

# РЕЗЮМЕТА ЗА ИЗБРАНИ НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ

(български и английски)

на гл. ас. д-р ЮЛИЯ РОМАНОВА

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“

15.09.2021

## Статии в научно списание

### 1. THE INTERPLAY BETWEEN DIRADICAL CHARACTER AND STABILITY IN ORGANIC MOLECULES

Petakova, V., Nedyalkova, M., Stoycheva, J., Tadjer, A., Romanova, J.  
(2021) Symmetry, 13 (8), art. no. 1448

**ABSTRACT:** The number of scientific papers on the unique properties and the potential for various applications of compounds with a diradical character is growing constantly. The diradical character enhances and even engenders certain desired optical properties and its modulation is a modern molecular design strategy. Nowadays, molecules with a non-zero diradical character are regarded as promising materials for new-generation and highly efficient solar cells and photonics devices. What is the price, however, of the unique properties of open-shell compounds? Alongside all the benefits, the diradical character is usually associated with low stability and high reactivity—unwanted molecular qualities for practical purposes. Thus, from a fundamental and applied point of view, it is important to investigate the correlation between the diradical character and laboratory stability, which is the goal of the present paper. Here, we report a combined quantum–chemical study (conceptual DFT and spin-projected HF theory) and multivariate analysis of the diradical character of a series of o- and p-quinomethides, for the stability of which experimental data are available. Our results reveal that a compromise between the diradical character and laboratory stability of a molecule is feasible and that the relationship between these two quantities can be understood in the framework of Clar’s sextet theory.

### ВРЪЗКА МЕЖДУ ДИРАДИКАЛОВ ХАРАКТЕР И СТАБИЛНОСТ ПРИ ОРГАНИЧНИТЕ МОЛЕКУЛИ

**АБСТРАКТ:** Броят на научните публикации върху уникалните свойства и възможностите за разнообразни приложения на съединения с дирадикалов характер непрекъснато расте. Дирадикаловият характер засилва и дори поражда някои желани оптични свойства, а неговата настройка е модерна стратегия за молекулен дизайн. Днес молекули с ненулев дирадикалов характер се разглеждат като обещаващи високоефективни материали за

соларни клетки и фотоволтаични устройства от ново поколение. Каква обаче е цената на уникалните свойства на съединенията с отворена обвивка?

Освен с ползите, дирадикаловият характер обикновено се свързва и с ниска стабилност или с висока реактивоспособност – нежелани качества при молекули предназначени за практическа употреба. Затова и от фундаментална, и от приложна гледна точка, е важно да проучим връзката между дирадикалов характер и лабораторна стабилност, което е и целта на настоящата статия. Тук представяме комбиниран подход – квантовохимично изследване (CDFT и SP-HF методи) и многовариационен анализ на дирадикаловия характер за серия от о- и р-хинометиди, за чиято стабилност са налични експериментални данни. Резултатите разкриват, че е възможен компромис между дирадикаловия характер и лабораторна стабилност и че връзката между тези две величини може да бъде обяснена в рамките на теорията за ароматните секстетите на Клар.

## **2. WOMEN IN THE SINGLET FISSION WORLD: PEARLS IN A SEMI-OPEN SHELL**

Stoycheva, J., Romanova, J., Tadjer, A.  
(2021) *Molecules*, 26 (10), art. no. 2922

**ABSTRACT:** Singlet fission, a multiple exciton generation process, can revolutionize existing solar cell technologies. Offering the possibility to double photocurrent, the process has become a focal point for physicists, chemists, software developers, and engineers. The following review is dedicated to the female investigators, predominantly theorists, who have contributed to the field of singlet fission. We highlight their most significant advances in the subject, from deciphering the mechanism of the process to designing coveted singlet fission materials.

## **ЖЕНИТЕ В СВЕТА НА СИНГЛЕТНОТО РАЗЦЕПВАНЕ: ПЕРЛИ В ПОЛУОТКРЕХНАТИ РАКОВИНИ**

**АБСТРАКТ:** Синглетното разцепване, процес на генериране на голям брой екситони, може коренно да промени съществуващата технология на слънчевите клетки. Предоставяйки възможността за удвояване на фототока, процесът привлича вниманието на физици, химици, програмисти и инженери. Настоящият обзор е посветен на жени изследователи, основно теоретици, които имат своя принос в сферата на синглетното разцепване. Изтъкваме най-значимите им в постижения в областта – от дешифриране на механизма на процеса до дизайна на така желаните материали за синглетно разцепване.

### 3. ANTIPROLIFERATIVE ACTIVITY OF GOLD(I) N-HETEROCYCLIC CARBENE AND TRIPHENYLPHOSPHINE COMPLEXES WITH IBUPROFEN DERIVATIVES AS EFFECTIVE ENZYME INHIBITORS

Tabrizi, L., Romanova, J.

(2020) Applied Organometallic Chemistry, 34 (5), art. no. e5618

**ABSTRACT:** A series of gold(I) complexes of ligand ibuprofen-alkynyl (but-3-yn-1-yl 2-(4-isobutylphenyl)propanoate, LE) with N-heterocyclic carbene (LC: 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene) and triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>) ligands with formula (LE)Au(LC) (complex 1) and (LE)Au(PPh<sub>3</sub>) (complex 2) were synthesized and fully characterized by spectroscopic methods. In order to reveal the cytotoxicity mechanism, the interaction of complex 1 or 2 with cysteine (HCys) has been studied by experimental and density functional theory (DFT) methods. The compounds were investigated for their anticancer activity against MCF-7, MDAMB 231 breast cancer cells, HT-29 colon cancer cells and MCF-10A non-tumor breast cell line. The results were compared with cisplatin and auranofin as reference drugs. The complex 2 showed more cytotoxic activity than complex 1. The complex 2 was 4.2, 3.7, and 1.7 fold more active than cisplatin against HT-29, MDA-MB-231, MCF-7 cancer cell lines, respectively. The inhibition of thioredoxin reductase of complexes 1 and 2 including cytosolic (TrxR1) and mitochondrial (TrxR2) thioredoxin reductase and also the inhibition of glutathione reductase (GR) were studied in detail. Moreover, the cellular uptake and reactive oxygen species (ROS) generation of compounds were investigated. Based on the DFT calculations a relationship between the  $\sigma$ -donor ability of the isolated ligands and cytotoxicity is suggested.

