийния трансфер, причинена

от структурни промени в комплексите след депротониране на водата. Забелязана е забележителна промяна във фотофизичните свойства на полимерните комплекси чрез изследване на абсорбционните, флуоресцентните емисионни спектри и спектрите на възбуждане, заснети при различни рН както в разтвор, така и в твърдо състояние. Някои от комплексите производни на дибензоилметана (DBM) показват над стократно нарастване на луминесценцията след алкализиране. Стойността на рН, при която се появява максималната луминесцентна ефективност, зависи от вида на четвъртия лиганд. Разликата между луминесцентната ефективност на комплексите в алкална и неутрална среда зависи от β -дикетонатните лиганди и от типа на полимера.

5. “Emission efficiency of diamine derivatives of tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanediono]europium”

Stanimirov, S.S., Hadjichristov, G.B., Petkov, I.K.

(2007) *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67 (5), pp. 1326-1332.

Diamine derivatives of tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanediono]europium were synthesized and characterized by NMR, IR and UV-vis spectroscopy. The emission efficiency and decay times of the produced Eu(III) coordination complexes in acetone solutions were measured upon ligand excitation. The effect of the amine ligands was studied and the relation between the emission and the structure of the synthesized compounds was discussed.

Диаминните производни на трис [4,4,4-трифлуоро-1- (2-тиенил) -1,3-бутандионо] европий бяха синтезирани и характеризирани чрез NMR, IR и UV-vis спектроскопия. Емисионната ефективност и времената на живот на получените Eu (III) координационни комплекси в ацетонови разтвори бяха измерени при възбуждане на лиганда. Изследван е ефектът на аминните лиганди и е обсъдена връзката между емисията и структурата на синтезираните съединения.

НАУЧНА ПУБЛИКАЦИЯ - ИЗВЪН ХАБИЛИТАЦИОННИЯ ТРУД

(Група от показатели Г)

6. “On the multistate of 2'-hydroxyflavylium-flavanone system. Illustrating the concept of a timer with reset at the molecular level”

Slavcheva, S., Mendoza, J., Stanimirov, S., Petkov, I., Basílio, N., Pina, F., Petrov, V.

(2018) *Dyes and Pigments*, 158, pp. 465-473

The multistate of species regarding 2'-hydroxyflavylium derivatives have a peculiar behavior due to the formation in moderately basic solutions of a flavanone from the mono-ionized trans-chalcone. The firmly established theory to account for the thermodynamics and kinetics of the flavylium based multistate of species in acidic medium was extended to the basic medium. The key experimental procedure to carry out this study is a sequence of reverse pH jumps from all pH range to a final pH sufficiently acid to have flavylium cation as the sole species. The reverse pH jumps can be performed from the equilibrium and pseudo-equilibrium. Acidification of the flavanone to pH = 1 does not give back flavylium cation. In contrast, the di-ionized species trans-chalcone is obtained in a very fast process from the flavanone at pH > 12. A cycle constituted by a sequence of pH jumps illustrates the concept of a timer at the molecular level with reset capacity.

Системата от молекулни видове на 2'-хидроксифлавилиевите производни имат особено поведение поради образуването на флаванон от моно-йонизирания транс-халкон в слабо алкални разтвори. Установената теория за отчитане на термодинамиката и кинетиката на системата от молекулни видове на флавилий в кисела среда беше разширена до алкална среда. Ключовата експериментална процедура за провеждане на това проучване е последователност от обратни скокове на рН от целия диапазон на рН до крайно рН, достатъчно кисело, за да може катиона на флавилия да бъде единствен вид. Обратните скокове на рН могат да се извършват от равновесно и псевдоравновесно състояние на системата. Подкисляването на флаванона до рН = 1 не води до получаване на катиона на флавилия. За разлика от това, ди-йонизираният транс-халкон се получава много бързо от флаванона при рН > 12. Цикъл, съставен от последователност от скокове на рН, илюстрира концепцията за таймер на молекулярно ниво с възможност за нулиране.

