

1. Synthesis and anticancer activity of Pt(II) complexes of spiro-5-substituted 2,4-dithiohydantoin

Ahmedova, Anife; Pavlović, Gordana; Marinov, Marin; Marinova, Petja; Momekov, Georgi; Paradowska, Katarzyna; Yordanova, Stanislava; Stoyanov, Stanimir; Vassilev, Nikolay; Stoyanov, Neyko

Inorganica Chimica Acta, Volume 528, 1 December 2021 Article number 120605

Abstract

Despite the widely studied anticancer activity of metal complexes of various hydantoin derivatives, reports on biological properties of dithiohydantoin complexes are limited to only few. Main challenge is determination of their structure, since no crystallographic data are available for metal complexes of dithiohydantoin. Herein, we describe the synthesis and structure of Pt(II) complexes of two spiro-5-(2,4-dithiohydantoin) with large and potentially intercalating aromatic rings, namely 3',4'-dihydro-2H,2'H,5H-spiro[imidazolidine-4,1'-naphthalene]-2,5-dithione and spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dithione. The anticancer activity of all compounds were tested against HL-60, BV-173, and K-562 tumor cell lines. Single-crystal X-ray analysis was performed for the spiro-(benzocyclohexane-4'-imidazolidine)-2',5'-dithione, whereas all other compounds were characterized by integrated approach of spectroscopic (IR and solid-state NMR) and theoretical (DFT) studies. The analysis of the data suggested Pt₂L₄ composition of the complexes with bridging N[∧]S coordination of four ligand molecules and two Pt(II) centers of square planar geometry. Polymeric structure in the solid state was also presumed. The complexes showed modest to moderate anticancer activity as compared to cisplatin and the chronic myeloid leukemia derived BV-173 proved to be the most responsive tumor model.

Резюме

Въпреки широко проучената противоракова активност на метални комплекси на различни производни на хидантоин, докладите за биологичните свойства на дитиохидантоиновите комплекси са ограничени до няколко. Основно предизвикателство е определянето на тяхната структура, тъй като няма налични кристалографски данни за метални комплекси на дитиохидантоини. Тук ние описваме синтеза и структурата на Pt(II) комплекси на два спиро-5-(2,4-дихиохидантоини) с големи и потенциално интеркалиращи ароматни пръстени, а именно 3',4'-дихидро-2H,2'H, 5H-спиро[имидазолидин-4,1'-нафтаден]-2,5-дитион и спиро-(флуорен-9,4'-имидазолидин)-2',5'-дитион. Противораковата активност на всички съединения е тествана срещу HL-60, BV-173 и K-562 туморни клетъчни линии. Беше извършен монокристален рентгенов анализ за спиро-(бензоциклохексан-4'-имидазолидин)-2',5'-дитион, докато всички други съединения бяха характеризирани с интегриран подход на спектроскопия (IR и NMR в твърдо състояние) и теоретични (DFT) изследвания. Анализът на данните предполага Pt₂L₄ състав на комплексите с мостова N[∧]S координация на четири лигандни молекули и два Pt(II) центъра с квадратна равнинна геометрия. Предполага се и полимерна структура в твърдо състояние. Комплексите показаха слаба до умерена противоракова активност в сравнение с цис платина и полученият от хронична миелоидна левкемия BV-173 се оказа най-добре отговарящия туморен модел.

2. Spectral characterization, antimicrobial and antibiofilm activity of poly(propylene imine) metallodendrimers in solution and applied onto cotton fabric

Staneva, Desislava; Vasileva-Tonkova, Evgenia; Yordanova, Stanislava; Kukeva, Rositsa; Stoyanova, Radostina; Grabchev, Ivo

Abstract

Poly(propylene imine) dendrimers from first and third generation modified with 1,8-naphthalimide units and their Cu(II) complexes have been characterized by fluorescence and EPR spectroscopy. Cotton fabric has been modified with these dendrimers and their color characteristics were determined. The antimicrobial activity of dendrimer ligands and their Cu(II) complexes in solution and after their deposition on a cotton fabric was investigated. Good antibacterial effect of dendrimer ligands has been obtained, which is enhanced at their Cu(II) complexes. After their deposition on cotton fabric metallodendrimers exhibit good antibiofilm activity.