АНТИПРОЛИФЕРАТИВНО ДЕЙСТВИЕ НА КОМПЛЕКСИ НА ЗЛАТО(I) С N-ХЕТЕРОЦИКЛЕНИ КАРБЕНИ ИЛИ ТРИФЕНИЛФОСФИНИ С ПРОИЗВОДНИ НА ИБУПРОФЕН КАТО ЕФИКАСНИ ЕНЗИМНИ ИНХИБИТОРИ

**АБСТРАКТ:** Синтезирани и напълно охарактеризирани чрез спектрални методи са серия от комплекси на Au(I) с лиганди ибупрофеново производно (LE), N-хетероциклен карбен (LC) и трифенилфосфин (PPh<sub>3</sub>), с формули (LE)Au(LC) (комплекс 1) и (LE)Au(PPh<sub>3</sub>) (комплекс 2). За изясняване на механизма на цитотоксичност е изучено експериментално и теоретично (посредством DFT) взаимодействието на комплекси 1 и 2 с цистеин (HCys). Съединенията са изследвани за противоракова активност срещу MCF-7, MDAMB 231 клетки при рак на гърдата, HT-29 клетки при рак на дебелото черво и MCF-10A неракови клетъчни линии от гърдата. За сравнение са използвани резултати получени с лекарствата цисплатин и ауранофин. Комплекс 2 се оказва с по-висока цитотоксична активност от комплекс 1. Комплекс 2 показва съответно 4.2, 3.7 и 1.7 пъти по-висока цитотоксична активност спрямо HT-29, MDA-MB-231, MCF-7 ракови клетки от цисплатин. В подробности бяха изучени инхибирането на тиоредуксин редуктазата от комплекси 1 и 2 с участието на цитозолова (TrxR1) и митохондриална (TrxR2) тиоредуксин редуктаза, както и инхибирането на глутатион редуктазата (GR). В допълнение е изследвано клетъчното усвояване и генерирането на реактивни кислородни видове (ROS). Въз основа на DFT пресмятанията е

формулирана зависимост между  $\sigma$ -донорната способност на изолираните лиганди и цитотоксичността.

#### **4. BORON-DOPED POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS: A MOLECULAR SET REVEALING THE INTERPLAY BETWEEN TOPOLOGY AND SINGLET FISSION PROPENSITY**

Stoycheva, J., Tadjer, A., Garavelli, M., Spassova, M., Nenov, A., Romanova, J.  
(2020) Journal of Physical Chemistry Letters, 11 (4), pp. 1390-1396.

**ABSTRACT:** We demonstrate the relationship between the topology (the way in which the atoms are connected), open-shell character, and singlet fission (SF) propensity in a series of diboron-doped anthracenes and phenanthrenes. The study is performed by using high-level wave-function-based quantum-chemical calculations. The results show that the molecular topology plays a crucial role for the optical properties and, respectively, for the SF propensity of the studied compounds. The topology-derived correlations between the structure and properties are interpreted in the light of the Kekulé hydrocarbons concept and serve as molecular design guidelines for the discovery of new SF materials. Finally, several boron-doped polycyclic aromatic hydrocarbons are proposed as SF chromophores for organic solar cells.

**БОР-ЗАМЕСТЕНИ ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ: МОЛЕКУЛЕН НАБОР РАЗКРИВАЩ ВРЪЗКАТА МЕЖДУ ТОПОЛОГИЯ И СПОСОБНОСТ ЗА СИНГЛЕТНО РАЗЦЕПВАНЕ**

**АБСТРАКТ:** Показана е връзката между топологията (начина, по който са свързани атомите), отворения характер на електронната обвивка и склонността към синглетно разцепване на серия дибор-дотирани антрацени и фенантрени. Изследването е извършено чрез квантовохимични изчисления базирани на вълновата функция. Резултатите показват, че молекулната топология играе решаваща роля за оптичните свойства и, респективно, за склонността към синглетно разцепване на изучаваните съединения. Произхождащите от топологията корелации между структура и свойства са интерпретирани в светлината на идеята за Кекулевите въглеводороди и служат като наричник за молекулен дизайн и откриване на нови материали за синглетно разцепване. В заключение, няколко бор-дотирани полициклични ароматни въглеводорода са предложени като хромофори със синглетно разцепване за органични соларни клетки.

## 5. MOLECULAR DESIGN OF pH-SENSITIVE Ru(II)-POLYPYRIDYL LUMINOPHORES

Romanova, J., Sadik, Y., Ranga Prabath, M.R., David Carey, J., Jarowski, P.D. (2019) Journal of Physical Chemistry A, 123 (23), pp. 4921-4928.

**ABSTRACT:** Three new  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{X}]^+$  complex ions, where bpy represents bipyridyl ligand and X denotes pyridyl diazolate or pyrazinyl diazolate coordination site, have been computationally designed and synthesized as pH-sensitive molecules. The choice of pyridyl and pyrazinyl moieties allows for the nitrogen content to vary, whereas the influence of the protonation site is quantified by using 1,2-diazolate and 1,3-diazolate derivatives. The absorption and emission properties of the deprotonated and protonated complex ions were characterized by UV-vis and photoluminescence spectroscopy as well as by time-dependent density functional theory. Protonation causes (1) a strong blue shift in the lowest energy  $^3\text{MLCT} \rightarrow \text{S}_0$  emission wavelengths, (2) a substantial increase in the emission intensity, and (3) a change in the character of the corresponding  $^3\text{MLCT}$  emitting states. The blue shift in the emission wavelength becomes less pronounced when the nitrogen content in the X-ligand increases and when going from 1,2- to 1,3-diazolate derivatives. The contrast in the emission intensity of the protonated/deprotonated forms is the highest for the complex ion, containing a 2-pyridyl derivative of the 1,2-diazolate. The complex ions are suggested as potential pH-responsive materials based on change in the color and intensity of the emitted radiation. The broad impact of the research demonstrates that the modification of the nitrogen content and position within the protonable ligands is an effective approach for modulation of the pH-optosensing properties of Ru-polypyridyl complexes.