7. “The Alzheimer's disease amyloid- β peptide affects the size-dynamics of raft-mimicking Lo domains in GM1-containing lipid bilayers”

Staneva, G., Puff, N., Stanimirov, S., Tochev, T., Angelova, M.I., Seigneuret, M.

(2018) *Soft Matter*, 14 (47), pp. 9609-9618.

Alzheimer's disease (AD) is characterized by the overproduction of the amyloid- β peptide ($A\beta$) which forms fibrils under the influence of raft microdomains containing the ganglioside GM1. Raft-mimicking artificial liquid ordered (Lo) domains containing GM1 enhance amyloid- β polymerization. Other experiments suggest that $A\beta$ binds preferably to the non-raft liquid disordered (Ld) phase rather than to the Lo phase in the presence of GM1. Here, the interaction of $A\beta(1-42)$ with GM1-containing biphasic Lo-Ld giant vesicles was investigated. Fluorescence colocalisation experiments confirm that $A\beta(1-42)$ binds preferentially to the Ld phase. The effect of $A\beta(1-42)$ on the Lo-Ld size dynamics was studied using photoinduced spinodal decomposition which mimics the nanodomain-microdomain raft coalescence. $A\beta$ affects the kinetics of the coarsening phase and the size of the resulting microdomains. The effect depends on which phase is in a majority: when the Lo microdomains are formed inside an Ld phase, their growth rate becomes slower and their final size smaller in the presence of $A\beta(1-42)$, whereas when the Ld microdomains are formed inside an Lo phase, the growth rate becomes faster and the final size larger. Fluorimetric measurements on large vesicles using the probe Laurdan indicate that $A\beta(1-42)$ binding respectively increases or decreases the packing of the Ld phase in the presence or absence of GM1. The differential effects of $A\beta$ on spinodal decomposition are accordingly interpreted as resulting from distinct effects of the peptide on the Lo-Ld line tension modulated by GM1. Such modulating effect of $A\beta$ on domain dynamics could be important for lipid rafts in signaling disorders in AD as well as in $A\beta$ fibrillation.

Болестта на Алцхаймер (AD) се характеризира с свръхпроизводството на амилоид- β пептид ($A\beta$), който образува фибрили под въздействието на микродомените на салове, съдържащи ганглиозид GM1. „Салове” наподобяващи домейни с синтетична течност (Lo), съдържащи GM1, подобряват амилоид- β полимеризацията. Други експерименти предполагат, че $A\beta$ се свързва за предпочитане с фазата на неподредена течност (Ld), а не с фазата Lo в присъствието на GM1. Тук е изследвано взаимодействието на $A\beta(1-42)$ с GM1-съдържащи двуфазни Lo-Ld гигантски везикули. Експериментите с флуоресцентна

колокализация потвърждават, че Ap (1-42) се свързва за предпочитане с Ld фазата. Ефектът на A β (1-42) върху динамиката на размера на Lo-Ld беше изследван с помощта на фотоиндуцирано спинодално разлагане, което имитира коалесценцията на нанодомен-микродомен плот. A β влияе върху кинетиката на фазовият преход и размера на получените микродомейни. Ефектът зависи от това коя фаза е в по-голямата част: когато микродомейните Lo се формират в Ld фаза, скоростта им на растеж става по-бавна и крайният им размер е по-малък в присъствието на A β (1-42), докато когато се образуват Ld микродомейните във фаза Lo, скоростта на растеж става по-бърза и крайният размер по-голям. Флуориметричните измервания върху големи везикули с помощта на флуоресцентния маркер Laurdan показват, че свързването на Ap (1-42) съответно увеличава или намалява компактността на Ld фазата в присъствието или отсъствието на GM1. Съответно диференциалните ефекти на A β върху спинодалното разлагане се интерпретират като резултат от различни ефекти на пептида върху напрежението на Lo-Ld фазова граница, модулирано от GM1. Такъв модулиращ ефект на A β върху динамиката на домена може да бъде важен за липидните салове при сигнални нарушения при AD, както и при A β фибрилизация.