Резюме

Поли(пропилениминовите) дендримери от първо и трето поколение, модифицирани с 1,8-нафталиמידни единици и техните Cu(II) комплекси са характеризирани чрез флуоресцентна и EPR спектроскопия. Памучната тъкан е модифицирана с тези дендримери и са определени техните цветови характеристики. Изследвана е антимикробната активност на дендримерни лиганди и техните Cu(II) комплекси в разтвор и след отлагането им върху памучен плат. Получен е добър антибактериален ефект на дендримерните лиганди, който се засилва при техните Cu(II) комплекси. След отлагането им върху памучен плат метало дендримерите проявяват добра антибиофилмова активност.

3. Synthesis of a new fluorescent poly(propylene imine) dendrimer modified with 4-nitrobenzofurazan. Sensor and antimicrobial activity

Staneva, Desislava; Yordanova, Stanislava; Vasileva-Tonkova, Evgenia; Stoyanov, Stanimir; Grabchev, Ivo

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 395, 15 May 2020 Article number 112506

Abstract

In this work, we describe the modification of a poly(propylene imine) dendrimer with 4-chloro-7-nitrobenzofurazan performed for the first time. Its photophysical characteristics have been investigated in different organic solvents. The effect of the metal ions (Ag(I), Co(II), Sr(II), Pb(II), Mg(II), Cu(II), Fe(III) and Al(III)) upon its photophysical characteristics has also been studied. The new dendrimer enhances its fluorescence only in the presence of trivalent Al(III) and Fe(III) ions. Also, the behaviour of the new compound in media of different pH has been investigated. The fluorescence intensity of the dendrimer in an acidic medium is about 22 folds higher than that in an alkaline medium. Antimicrobial tests indicated good antimicrobial activity of the synthesized compound against model strains Gram-positive and Gram-negative bacteria and yeasts. Antimicrobial activity of dendrimer has also been investigated upon its deposition onto a cotton fabric.

Резюме

В тази работа ние описваме модификацията на поли(пропилен имин) дендример с 4-хлоро-7-нитробензофуразан, извършена за първи път. Фотофизичните му характеристики са изследвани в различни органични разтворители. Ефектът на металните йони (Ag(I), Co(II), Sr(II), Pb(II), Mg(II), Cu(II), Fe(III) и Al(III)) върху неговите фотофизични характеристики също е изследван. Новият дендример усилва своята флуоресценция само в присъствието на тривалентни Al(III) и Fe(III) йони. Също така е изследвано поведението на новото съединение в среда с различно pH. Интензитетът на флуоресценция на дендримера в кисела среда е около 22 пъти по-висока от тази в алкална среда. Антимикробните тестове показват добра антимикробна активност на синтезираното съединение срещу моделни щамове Грам-положителни и Грам-отрицателни бактерии и дрожди. Антимикробната активност на дендримера също е изследвана при отлагането му върху памучен плат.

4. Synthesis, photophysical characterization, and sensor activity of new 1,8-naphthalimide derivatives

Yordanova-Tomova, Stanislava; Cheshmedzhieva, Diana; Stoyanov, Stanimir; Dudev, Todor; Grabchev, Ivo
Sensors (Switzerland) Open Access, Volume 20, Issue 14, Pages 1 – 14, 2 July 2020 Article number 3892

Abstract

Three new 1,8-naphthalimide derivatives M1–M3 with different substituents at the C-4 position have been synthesized and characterized. Their photophysical properties have been investigated in organic solvents of different polarity, and their fluorescence intensity was found to depend strongly on both the polarity of the solvents and the type of substituent at C-4. For compounds M1 and M2 having a tertiary amino group linked via an ethylene bridge to the chromophore system, high quantum yield was observed only in non-polar media, whereas for compound M3, the quantum efficiency did not depend on the medium polarity. The effect of different metal ions (Ag^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} and Sn^{2+}) on the fluorescence emission of compounds M1 and M2 was investigated. A significant enhancement has been observed in the presence of Ag^+ , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , as this effect is expressed more preferably in the case of M2. Both compounds have shown significant pH dependence, as the fluorescence intensity was low in alkaline medium and has been enhanced more than 20-fold in acidic medium. The metal ions and pH do not affect the fluorescence intensity of M3. Density-functional theory (DFT) and Time-dependent density-functional theory (TDDFT) quantum chemical calculations are employed in deciphering the intimate mechanism of sensor mechanism. The functional properties of M1 and M2 were compared with polyamidoamine (PAMAM) dendrimers of different generations modified with 1,8-naphthalimide.