### МОЛЕКУЛЕН ДИЗАЙН НА pH-ЧУВСТВИТЕЛНИ Ru(II)-ПОЛИПИРИДИЛОВИ ЛУМИНОФОРИ

**АБСТРАКТ:** Три нови комплексни йона  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{X}]^+$ , където bpy означава бипиридилов лиганд, а X – пиридил диазолат или пиразинил диазолат, са теоретично моделирани и после синтезирани като pH-чувствителни молекули. Изборът на пиридилови и пиразинилови фрагменти позволява да се варира съдържанието на азот, докато влиянието на позицията на протониране е оценено чрез включване на 1,2- и 1,3-диазолатни цикли. Абсорбционните и емисионните свойства на депротонираните и протонираните комплексни йони са охарактеризирани чрез UV-vis и фотолуминесцентна спектроскопия, както и посредством времезависимата теория на функционала на плътността. Протонирането води до: (1) силно хипсохромно отместване на дължините на вълните на най-нискоенергетичните  $^3\text{MLCT} \rightarrow \text{S}_0$  емисии, (2) значително нарастване на емисионния интензитет и (3) промяна на характера на съответните  $^3\text{MLCT}$  излъчващи състояния. Синьото отместване в емисионните спектри става по-незначително, когато азотното съдържание на X-лиганда нараства и при преход от 1,2- към 1,3-диазолатни производни. Най-голяма разлика между протонираната и депротонираната форма е при комплекса съдържащ 2-пиридилово производно на 1,2-диазолат. Комплексните йони са предложени като потенциални pH-сензори базирани на промяна на цвета и интензитета на емисията. Широкият обхват на изследването

свидетелства, че промени в съдържанието и топологията на азота в лигандите са ефикасен подход за настройка на рН-светочувствителните свойства на Ru-полипиридиловите комплекси.

## 6. ENGINEERING TUNABLE SINGLE AND DUAL OPTICAL EMISSION FROM Ru(II)-POLYPYRIDYL COMPLEXES THROUGH EXCITED STATE DESIGN

Romanova, J., Sadik, Y., Ranga Prabath, M.R., Carey, J.D., Jarowski, P.D.  
(2017) Journal of Physical Chemistry C, 121 (4), pp. 2333-2343.

**ABSTRACT:** Excited state design is an efficient approach toward new applications in molecular electronics spanning solar cells, artificial photosynthesis and biomedical diagnostics. Ruthenium(II)-polypyridyl based complexes are an example of molecular building blocks with tunable single and dual wavelength emission that can be controlled by excited state engineering via selective ligand modification. Here we investigate three new heteroleptic  $[Ru(bpy)_2X]^+$  complex ions, where X represents pyridinyl or pyrazinyl derivatives of diazoles, providing tunable emission in the visible and infrared region. The dual emission is shown to arise from the presence of two excited states consisting of a triplet metal-to-ligand charge transfer state localized on a bipyridine ligand,  $^3MLCT(bpy)$ , and a state that either is entirely localized on the X ligand or is partially delocalized also spanning part of the bipyridine ligands,  $^3MLCT(X)$ . By a suitable choice of the X ligand, emission from  $^3MLCT(bpy)$  and  $^3MLCT(X)$  states can be rationally varied between 743 and 865 nm and from 555 to 679 nm, respectively. An increase in the nitrogen content of the six-membered ring of the X ligand results in a blue shift of the  $^3MLCT(bpy)$  emission but a red shift for the  $^3MLCT(X)$  emission. The wavelength difference between  $^3MLCT(bpy)$  and  $^3MLCT(X)$  emissions can be tuned from 84 to 310 nm and is proportional to the difference in LUMO energies (reduction potentials) of the isolated ligands. Our study provides key information toward new routes for the design of optically active dual wavelength molecular emitters.

## НАСТРОЙКА НА ЕДНО- И ДВУЧЕСТОТНА ОПТИЧНА ЕМИСИЯ ОТ Ru(II)-ПОЛИПИРИДИЛОВИ КОМПЛЕКСИ ЧРЕЗ ДИЗАЙН НА ВЪЗБУДЕНОТО СЪСТОЯНИЕ

**АБСТРАКТ:** Дизайнът на възбудените състояния е ефективен подход към откриване на нови приложения на молекулната електроника вариращи от соларни клетки през изкуствена фотосинтеза до биомедицинска диагностика. Полипиридиловите комплекси на рутений(II) са пример за молекулни елементи с подлежаща на настройка единична или двучестотна емисия, която може да се контролира чрез моделиране на възбудените състояния посредством селективна модификация на лигандите. В тази работа изследваме три нови хетеролептични комплексни йона  $[Ru(bpy)_2X]^+$ , където bpy означава бипиридилов лиганд, а X – пиридилови или пиразинилови производни на диазолати, осигуряващи контролируема емисия във видимата или близката инфрачервена област. Показано е, че двучестотната емисия възниква от наличието на две възбудени състояния, състоящи се от триплет с пренос на заряд от метал към лиганд с доминиращо участие на бипиридиновия лиганд,  $^3MLCT(bpy)$  и на X-лиганда,  $^3MLCT(X)$ . Чрез подходящ избор на X-лиганд емисиите от

$^3\text{MLCT}(\text{bpy})$  и  $^3\text{MLCT}(\text{X})$  състоянията могат да се настроят съответно в интервалите 743-865 nm и 555-679 nm. Нарастването на азотното съдържание в шестчленния пръстен води до синьо отместване на емисията от  $^3\text{MLCT}(\text{bpy})$  и на червено отместване на емисията от  $^3\text{MLCT}(\text{X})$ . Разликата в дължините на вълните между емисиите от  $^3\text{MLCT}(\text{bpy})$  и  $^3\text{MLCT}(\text{X})$  може да се настрои в интервала от 84 до 310 nm и е пропорционална на разликата в енергиите на LUMO (редукционните потенциали) на изолираните лиганди. Нашето изследване дава важна информация за нови пътища на дизайн на оптично активни двучестотни молекулни емитери.