8. “New cyclometalated Iridium(III) beta-dicetone complex as phosphorescent dopant in Organic light emitting devices”

Ivanov, P., Petrova, P., Stanimirov, S., Tomova, R.

(2017) Journal of Physics: Conference Series, 794 (1), art. no. 012021.

A new Bis[4-(benzothiazolato-N,C2'-2-yl)-N,N-dimethylaniline]Iridium(III) acetylacetonate (Me₂N-bt)₂Ir(acac) was synthesized and identified by ¹H NMR and elemental analysis. The application of the new compound as a dopant in the hole transporting layer (HTL) of Organic light emitting diode (OLED) structure: HTL/EL/ETL, where HTL was N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD), incorporated in Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) matrix, EL - electroluminescent layer of Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenylphenoxy)aluminum (BALq) and ETL - electron-transporting layer of Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) or Bis[2-(2-benzothiazoly) phenolato]zinc (Zn(btz)₂). We established that the electroluminescent spectra of OLEDs at different concentrations of the dopant were basically the sum of the greenish-blue emission of BALq and yellowish-green emission of Ir complex. It was

found that with increasing of the dopant concentration the relative electroluminescent intensity of Iridium complex emission increased and this of BAQ decreased and as a result the fine tuning of OLED color was observed.

Нов бис [4- (бензотиазолато-N, C2'-2-ил) -N, N-диметиланилин] иридий (III) ацетилацетонат $(Me_2N-bt)_2Ir(acac)$ беше синтезиран и идентифициран чрез 1H NMR и елементен анализ. Новото съединение е използвано като добавка в слой с дупчеста проводимост (HTL) на органичен светодиод (OLED) със структур: HTL / EL / ETL, където HTL е N, N'-бис (3-метилфенил) -N, N'-дифенилбензидин (TPD), включен в поли (N-винилкарбазол) (PVK) матрица, EL - електролуминесцентен слой от бис (8-хидрокси-2-метилхинолин) - (4-фенилфено-ху) алуминий (BAQ) и ETL - електронен транспорт на трис- (8-хидроксихинолин) алуминий (Alq_3) или бис [2- (2-бензотиазоли) фенолато] цинк ($Zn(btz)_2$). Установихме, че електролуминесцентните спектри на OLED при различни концентрации на добавката са суперпозиция от синьо-зелената емисия на BAQ и жълтеникаво-зелената емисия на Ir комплекса. Установено е, че с увеличаване на концентрацията на добавка относителната електролуминесцентна интензивност на емисията на иридиев комплекс се увеличава и тази на BAQ намалява и в резултат се наблюдава фина настройка на OLED цвета.

9. “Origin of the metastable stability in flavylum multistate systems”

Petrov, V., Slavcheva, S., Stanimirov, S., Pina, F.

(2015) *Journal of Physical Chemistry A*, 119 (12), pp. 2908-2918.

Metastable states regarding the network of chemical reactions involving flavylum compounds were investigated as well as the role they may play in models for optical memories capable of write-read-erase. A necessary requirement to achieve metastable states in flavylum systems is the existence of a high cis-trans isomerization barrier, as in 4'-hydroxyflavylum described through this paper. In an optical memory, the metastable state could be the signal to be detected upon the write step. In that case the autoerase is prevented by the metastable state. Conversely, the metastable state may be the initial state and prevents the auto and unwanted write step. The compound 4'-hydroxyflavylum offers the possibility of achieving both of these two situations, depending on the sequence of the pH stimuli prior to light absorption. In this work the pH

dependent distribution of the flavylium species of the network in the presence of β -cyclodextrin was calculated. Improvement of the performance of the photochromic system in the presence of β -cyclodextrin was observed.