Резюме

Синтезирани и охарактеризирани са три нови 1,8-нафталимидни производни M1–M3 с различни заместители при четвърта позиция в нафталеновия пръстен. Техните фотофизични свойства са изследвани в органични разтворители с различна полярност и е установено, че техният интензитет на флуоресценция силно зависи както от полярността на разтворителите, така и от вида на заместителя при четвърти въглероден атом. За съединения M1 и M2, имащи третична аминогрупа, свързана чрез етиленов мост към хромофорната система, висок квантов добив се наблюдава само в неполярна среда, докато за съединение M3, квантовата ефективност не зависи от полярността на средата. Изследван е ефектът на различни метални йони (Ag^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} и

Sn²⁺) върху интензитета на флуоресцентната емисия на съединения M1 и M2. Значително повишаване на интензитета се наблюдава в присъствието на Ag⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, тъй като този ефект е изразен по-предпочитано в случая на M2. И двете съединения са показали значителна зависимост от рН, тъй като интензитетът на флуоресценцията е нисък в алкална среда и се повишава повече от 20 пъти в кисела среда. Металните йони и рН не влияят на интензитета на флуоресценцията на M3. Квантово-химичните изчисления на теорията на функцията на плътността (DFT) и зависимата от времето теория на функцията на плътността (TDDFT) се използват за определяне на сензорния механизъм. Функционалните свойства на M1 и M2 бяха сравнени с полиамидамини (PAMAM) дендримери от различни поколения, модифицирани с 1,8-нафталимид.

5. Synthesis, spectral properties and antimicrobial activity of a new cationic water-soluble pH-dependent poly(propylene imine) dendrimer modified with 1,8-naphthalimides

Staneva, Desislava; Manov, Hristo; Yordanova, Stanislava; Vasileva-Tonkova, Evgenia; Stoyanov, Stanimir; Grabchev, Ivo

Luminescence, Volume 35, Issue 6, Pages 947 – 954, 1 September 2020

Abstract

A three-step synthesis was implemented to prepare a quaternary ammonium functionalized blue fluorescent poly(propylene imine) dendrimer modified with pyridinium salt of 4-acylamino-1,8-naphthalimide. The new cationic dendrimer absorbs in the ultraviolet light region and emits blue fluorescence. Its spectral characteristics in organic solvents and in an aqueous solution were studied. The influence of pH on the fluorescence intensity of the dendrimer was established with regard to its use as a pH sensor. The effect of hydroxyl ions on the absorption and fluorescence spectra in dry N,N-dimethylformamide was also investigated. The antimicrobial activity of the dendrimer was assessed against model pathogenic microorganisms in agar, liquid medium, and after its deposition on cotton fabric.

Резюме

Беше реализиран триетапен синтез за получаване на кватернерен амониев функционализиран син флуоресцентен поли(пропиленимин) дендример, модифициран с пиридиниева сол на 4-ациламино-1,8-нафталимид. Новият катионен дендример абсорбира в областта на ултравиолетовата светлина и излъчва синя флуоресценция. Изследвани са спектралните му характеристики в органични разтворители и във воден разтвор. Влиянието на рН върху интензитета на флуоресценцията на дендримера е установено по отношение на използването му като рН сензор. Ефектът на хидроксилните йони върху спектрите на абсорбция и флуоресценция в сух N,N-диметилформамид също беше изследван. Антимикробната активност на дендримера е оценена срещу моделни патогенни микроорганизми в агар, течна среда и след отлагането му върху памучен плат.

6. Photophysical and antibacterial activity of light-activated quaternary eosin Y

Staneva, Desislava; Yordanova, Stanislava; Vasileva-Tonkova, Evgenia; Stoyanov, Stanimir; Grabchev, Ivo

Open Chemistry, Open Access Volume 17, Issue 1, Pages 1244 – 1251, 1 January 2019

Abstract

The functional characteristics of a new eosin dye with biocidal quaternary ammonium group (E) were studied in aqueous solution and in organic solvents of different polarity. The spectral properties depend on the nature and polarity of the respective solvents. The antimicrobial activity of compound E has been tested *in vitro* against Gram-negative bacteria (*Escherichia coli*, *Acinetobacter johnsoni* and *Pseudomonas aeruginosa*), Gram-positive bacteria (*Sarcina lutea* and *Bacillus cereus*) and the antifungal activity was tested against the yeasts *Candida lipolytica* in solution and after treated on cotton fabric. Broth dilution test has been used for quantitative evaluation of the antimicrobial activity of compound E against the model strains. The ability of compound E to inhibit the growth of model Gram-negative *P. aeruginosa* strain was assessed after 16 h of incubation in presence and absence of light. These experiments were conducted in planktonic format in solution and on cotton fabric. The results suggest that the new compound is effective in treating the relevant pathogens with better results being obtained by irradiation with light. In this case the quaternary ammonium group promotes the binding of eosin Y moiety to the bacterial cell wall thus accelerating bacterial photo inactivation.