## 7. RELATIONSHIP BETWEEN METALLOPHILIC INTERACTIONS AND LUMINESCENT PROPERTIES IN Pt(II) COMPLEXES: TD-DFT GUIDE FOR THE MOLECULAR DESIGN OF LIGHT-RESPONSIVE MATERIALS

Romanova, J., Ranga Prabhat, M.R., Jarowski, P.D.  
(2016) Journal of Physical Chemistry C, 120 (3), pp. 2002-2012.

ABSTRACT: DFT/TD-DFT investigation has been performed on pyridyl triazoloplatinum(II) complexes with a systematic variation of the donor/acceptor properties of the ligand in order to illuminate its effect on the metallophilic intermolecular interaction in ground and excited states. The  $\pi$ -electronic properties of the pyridyl triazolate ligand were modified by the pyridine substituent:  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{CHO}$ , or  $-\text{CHC}(\text{CN})_2$ . The simulations reveal that the donor/acceptor strength of the substituent has a strong impact on the metallophilic interaction in the excited state and affects the emission properties at the supramolecular level. The theoretically derived structure-property relationships are corroborated by experimental data. Finally, it is proposed that the modification of the  $\pi$ -electronic character of the substituent (ligand field) can be applied in the molecular design of smart luminescent materials with light-driven metallophilic interactions.

ЗАВИСИМОСТ МЕЖДУ МЕТАЛОФИЛНИТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ЛУМИНЕСЦЕНТНИТЕ СВОЙСТВА НА КОМПЛЕКСИ НА Pt(II): TD-DFT РЪКОВОДСТВО ПО МОЛЕКУЛЕН ДИЗАЙН НА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛНИ МАТЕРИАЛИ

АБСТРАКТ: Проведено е DFT/TD-DFT изследване върху пиридилтриазолатни комплекси на платина(II) със систематично вариране на донор/акцепторните свойства на лиганда, с цел изясняване на ефекта му върху междумолекулните металофилни взаимодействия в основно и възбудено състояние.  $\pi$ -Електронните свойства на пиридилтриазолатния лиганд са модифицирани чрез въвеждане на заместители в пиридиновото ядро като:  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{CHO}$  или  $-\text{CHC}(\text{CN})_2$ . Симулациите показваха, че донорно/акцепторната сила на заместителя има голямо значение за металофилното взаимодействие във възбудено състояние и повлиява емисионните свойства на надмолекулно ниво. Теоретично изведените зависимости между структура и свойства се потвърждават от експерименталните данни. В заключение е показано, че модификацията на  $\pi$ -електронния характер на заместителя (лигандното поле) може да бъде използвана в молекулния дизайн на интелигентни луминесцентни материали със светлинно контролирани металофилни взаимодействия.

Конкурс за доцент в направление 4.2. Химически науки (Теоретична химия), Д. В. брой 63 от 30.07.2021

## 8. PPV POLYMERIZATION VIA THE GILCH ROUTE: DIRADICAL CHARACTER OF MONOMERS

Nikolic, J. D., Wouters, S., Romanova, J., Shimizu, A., Champagne, B., Junkers, T., Vanderzande, D., Van Neck, D., Waroquier, M., Van Speybroeck, V.  
(2015) Chemistry – A European Journal, 21, pp. 19176-19185.

**ABSTRACT:** Despite various studies on the polymerization of poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) through different precursor routes, detailed mechanistic knowledge on the individual reaction steps and intermediates is still incomplete. The present study aims to gain more insight into the radical polymerization of PPV through the Gilch route. The initial steps of the polymerization involve the formation of a *p*-quinodimethane intermediate, which spontaneously self-initiates through a dimerization process leading to the formation of diradical species; chain propagation ensues on both sides of the diradical or chain termination occurs by the formation of side products, such as [2.2]paracyclophanes. Furthermore, different *p*-quinodimethane systems were assessed with respect to the size of their aromatic core as well as the presence of heteroatoms in/on the conjugated system. The nature of the aromatic core and the specific substituents alter the electronic structure of the *p*-quinodimethane monomers, affecting the mechanism of polymerization. The diradical character of the monomers has been investigated with several advanced methodologies, such as spin-projected UHF, CASSCF, CASPT2, and DMRG calculations. It was shown that larger aromatic cores led to a higher diradical character in the monomers, which in turn is proposed to cause rapid initiation.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА PPV ПО МЕТОДА НА GILCH: ДИРАДИКАЛОВ ХАРАКТЕР НА МОНОМЕРИТЕ

**АБСТРАКТ:** Независимо от множеството изследвания върху полимеризацията на PPV по различни прекурсорни пътища, разбирането на механизма, отделните реакционни стъпки и междинните продукти е все още недостатъчно задълбочено. Настоящото изследване цели да хвърли повече светлина върху радикаловата полимеризация на PPV по метода на Gilch. Началните етапи на полимеризацията водят до получаване на *p*-хинодиметан като интермедиат, който спонтанно се автоиницира за образуване на димер, водещ до образуването на дирадикал; следва нарастване на веригата от двата края на дирадикала или завършване на веригата с формиране на странични продукти като например [2.2]р-циклофани. Направена е оценка на различни *p*-хинодиметанови системи по отношение на размера на ароматната система и присъствието на хетероатоми в спрегнатата система. Природата на ароматната система и някои специфични заместители променят електронната структура на *p*-хинодиметановите мономерни, което повлиява механизма на полимеризация. Определен е дирадикаловият характер с няколко модерни методики като спин-проектирания UHF, CASSCF, CASPT2 и DMRG. Показано е, че по-голямата ароматна система води до по-значителен дирадикалов характер на мономера, което се очаква на свой ред да ускори инициацията.