Бяха изследвани метастабилните състояния на система от химични реакции, включващи флавилиевы съединения, както и ролята, която те могат да играят в модели за оптичен запис на информация, способни да записват-четат-изтриват. Необходимо изискване за постигане на метастабилни състояния във флавилиевите системи е наличието на висока цис-транс изомеризационна бариера, както при 4'-хидроксифлавилиума, описан в тази статия. В оптична памет метастабилното състояние може да бъде сигналът, който трябва да бъде открит при стъпката на запис. В този случай спонтанното изтриване се предотвратява от метастабилното състояние. Обратно, метастабилното състояние може да бъде първоначално състояние и предотвратява стъпката за автоматично и нежелано писане. Съединението 4'-хидроксифлавилиум предлага възможност за постигане и на двата сценария, в зависимост от последователността на рН стимулите преди абсорбирането на светлината. В тази работа се изчислява рН зависимото разпределение на производните на флавилиевия йон в термодинамичната система в присъствието на β -циклодекстрин. Наблюдавано е подобряване на работата на фотохромната система в присъствието на β -циклодекстрин.

10. “New cyclometalated iridium(III) complex as a phosphorescent dopant in organic light emitting devices”

Ivanov, P., Tomova, R., Petrova, P., Stanimirov, S., Petkov, I.

(2014) *Journal of Physics: Conference Series*, 514 (1), art. no. 012038.

A new cyclometalated iridium (III) bis[2-(4-chlorophenyl)benzothiazolato-N, C2]-acetylacetonate, (Cl-bt)₂Ir(acac), was synthesized and identified by ¹H NMR and elemental analysis. The application was studied of the new compound as a dopant in the hole transporting layer (HTL) of the following organic light emitting diode (OLED) structure: HTL/EL/ETL, where HTL was 4,4'-bis(9H-carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) or N,N'-bis(3-methylphenyl)-N, N'-diphenylbenzidine (TPD), incorporated in a poly(N-vinylcarbazole) (PVK) matrix; EL was an electroluminescent layer of bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)- (4-phenylpheno-xy) aluminum

(BAIq); and ETL was an electron-transporting layer of bis[2-(2-benzothiazoly)phenolato]zinc(II) ($\text{Zn}(\text{btz})_2$). We established that the electroluminescence spectra of the OLEDs at different dopant concentrations were basically the sum of the greenish-blue emission of BAIq and the yellowish-green emission of the Ir complex. It was also found that increasing the dopant concentration resulted in an increase in the relative electroluminescent intensity of the Ir complex emission, while that of BAIq decreased, thus a fine tuning of the OLED color was observed.

Беше синтезиран и идентифициран чрез ^1H NMR и елементен анализ нов циклометален иридий (III) бис [2- (4-хлорофенил) бензотиазолато-N, C2] -ацетилацетонат, $(\text{Cl-bt})_2\text{Ir}$ (acac). Приложението беше проучено за новото съединение като добавка в цлой с дупчеста проводимост (HTL) на следния органичен светлинно-излъчващ диод (OLED) със структура: HTL / EL / ETL, където HTL е 4,4'-бис (9H-карбазол -9-ил) бифенил (CBP) или N, N'-бис (3-метилфенил) -N, N'-дифенилбензидин (TPD), включен в поли (N-винилкарбазол) (PVK) матрица; EL е електролуминесцентен слой от бис (8-хидрокси-2-метилхинолин) - (4-фенилфено-ху) алуминий (BAIq); и ETL е електронен транспорт на бис [2-(2-бензотиазоли)фенолато]цинк(II)($\text{Zn}(\text{btz})_2$). Установихме, че електролуминесцентните спектри на OLED при различни концентрации на добавки са суперпозиция от синьо-зелена емисия на BAIq и жълтеникаво-зелената емисия на комплекса. Също така беше установено, че увеличаването на концентрацията на добавка води до увеличаване на относителната електролуминесцентна интензивност на емисията на Ir комплекс, докато тази на BAIq намалява, като по този начин се наблюдава фина настройка на OLED цвета.

11. “Emptying the β -cyclodextrin cavity by light: Photochemical removal of the trans - chalcone of 4',7-dihydroxyflavylium”

Petrov, V., Stanimirov, S., Petrov, I.K., Fernandes, A., De Freitas, V., Pina, F.

(2013) *Journal of Physical Chemistry A*, 117 (41), pp. 10692-10701.