Резюме

Изследвани са функционалните характеристики на ново еозиново багрило с биоцидна кватернерна амониева група (E) във воден разтвор и в органични разтворители с различна полярност. Спектралните свойства зависят от природата и полярността на съответните разтворители. Антимикробната активност на съединение E е тествана *in vitro* срещу грам-отрицателни бактерии (*Escherichia coli*, *Acinetobacter johnsoni* и *Pseudomonas aeruginosa*), грам-положителни бактерии (*Sarcina lutea* и *Bacillus cereus*), а противогъбичната активност е тествана срещу дрождите *Candida lipolytica* в разтвор и след третиране върху памучен плат. Тестът за разреждане е използван за количествена оценка на антимикробната активност на съединение E срещу моделните щамове. Способността на съединение E да инхибира растежа на моделен Грам-отрицателен щам *P. aeruginosa* беше оценена след 16 часа инкубиране в присъствие и отсъствие на светлина. Тези експерименти бяха проведени в планктонен формат в разтвор и върху памучна тъкан. Резултатите показват, че новото съединение е ефективно при лечението на съответните патогени, като по-добри резултати се получават чрез облъчване със светлина. В този случай кватернерната амониева група насърчава свързването на еозин Y частта към бактериалната клетъчна стена, като по този начин ускорява бактериалната фотоинактивация.

7. Precious metal-free molecular machines for solar thermal energy storage

Kandinska, Meglena I.; Kitova, Snejana M.; Videva, Vladimira S.; Stoyanov, Stanimir S.; Yordanova, Stanislava B.; Balushev, Stanislav B.; Angelova, Silvia E.; Vasilev, Aleksey A.

Beilstein Journal of Organic Chemistry, Open Access, Volume 15, Pages 1096 – 1106, 2019

Abstract

Four benzothiazolium crown ether-containing styryl dyes were prepared through an optimized synthetic procedure. Two of the dyes (4b and 4d) having substituents in the 5-position of the benzothiazole ring are newly synthesized compounds. They demonstrated a higher degree of trans-cis photoisomerization and a longer life time of the higher energy forms in comparison with the known analogs. The chemical structures of all dyes in the series were characterized by NMR, UV-vis, IR spectroscopy and elemental analysis. The steady-state photophysical properties of the dyes were elucidated. The stability constants of metal complexes were determined and are in good agreement with the literature data for reference dyes. The temporal evolution of trans-to-cis isomerization was observed in a real-time regime. The dyes demonstrated a low intrinsic fluorescence of their Ba²⁺ complexes and high yield of E/Z photoisomerization with lifetimes of the higher energy form longer than 500 seconds. Density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31+G(d,p) level were performed in order to predict the enthalpies (H) of the cis and trans isomers and the storage energies (ΔH) for the systems studied.

Резюме

Четири бензотиазолиеви коронни етери, съдържащи стирилни багрила бяха получени чрез оптимизирана синтетична процедура. Две от багрилата (4b и 4d), имащи заместители в 5-та позиция на бензотиазоловия пръстен, са новосинтезирани съединения. Те демонстрират по-висока степен на транс-цис фотоизомеризация и по-дълъг живот на по-високоенергийните форми в сравнение с известните аналози. Химичните структури на всички багрила в серията се характеризират с ЯМР, UV-vis, IR спектроскопия и елементен анализ. Стационарните фотофизични свойства на багрилата бяха изяснени. Константите на стабилност на металните комплекси са определени и са в добро съответствие с литературните данни за референтни багрила. Времевата еволюция на транс-към-цис изомеризацията се наблюдава в режим на реално време. Багрилата демонстрират ниска присъща флуоресценция на техните Ba²⁺ комплекси и висок добив на E/Z фотоизомеризация с време на живот на по-високоенергийната форма, по-дълго от 500 секунди. Бяха извършени изчисления на теорията на функционалната плътност (DFT) на ниво B3LYP/6-31+G(d,p), за да се предскажат енталпите (H) на цис и транс изомерите и енергиите за съхранение (ΔH) за изследваните системи.

8. Synthesis, characterization and microbiological activity of a Zn(II) complex of a novel benzofurazan derivative

Grabchev I.; Gajda T.; Yordanova S.; Purák S.; Vasileva-Tonkova E.; Stoyanov S.