## 9. THE ROLE OF SUBSTITUENT EFFECTS IN TUNING METALLOPHILIC INTERACTIONS AND EMISSION ENERGY OF BIS-4-(2-PYRIDYL)-1,2,3-TRIAZOLATOPLATINUM(II) COMPLEXES

Ranga Prabhath, M. R., Romanova, J., Curry, R. J., Silva, S. R. P., Jarowski, P. D.  
(2015) ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, 54, pp. 7949-7953.

**ABSTRACT:** The photoluminescence spectra of a series of 5-substituted pyridyl-1,2,3-triazolato Pt(II) homoleptic complexes show weak emission tunability (ranging from  $\lambda = 397$ -408 nm) in dilute ( $10^{-6}$  M) ethanolic solutions at the monomer level and strong tunability in concentrated solutions ( $10^{-4}$  M) and thin films (ranging from  $\lambda=487$ -625 nm) from dimeric excited states (excimers). The results of density functional calculations (PBE0) attribute this "turn-on" sensitivity and intensity in the excimer to strong Pt-Pt metallophilic interactions and a change in the excited-state character from singlet metal-to-ligand charge transfer ( $^1$ MLCT) to singlet metal-metal-to-ligand charge transfer ( $^1$ MMLCT) emissions in agreement with lifetime measurements.

## ЕФЕКТ НА ЗАМЕСТИТЕЛЯ ПРИ НАСТРОЙКА НА МЕТАЛОТРОПНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ЕМИСИОННА ЕНЕРГИЯ НА КОМПЛЕКСИ НА ПЛАТИНА(II) С БИС-4-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛАТ

**АБСТРАКТ:** Фотолуминесцентните спектри на серия от 5-заместени пиридил-1,2,3-триазолатни хомолептични комплекси на Pt(II) показват слабо влияние на заместителя върху емисията ( $\lambda = 397$ -408 nm) в разреждени етанолови разтвори на мономера ( $10^{-6}$  M) и силен ефект ( $\lambda=487$ -625 nm) в концентрирани разтвори ( $10^{-4}$  M) и тънки филми, който се дължи на възбудени димери (ексимери). Резултатите от пресмятания с теория на функционала на плътността (PBE0) приписват чувствителността към заместителя при ексимера на силно металофилно Pt-Pt взаимодействие и промяна в характера на емитиращото възбудено състояние от синглетно с пренос на заряд от метала към лиганда ( $^1$ MLCT) в синглетно с пренос на заряд от двата метала към лиганда ( $^1$ MMLCT) в съгласие с измерените времена на живот.

## 10. ANALYSIS OF THE RESONANT RAMAN SPECTRA OF VIOLOGENS AND OF THEIR RADICAL CATIONS USING RANGE-SEPARATED HYBRID DENSITY FUNCTIONALS

Romanova, J., Liégeois, V., Champagne, B.  
(2014) Journal of Physical Chemistry C, 118 (23), pp. 12469-12484.

**ABSTRACT:** The UV/vis absorption spectra and resonance Raman spectra of methyl viologens and p-phenylene-extended viologens have been simulated by using the LC-BLYP range-separated hybrid exchange-correlation functional with different range-separating parameters ( $\mu$ ). In most cases, the shape of the UV/vis absorption bands and the relative Raman intensities, which find their common origins in the geometrical relaxation upon electronic excitations, depend strongly

on the  $\mu$  value: the larger the  $\mu$  values, the more long-range Hartree-Fock (HF) exchange, the larger the geometrical relaxations, and the more complex the UV/vis absorption bands, whereas the resonance Raman signatures depend more on the presence or not of a dominating normal coordinate of relaxation. For the first excited state of the methyl viologen/p-phenylene- extended viologen radical cations, the  $\mu$  values matching best the experimental UV/vis spectra are 0.03/0.13 bohr<sup>-1</sup>, whereas for the second excited state, they amount to 0.28-0.33/0.18 bohr<sup>-1</sup>. The first excited state of the radical cations is associated with an increase of the aromatic character and the second excited state to an increase of the quinoid character, like the first excited state of the dications. In the case of the resonant Raman spectra, a  $\mu$  value of 0.08-0.13 bohr<sup>-1</sup> is adequate to reproduce the experimental spectrum of MV<sup>2+</sup>, whereas for MV<sup>+</sup>, the Raman spectrum in resonance with the first excited state is better described by  $\mu = 0.03-0.08$  bohr<sup>-1</sup> and the resonance with the second excited state by  $\mu = 0.13-0.18$  bohr<sup>-1</sup>. Without discussing the ability of these functionals to estimate the excitation energies, these results on the vibronic signatures show that there is not a unique range-separating parameter to achieve general agreement with experiment. Rather, for the transitions increasing the quinoid character, the best  $\mu$  value is globally larger than for describing the transitions where the aromatic character increases. Moreover, going from methyl viologens to extended viologens, the best  $\mu$  values change. Besides demonstrating that an appropriate exchange correlation (XC) functional can reproduce, for a given excited state, most of the vibronic effects, this study has also scrutinized the strong interplay between the oxidation state and the vibronic structures of viologens as well as the effect on inserting a p-phenylene group between the two pyridinium moieties. In particular, these vibronic effects are often dominated by a vibrational normal mode (DC8) that consists of the combination of aromatic-to-quinoid distortions with CH wagging motions. Its large resonant Raman intensity has been attributed to its character matching the change of geometry upon excitation, which is also related to the HOMO-LUMO/SOMO topologies. In addition to the DC8 activity, the IDC6/IDC5 ratio has been proposed as a signature of the extended viologen oxidation state.