The interaction between the network of chemical reactions of the compound 4',7-dihydroxyflavylium and β -cyclodextrin was studied by means of pH jumps, followed by UV-vis absorption, flash photolysis, stopped flow, and NMR. The trans-chalcone is the network species exhibiting the strongest interaction with the host. In moderately acidic medium, 95% of the trans-

chalcone, 2.5×10^{-5} M, in the presence of β -cyclodextrin, 9×10^{-3} M, is expected to fill the host cavity (association constant 2.2×10^3 M⁻¹). In contrast, flavylum cation does not interact (association constant ≈ 0). Irradiation of the trans-chalcone in the presence of β -cyclodextrin 9 mM leads to the flavylum cation appearance. Light is thus capable of removing the trans-chalcone from the β -cyclodextrin, leaving the cavity empty. The system is reversible and trans-chalcone goes back to the initial state upon switching off the light due to the thermodynamic favorable conversion of flavylum cation to trans-chalcone in the presence of β -cyclodextrin.

Взаимодействието между системата от химични реакции на съединението 4', 7-дихидроксифлавилиум и β -циклодекстрин беше изследвано посредством скокове на рН, последвано от UV-vis абсорбция, фотолиза, кинетично абсорбционни измервания и NMR. Транс халконът е молекулата в тази система, който проявява най-силно взаимодействие с „домакина“. В слабо кисела среда се очаква 95% от транс-халкона, $2,5 \times 10^{-5}$ M, в присъствието на β -циклодекстрин, 9×10^{-3} M, да образува комплекс с „домакина“ (константа на асоциация $2,2 \times 10^3$ M⁻¹). За разлика от това, флавилиевият катион не взаимодейства (константа на асоциация ≈ 0). Облъчването на транс-халкона в присъствието на β -циклодекстрин 9 mM води до появата на флавилиевият катион. По този начин светлината е способна да отстрани транс-халкона от β -циклодекстрина, оставяйки кухнята празна. Системата е обратима и транс-халконът се връща в първоначалното състояние при спиране на облъчването поради термодинамично по-благоприятното превръщане на флавилиевият катион в транс-халкон в присъствието на β -циклодекстрин.

12. “Study of radical-scavenging activity”

Stanimirov, S.S., Velkov, Z.A.

(2013) *Chemistry*, 22 (3), pp. 445-451.

The radical-scavenging ability of a substance largely determines its antioxidant activity, but the two terms are not equivalent. The quantum-chemical approach is a possible technique of exploring this action. The article addresses the main mechanisms of the reaction between radicals and radical-scavengers and the ways for their quantification by means of appropriate quantum-

chemical descriptors. The most significant advantages and disadvantages of this approach are outlined.

Радикал-улавящата способност на веществата до голяма степен определя антиоксидантната им активност, но двата термина не са еквивалентни. Квантово-химичният подход е възможна техника за изследване на това действие. Статията се занимава с основните механизми на реакцията между радикали и радикал-уловители и начините за тяхното количествено определяне с помощта на подходящи квантово-химични дескриптори. Изброени са най-важните предимства и недостатъци на този подход.

13. “Synthesis and photophysical properties of yellow-emitting iridium complexes. Effect of the temperature on the character of triplet emission”

Ivanov, P., Stanimirov, S., Kaloyanova, S., Petkov, I.

(2012) *Journal of Fluorescence*, 22 (6), pp. 1501-1507.

The parent study includes synthesis and photophysical characterization of four new phosphorescent cyclometalated iridium (III) complexes. The cyclometalated ligands used here are 2-(4-chlorophenyl)benzo[d]thiazole, 2-(4-isopropylphenyl) benzo[d] thiazole, 2-(4-methoxyphenyl)benzo[d] thiazole, 4-(benzo[d]thiazol-2-yl)-N,N-dimethylaniline. The auxiliary ligand is acetylacetonate (Hacac). The photometric analyses show temperature dependence on phosphorescent spectra and the nature of the emitting state of the synthesized complexes. Using fluorescent and absorption spectroscopy we suggest an explanation of the observed effect points out the transition from ligand centered (LC) to MLCT main character of the emitting state. The quantitative photometric analysis states high phosphorescent quantum yields of the complexes in solution.