## АНАЛИЗ НА РЕЗОНАНСНИТЕ РАМАНОВИ СПЕКТРИ НА ВИОЛОГЕНИ И ТЕХНИТЕ КАТИОН-РАДИКАЛИ С ИЗПОЛЗВАНЕ НА ХИБРИДНИ ФУНКЦИОНАЛИ НА ЕЛЕКТРОННАТА ПЛЪТНОСТ С ДАЛЕКОДЕЙСТВАЩА КОРЕКЦИЯ НА ОБМЕННИТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

**АБСТРАКТ:** Прилагайки хибридни обменно-корелационен функционал LC-BLYP с различни параметри за далекодействаща корекция на обменните взаимодействия, ( $\mu$ ), сме симулирали UV/vis абсорбционните и резонансните Раманови спектри на метилвиологена и парафенилен-удължен виологен. В повечето случаи вибрационната структура на абсорбционните UV/vis ивици и относителните Раманови интензитети, които се определят от геометричната релаксация вследствие на електронно възбуждане, зависят силно от стойността на  $\mu$  – колкото по-голяма е стойността на  $\mu$ , толкова по-голям е приносът на далекодействащия Хартри-Фок обмен, толкова по-значителна е геометричната релаксация и толкова по-комплексни са UV/vis ивиците, докато резонансните Раманови профили зависят повече от наличието или отсъствието на нормална релаксационна координата. За първото възбудено състояние на радикал-катионите на метилвиологен/парафенилен-

удължен виологен най-добро съответствие с експерименталния UV/vis спектър се постига със стойности на  $\mu$  0.03/0.13 bohr<sup>-1</sup>, докато за второто възбудено състояние по-удачни за  $\mu$  са стойностите 0.28-0.33/0.18 bohr<sup>-1</sup>. Първото възбудено състояние на радикал-катионите е свързано със засилване на ароматния характер, докато второто – с нарастване на хиноидния характер, както при първото възбудено на дикатионите. При резонансните Раманови спектри подходящите стойности на  $\mu$  за MV<sup>2+</sup> са в интервала 0.08-0.13 bohr<sup>-1</sup>, докато при MV<sup>+</sup> Рамановият спектър в резонанс със първото възбудено състояние се описва по-добре с  $\mu = 0.03-0.08$  bohr<sup>-1</sup>, а този в резонанс с второто възбудено – с  $\mu = 0.13-0.18$  bohr<sup>-1</sup>. Без да обсъждаме способността на тези функционали да оценяват акуратно енергии на възбуждане, от резултатите за електрон-вибрационното взаимодействие можем да кажем, че при методите с далекодействаща корекция на обменните взаимодействия няма една единствена подходяща стойност на параметъра  $\mu$ . По-скоро може да се заключи, че за преходи водещи до нарастване на хиноидния характер стойностите за  $\mu$  са по принцип по-високи от тези, свързани със засилване на ароматния характер. Освен това  $\mu$  се мени и при преход от метилвиологен към удължен виологен. Наред с доказването, че посредством удачен избор на обменно-корелационен функционал е възможно да се възпроизведат голяма част от електрон-вибрационните ефекти за конкретно възбудено състояние, това изследване разглежда силната връзка между окислително състояние и електрон-вибрационното взаимодействие при виологени, както и ефекта на удължаване на спрегнатата система чрез въвеждане на парафениленов фрагмент между двата пиридинови остатъка. Това електрон-вибрационно взаимодействие най-често се обяснява с нормално трептене (DC8), което представлява комбинация от деформация от ароматна към хиноидна структура и СН извънравнинни деформационни трептения. Големият интензитет на ивицата, асоциирана с DC8 е обяснен с геометричната промяна при възбуждане, която следва топологията на HOMO-LUMO/SOMO. Освен интензитетът на ивицата, асоциирана с DC8 и съотношението на интензитетите на нормални трептения – DC5 и DC6, IDC6/IDC5 е предложено като индикатор за окислителното състояние на удължения виологен.

## 11. RESONANT RAMAN SPECTRA OF MOLECULES WITH DIRADICAL CHARACTER: MULTICONFIGURATIONAL WAVEFUNCTION INVESTIGATION OF NEUTRAL VIOLOGENS

Romanova, J., Liégeois, V., Champagne, B.  
(2014) Physical Chemistry Chemical Physics, 16 (39), pp. 21721-21731.

**ABSTRACT:** The resonant Raman and UV/vis absorption spectra of two diradicaloid compounds, methyl viologen and phenylene-extended viologen in their neutral state, have been simulated using multiconfigurational wavefunction methods. For methyl viologen, a good agreement with experiment is evidenced for the UV/vis absorption vibronic structure, provided dynamic correlation is accounted for to get the vibrational frequencies and normal modes. To some extent, the agreement with experiment is also good for the RR spectrum and the differences have been attributed to the presence in the experimental spectrum of surface-enhanced effects due to

adsorption on the electrodes. As a result of inserting a phenylene group between the pyridinium units, the simulations have demonstrated that (i) in the UV/vis absorption spectrum, the relative intensity of the second band with respect to the 0-0 band increases, (ii) additional strong bands are observed in the RR spectrum, and (iii) the RR excitation profiles of the phenylene-extended viologen present less structure than in the case of methyl viologen where the relative mode intensities can strongly depend on the incident light wavelength. These differences are signatures of the extension of the effective conjugation length as well as of the increase in diradical character.

## РЕЗОНАНСНИ РАМАНОВИ СПЕКТРИ НА МОЛЕКУЛИ С ДИРАДИКАЛОВ ХАРАКТЕР: ИЗСЛЕДВАНЕ НА НЕУТРАЛНИ ВИОЛОГЕНИ ЧРЕЗ МУЛТИКОНФИГУРАЦИОННИ МЕТОДИ НА ВЪЛНОВАТА ФУНКЦИЯ

**АБСТРАКТ:** Резонансните Раманови и UV/vis абсорбционни спектри на два дирадикалоида в основно състояние – метилвиологен и парафенилен-удължен виологен – са симулирани с мултиконфигурационен метод. За метилвиологена се постига добро съответствие с експеримента при отчитане на динамичната корелация за пресмятане на вибрационните честоти и нормалните трептения. До известна степен съответства на експеримента и резонансният Раманов спектър, като различията се приписват на повърхностни ефекти дължащи се на адсорбция на метилвиологена върху електроди по време на измерванията. В резултат на вмъкването на парафениленова група между пиридиновите ядра се вижда, че: (i) интензитетът на втората ивица в UV/vis абсорбционния спектър нараства спрямо този на 0-0 ивицата; (ii) наблюдават се допълнителни интензивни ивици в резонанския Раманов спектър и (iii) профилът на резонанския Раманов спектър на парафенилен-удължения виологен е по-слабо структуриран от този на метилвиологена, където интензитетът на отделните трептения може да се окаже силно зависим от дължината на вълната на облъчващата светлина. Тези разлики са отличителни черти на удължаването на спрегнатата система и на нарастването на дирадикаловия характер.

## 12. THIN MESOPOROUS POLYANILINE FILMS MANIFESTING A WATER-PROMOTED PHOTOVOLTAIC EFFECT

Gospodinova, N., Tomšík, E., Romanova, J.  
(2013) Chemical Papers, 67 (8), pp. 972-978.

**ABSTRACT:** Photovoltaic cells composed of thin mesoporous polyaniline films sandwiched between an indium-tin oxide anode and aluminium cathode have been fabricated. The cells show an increase in the photo-generated open-circuit voltage (Voc) from 0.2 V to 0.6 V and stable-in-time Voc generation following the addition of water containing highly hydrated ions, e.g. tap water. We explain the waterpromoted photo-voltaic effect by the polarity of the water environment. Theoretical calculations show that increasing the solvent polarity increases the energy of the electronic transition related to the measured Voc. The stable-in-time Voc generation could be explained by the increase in the lifetime of the excitons as well as by their more efficient

dissociation in the interpenetrating network of polyaniline and water. The penetration of water into the mesoporous polyaniline films is promoted by the presence of highly hydrated ions.

### ТЪНКИ МЕЗОПОРЕСТИ ПОЛИАНИЛИНОВИ ФИЛМИ ПРОЯВЯВАЩИ ФОТОВОЛТАИЧЕН ЕФЕКТ ЗАСИЛЕН ОТ ПРИСЪСТВИЕ НА ВОДА

**АБСТРАКТ:** Изработени са фотоволтаични клетки съставени от тънки мезопорести полианилинови филми, поставени между анод от индиево-калаен оксид и алуминиев катод. Установено е нарастване на фотогенерираното напрежение на отворената верига ( $V_{oc}$ ) от 0.2 V до 0.6 V и стабилна във времето генерация на  $V_{oc}$  след прибавяне на силно хидратирани йони, напр. чешмяна вода. Ние обясняваме водно-подпомогнатия фотоволтаичен ефект с полярността на разтворителя. Теоретичните изчисления показват, че с повишаване на полярността на разтворителя нараства енергията на електронния преход свързан с измереното  $V_{oc}$ . Стабилността на  $V_{oc}$  генерацията във времето може да бъде обяснена с нарастване на времето на живот на екситоните, както и с по-ефикасната дисоциация във взаимнопроникващата мрежа от полианилин и вода. Проникването на вода в мезопорестите полианилинови филми е подпомогнато от наличието на силно хидратирани йони.

### 13. NEW INSIGHT INTO THE REDOX BEHAVIOR OF POLYANILINE

Gospodinova, N. Musat, V., Kolev, H., Romanova, J.  
(2011) Synthetic Metals, 161 (21-22), pp. 2510-2513.

**ABSTRACT:** Polyaniline is one the most promising conducting polymers due to its ability to respond to environmental modifications by change in the properties. Here, we report an unprecedented redox behavior of polyaniline. Namely, propagation of reduction in thin highly organized polyaniline films immersed in acid aqueous medium (see Video 1). The films represent a homogeneous interpenetrating network of nano-sized polyaniline fibrils and water molecules. It is found that the presence of highly hydrated anions like  $\text{HCOO}^-$  favors both short- and long-range ordering, as well as the propagation of reduction in the polymer.

### НОВ ПОГЛЕД ВЪРХУ ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННОТО ПОВЕДЕНИЕ НА ПОЛИАНИЛИН

**АБСТРАКТ:** Полианилинът е един от най-обещаващите проводящи полимери поради способността му да откликва на изменения на средата чрез промяна на свойствата. Тук докладваме пезпрецедентно окислително-редукционно поведение на полианилина, а именно, разпростиране на редукцията в тънък филм поставен във водно-кисела среда (вж. Видео 1). Филмът представлява хомогенна взаимнопроникваща мрежа от наноразмерни полианилинови нишки и водни молекули. Установено е, че присъствието на силно хидратирани аниони като  $\text{HCOO}^-$  благоприятства както близкия, така и далечния порядък в организацията на полимера, както и разпространението на редукцията в него.

#### 14. THEORETICAL STUDY ON THE STRUCTURAL ASPECTS OF Cu(II) HYBRID-SPIN COMPLEXES

Miteva, T., Romanova, J., Ivanova, A., Tadjer, A., Baumgarten, M.  
(2010) European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, pp. 379-390.