Настоящото проучване включва синтеза и фотофизичното охарактеризиране на четири нови фосфоресциращи циклометални иридиеви (III) комплекса. Използваните тук циклометални лиганди са 2-(4-хлорофенил)бензо[d]тиазол, 2-(4-изопропилфенил) бензо[d]тиазол, 2-(4-метоксифенил)бензо[d]тиазол, 4-(бензо[d]тиазол-2-ил)-N,N-диметиланилин. Спомагателният лиганд е ацетилацетон (Hacac). Фотометричните анализи показват температурна зависимост на фосфоресцентните спектри и естеството на

възбуденото състояние на синтезираните комплекси. Използвайки флуоресцентна и абсорбционна спектроскопия, ние предлагаме обяснение на наблюдавания ефект, посочвайки като причина прехода от лиганд центриран (LC) към MLCT основен характер на възбуденото състояние. Количественият фотометричен анализ констатира високи фосфоресцентни квантови добиви на комплексите в разтвор.

14. “New yellow-emitting phosphorescent cyclometalated iridium(III) complex”

Ivanov, P., Tomova, R., Petrova, P., Stanimirov, S., Petkov, I.

“New yellow-emitting phosphorescent cyclometalated iridium(III) complex”

(2012) *Journal of Physics: Conference Series*, 398 (1), art. no. 012052.

We have synthesized a new yellow iridium complex Iridium(III) bis[2-phenylbenzothiazolato-N,C2']-(1-phenylcosane-1,3-dionate) (bt)₂Ir(bsm), based on the benzothiazole derivative. The synthesized molecule was identified by ¹H NMR and elemental analysis. The UV-Visible absorption and photoluminescence (PL) spectra of (bt)Ir₂(bsm) in CH₂Cl₂ solution were found at 273 nm and 559 nm, respectively. The complex was used as a dopant into a hole-transporting layer (HTL) in a multilayered organic light emitting device (OLED) structure: ITO/doped-HTL/EL/ETL/M. ITO was a transparent anode of In₂O₃:SnO₂, M- a metallic Al cathode, HTL- 4,4'-bis(9H-carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) incorporated in poly(N-vinylcarbazole) (PVK) matrix, EL- electroluminescent layer of bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)- (4-phenylphenoxy)aluminum (BAIq) and ETL- electron-transporting layer of tris(8-hydroxyquinolino)aluminum (Alq₃). The electroluminescent (EL) spectra of OLEDs were basically the sum of the emissions of BAIq at 496 nm and the emission of (bt)₂Ir(bsm) at 559 nm. With increasing (bt)₂Ir(bsm) concentration, the relative electroluminescent intensity of greenish-blue emission (at 496 nm) decreased, while the yellow (at 559 nm) - increased and CIE coordinates of the device shifted from (0.21, 0.33) at 0 wt % to (0.40, 0.48) at 8 wt % of the dopant. It was found that OLED with 0.5 wt % (bt)₂Ir(bsm) had the best performance and stable color chromaticity at various voltages.

Ние синтезирахме нов жълт иридиев комплекс Иридий (III) бис [2-фенилбензотиазолато-N, C2 '] - (1-фениликозан-1,3-дионат) (bt)₂Ir(bsm), на базата на производното на бензотиазола. Синтезираната молекула беше идентифицирана чрез ¹H ЯМР и елементарен анализ. Абсорбционните и фотолуминесцентните (PL) ивици на (bt)Ir₂(bsm) в разтвор на