**ABSTRACT:** Theoretical approaches to hybrid-spin systems aim at clarification of the nature of spin exchange between the metal ion and the organic radicals. This aids the molecular design of novel materials based on studies of the relevant molecular fragments. The current investigations were focused on two isomeric complexes of Cu(II) with acetylacetonate and organic radicals (3- and 4-N-oxyl-tretbutylaminopyridine), whose geometry and magnetic properties were known from experimental data. A DFT approach based on the UB3LYP functional and basis sets of different size and quality were used in order to elaborate a computational protocol providing a reliable quantitative estimate of the spin–spin interaction. The computational scheme allows the elucidation of the role of various structural factors on the type and magnitude of the spin coupling, such as symmetry, spatial orientation of the radicals and type of the magnetic orbital of the metal ion. Proper symmetry assignment of the wavefunction proved to be critical for correct description of the magnetic behaviour of the complexes. The introduction of extended basis sets did not justify the computational cost, as the 6-31G\* results were sufficiently accurate for the purpose of the study. Detailed analysis of the energies, the natural orbitals and the spin density distribution upon conformational changes was carried out.

#### ТЕОРЕТИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА СТРУКТУРНИТЕ АСПЕКТИ ПРИ СПИН-ХИБРИДНИ КОМПЛЕКСИ НА Cu(II)

**АБСТРАКТ:** Теоретичните подходи към спин-хибридните системи имат за цел да изяснят природата на спиновия обмен между металния йон и органичните радикали. Това спомага за молекулния дизайн на нови материали базиран на изучаване на съответните молекулни фрагменти. Настоящите изследвания са съсредоточени върху два изомерни комплекса на Cu(II) с ацетонилацетонат и органични радикали (3- и 4-N-оксил-третбутил аминокпиридин), чиито геометрии и магнитни свойства са известни от експеримента. Използван е DFT подход базиран на функционала UB3LYP и различни по размер базисни набори, за да се изработи изчислителен протокол гарантиращ надеждна количествена оценка на спин-спин взаимодействието. Изчислителната схема позволява изясняване на ролята на различни структурни фактори като симетрия, пространствена ориентация на радикалите и вид на магнитно-активните орбитали на металния йон за типа и силата на спин-спин взаимодействието. Вярната симетрия на вълновата функция се оказва много важна за правилното описание на магнетизма на комплексите. Използването на големи базиси не оправда изчислителната цена и резултатите получени с 6-31G\* се оказаха достатъчно точни за целите на изследването. Направен е детайлен анализ на енергиите, естествените орбитали и разпределението на спиновата плътност при конформационни промени.

## Глави от книги

### **15. MOLECULAR DESIGN OF ORGANOMETALLIC MATERIALS: EFFECT OF THE METALLOPHILIC INTERACTIONS, LIGAND, METAL AND OXIDATION STATE**

Romanova, J., Ranga Prabath, M. R., Sadik, Y., Jarowski, P. D.

(2016) Quantum Systems in Physics, Chemistry, and Biology. Progress in Theoretical Chemistry and Physics vol 30. A. Tadjer, A., Pavlov, R., Maruani, J., Brändas, E., Delgado-Barrio, G. (eds), Springer, Cham.

**ABSTRACT:** The present book chapter is devoted to metal (**M**) homoleptic complexes with pyridine–triazolate ligands (**L**) and their importance for the molecular design of optical and conducting materials. It summarizes our recently published, as well as new DFT/TD-DFT results on the role of the ligand, metal and oxidation state for tuning of molecular and supramolecular properties in **ML<sub>2</sub>** complexes. The intermolecular interactions are taken into account by comparison between monomer (**ML<sub>2</sub>**) and dimer organometallic complexes (**ML<sub>2</sub> ... ML<sub>2</sub>**). The ligand effect is demonstrated in Pt(II)-complexes by modifying the electronic structure of the pyridyl-triazolate ligands. The role of the metal is estimated in the case of Pd(II) and Pt(II)-complexes with the same pyridyl-triazolate ligand. The effect of the oxidation state is revealed by simulations on Pt(II)-dimers in mixed valence [**ML<sub>2</sub> ... ML<sub>2</sub>**]<sup>+•</sup> and doubly oxidized [**ML<sub>2</sub> ... ML<sub>2</sub>**]<sup>2+</sup> states. The obtained structure-property relationships are interpreted with respect to available experimental data and are used for the formulation of molecular design strategies.

**МОЛЕКУЛНО МОДЕЛИРАНЕ НА ОРГАНОМЕТАЛНИ МАТЕРИАЛИ: ЕФЕКТИ НА МЕТАЛОФИЛНИТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ЛИГАНДА, МЕТАЛА И ОКИСЛИТЕЛНОТО СЪСТОЯНИЕ**

**АБСТРАКТ:** Настоящата глава е посветена на хомолептични комплекси на метали (**M**) с пиридин-триазолатни лиганди (**L**) и тяхното значение за молекулярния дизайн на оптични и проводящи материали. Тя обобщава нашите неотдавна публикувани както и нови DFT/TD-DFT резултати върху ролята на лиганда, метала и окислителното състояние за настройка на молекулните и надмолекулните свойства на комплекси от типа **ML<sub>2</sub>**. Междумолекулните взаимодействия са отчетени чрез сравнение структурата на мономери **ML<sub>2</sub>** и димери (**ML<sub>2</sub>...ML<sub>2</sub>**) на комплексите. Лигандният ефект е демонстриран при комплексите на Pt(II) чрез модифициране на електронната структура на пиридин-триазолатните лиганди. Ролята на метала е оценена чрез съпоставка на комплекси на Pd(II) и Pt(II) с един и същ лиганд. Значението на окислителното състояние е показано чрез симулации на димери на Pt(II) със смесена метална валентност [**ML<sub>2</sub> ... ML<sub>2</sub>**]<sup>+•</sup> и двукратно окислени [**ML<sub>2</sub> ... ML<sub>2</sub>**]<sup>2+</sup> форми. Получените зависимости структура-свойства са интерпретирани спрямо налични експериментални данни и са използвани за формулиране на стратегии за молекулен дизайн.