CH₂Cl₂ бяха установени при 273 nm и 559 nm, съответно. Комплексът е използван като добавка в слой с дупчеста проводимост (HTL) в многослойна структура на органично излъчващо светлина устройство (OLED): ITO / doped-HTL / EL / ETL / M. ITO е прозрачен анод от In₂O₃:SnO₂, M - метален Al катод, HTL- 4,4'-бис (9H-карбазол-9-ил) бифенил (CBP), включен в поли (N-винилкарбазол) (PVK) матрица, EL- електролуминесцентен слой от бис (8-хидрокси-2-метилхинолин) - (4-фенилфенокси) алуминий (BALq) и ETL- електронен транспортиращ слой от трис (8-хидроксихинолината) алуминий (Alq₃). Електролуминесцентните (EL) спектри на OLED са сумата от емисиите на BALq при 496 nm и емисията на (bt)₂Ir(bsm) при 559 nm. С увеличаване на концентрацията на (bt)₂Ir(bsm) комплекса, относителната електролуминесцентна интензивност на синьо-зеленото излъчване (при 496 nm) намалява, докато жълтото (при 559 nm) - се увеличава и CIE координатите на устройството се изместват от (0.21, 0.33) при 0 тегл.% до (0,40, 0,48) при 8 тегл.% от добавката. Установено е, че OLED с 0,5 тегл.% (Bt)₂Ir(bsm) има най-добрата производителност и стабилност на цвета при различни напрежения.

15. “Synthesis of novel water-soluble fluorescent coumarins bearing sulphonic and hydroxyl groups”

Deligeorgiev, T., Tsvetkova, T., Stanimirov, S.

(2011) *Coloration Technology*, 127 (6), pp. 434-439.

Two dihydroxynaphtaldehydes (2,5-dihydroxynaphtaldehyde and 2,7-dihydroxynaphtaldehyde) and 2,4-dihydroxybenzaldehyde were sulphonated. These intermediates were used in subsequent reactions with 2-cyanomethylbenzothiazole, 2-cyanomethylbenzoimidazole and 1-methyl-2-cyanomethylbenzoimidazole to synthesise sulphonated coumarin derivatives. The absorption and steady-state fluorescence characteristics of the prepared coumarins were studied in ethanol and in water.

Два дихидроксинафталдехида (2,5-дихидроксинафталдехид и 2,7-дихидроксинафталдехид) и 2,4-дихидроксibenзалдехид бяха сулфонирани. Тези междинни съединения бяха използвани в последващи реакции с 2-цианометилбензотиазол, 2-цианометилбензоимидазол и 1-метил-2-цианометилбензоимидазол за синтезиране на

сулфонирани кумаринови производни. Абсорбционните и емисионни спектрални характеристики на пригответените кумарини са изследвани в етанол и във вода.

16. “Femtosecond laser spectroscopy of europium complexes in solutions”

Hadjichristov, G.B., Stefanov, I.L., Stanimirov, S.S., Petkov, I.K.

(2009) *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 7501, art. no. 75010O.

The luminescence response of a new coordination complex of europium Eu(III) ion, namely tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanediono]Eu(III) 1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octane, applicable in microbiology, biochemistry and molecular biology, is probed upon ultra-high intensity photo-excitation with high-power femtosecond laser pulses. The use of laser light source with ultrashort and high-power pulses should increase by many orders of magnitude the intensity of photoexcitation, and therefore the efficiency of the bioassays and fluorescent microscopy in the research on molecules and structures of biomedical and pharmacological interest, labeled with luminescent complexes. The results obtained show that the luminescence response of the examined compound, even in dilute aqueous solutions is sufficient for fluorometric applications, such as luminescent labels in biomedical diagnostics and bioanalyses, as well as in laser scanning fluorescent microscopy.

Луминесцентният отговор на нов координационен комплекс от европиев Eu (III) йон, а именно трис [4,4,4-трифлуоро-1- (2-тиенил) -1,3-бутандионо] Eu (III) 1,4-диаза -бицикло [2.2.2] октан, приложим в микробиологията, биохимията и молекулярната биология, беше изследван при фотовъзбуждане с ултрависока интензивност с мощни фемтосекундни лазерни импулси. Използването на лазерен източник на светлина с ултра къси и мощни импулси трябва да увеличи с много порядъци интензивността на фотовъзбуждането и следователно ефективността на биоанализите и флуоресцентната микроскопия при изследванията върху молекули и структури от биомедицински и фармакологичен интерес, маркирани с луминесцентни комплекси. Получените резултати показват, че луминесцентната реакция на изследваното съединение, дори и в разредени водни разтвори, е достатъчна за флуорометрични приложения, като луминесцентни маркери при

биомедицинска диагностика и биоанализи, както и при лазерна сканираща флуоресцентна микроскопия.

17. “Synthesis and spectral properties of novel fluorescent poly(oxyethylene Phosphate) tris(β -diketonate) Europium (III) complexes”

Stanimirov, S., Vasilev, A., Haupt, E., Petkov, I., Deligeorgiev, T.

“Synthesis and spectral properties of novel fluorescent poly(oxyethylene Phosphate) tris(β -diketonate) Europium (III) complexes”

(2009) *Journal of Fluorescence*, 19 (1), pp. 85-95.

Novel poly(oxyethylene phosphate) tris(β -diketonate) europium (III) complexes have been synthesized by an improved procedure using the Atherton-Todd reaction conditions. N-ethyl-diisopropylamine has been used as a mild base and propylene oxide as an acid scavenger in order to obtain poly(oxyethylene phosphate) in yield and purity higher than those achieved by conventional methods. The compounds have been characterized by ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR and FTIR techniques. Their absorption, fluorescent excitation and emission spectra of chloroform and abs. ethanol solutions have been recorded and studied. The luminescent quantum yields and decay times have been determined and a dependence on the length of the oxyethylene spacer between phosphate groups has been established. The new polymer complexes are water soluble and have increased luminescence decay time in comparison with corresponding ternary complexes.

Новите комплекси от поли (оксиетилен фосфат) трис (β -дикетонат) европий (III) са синтезирани чрез подобрена процедура, използвайки условията на реакцията на Atherton-Todd. N-етилдиизопропиламинът се използва като мека основа, а пропиленоксидът като средство за отстраняване на киселини, за да се получи поли (оксиетилен фосфат) с добив и чистота по-високи от тези, постигнати по конвенционалните методи. Съединенията се характеризират с ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР и FTIR техники. Техните абсорбционни, флуоресцентни възбуждащи и емисионни спектри на хлороформ и абс. етаноловите разтвори са записани и проучени. Определени са луминесцентните квантови добиви и времена на разпадане и е установена зависимост от дължината на оксиетиленовата верига между фосфатните групи. Новите полимерни комплекси са водоразтворими и имат

увеличено време на живот на луминесценцията в сравнение със съответните тернарни комплекси.

18. “The luminescence response of diamine-liganded europium complexes upon resonant and pre-resonant excitation”

Hadjichristov, G.B., Stanimirov, S.S., Stefanov, I.L., Petkov, I.K.

(2008) Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 69 (2), pp. 443-448.

The luminescence of four europium thenoyltrifluoroacetate complexes containing diamine ligands is studied in solutions. The compounds are resonantly excited in the ligand absorption band by means of high-power nanosecond UV laser pulses. Additionally, a continuous light source is also used for resonant, as well as pre-resonant excitation of the complexes. The luminescence response characterizes the synthesized europium coordination complexes as emissive compounds suitable for fluorometric applications. Related to the possible usefulness of the diamine-liganded Eu complexes as luminescent labels for sensing and imaging of biological molecules, the luminescence response of these compounds upon UV excitation was probed also in aqueous media.

Изследвана е луминесценцията на четири европиеви теноилтрифлуороацетонатни комплекси, съдържащи диаминни лиганди в разтвор. Съединенията се възбуждат резонансно в лигандната абсорбционна ивица с помощта на мощни наносекундни UV лазерни импулси. Освен това, непрекъснат източник на светлина се използва и за резонансно, както и преди резонансно възбуждане на комплексите. Луминесцентния отговор характеризира синтезираните европиеви комплекси като емитери, подходящи за флуорометрични приложения. Луминесцентния отговор на тези съединения при UV възбуждане е изследван и във водна среда заради потенциалната приложимост на тези диаминни производни на Eu комплексите луминесцентни маркери за маркиране и изобразяване на биологични обекти.

София

6/14/2021 г.