Bulgarian Chemical Communications. Volume 49, Pages 76 – 82, 2019

Abstract

Complex formation of Zn(II) and Al(III) ions with a novel 4-nitro-benzofurazan-cyclam conjugate has been investigated by ¹H-NMR and electronic (UV-vis and fluorescence) spectroscopy in dimethylsulfoxide. A stable Zn(II) complex [Zn(P1)(NO₃)₂] has been isolated, characterized, and in vitro its antimicrobial activity was tested. Good antibacterial activity against several Gram-positive and Gram-negative bacteria and antifungal activity against two yeasts has been observed.

Резюме

Образуването на комплекс на Zn(II) и Al(III) йони с нов 4-нитро-бензофуразан-циклам е изследвано чрез ¹H-NMR и електронна (UV-vis и флуоресцентна) спектроскопия в диметилсулфоксид. Стабилен Zn(II) комплекс [Zn(P1)(NO₃)₂] е изолиран, характеризиран и *in vitro* е тествана антимикробната му активност. Наблюдавана е добра антибактериална активност срещу няколко Грам-положителни и Грам-отрицателни бактерии и противогъбична активност срещу две дрожди.

9. Synthesis and characterization of new water soluble 9,10-anthraquinone and evaluation of its antimicrobial activity

Yordanova, Stanislava; Vasileva-Tonkova, Evgenia; Staneva, Desislava; Stoyanov, Stanimir; Grabchev, Ivo

Journal of Molecular Structure, Volume 1168, Pages 22 – 27, 15 September 2018

Abstract

The synthesis and characterization of a new cationic anthraquinone derivative (S3) soluble in water has been described. Its absorption characteristics in aqueous and N,N-dimethylformamide solutions have been determined. Antimicrobial activity of the compound S3 was tested *in vitro* towards eight pathogenic bacteria and two yeasts strains. The results obtained suggest that the newly synthesized compound is effective in treating the relevant pathogens and is suitable in designing new effective antimicrobial preparations. Antimicrobial activity and release of S3 after its deposition on cotton fabric and incorporation into thin polylactid film have also been investigated.

Резюме

Описан е синтезът и характеризирането на ново катионно производно на антрахинон (S3), разтворимо във вода. Определени са абсорбционните му характеристики във водни и N,N-диметилформамидни разтвори. Антимикробната активност на съединението S3 е тествана *in vitro* спрямо осем патогенни бактерии и два щама дрожди. Получените резултати предполагат, че новосинтезираното съединение е ефективно при лечението на съответните патогени и е подходящо за проектиране на нови ефективни антимикробни препарати. Антимикробната активност и освобождаването на S3 след отлагането му върху памучна тъкан и включване в тънък полилактиден филм също са изследвани.

10. Halogen-containing thiazole orange analogues - New fluorogenic DNA stains

Vasilev, Aleksey A.; Kandinska, Meglena I.; Stoyanov, Stanimir S.; Yordanova, Stanislava B.; Sucunza, David; Vaquero, Juan J.; Castaño, Obis D.; Balushev, Stanislav; Angelova, Silvia E.

Beilstein Journal of Organic Chemistry, Open Access, Volume 13, Pages 2902 – 2914, 2017

Abstract

Novel asymmetric monomeric monomethine cyanine dyes 5a-d, which are analogues of the commercial dsDNA fluorescence binder thiazole orange (TO), have been synthesized. The synthesis was achieved by using a simple, efficient and environmentally benign synthetic procedure to obtain these cationic dyes in good to excellent yields. Interactions of the new derivatives of TO with dsDNA have been investigated by absorption and fluorescence spectroscopy. The longest wavelength absorption bands in the UV-vis spectra of the target compounds are in the range of 509-519 nm and these are characterized by high molar absorptivities (63000-91480 L·mol⁻¹·cm⁻¹). All investigated dyes from the series are either not

fluorescent or their fluorescence is quite low, but they become strongly fluorescent after binding to dsDNA. The influence of the substituents attached to the chromophores was investigated by combination of spectroscopic (UV-vis and fluorescence spectroscopy) and theoretical (DFT and TDDFT calculations) methods.

Резюме

Синтезирани са нови асиметрични мономерни монометин цианинови багрила 5a-d, които са аналози на търговското dsDNA флуоресцентно свързващо вещество тиазол оранж (ТО). Синтезът е постигнат чрез използване на проста, ефективна и безвредна за околната среда синтетична процедура за получаване на тези катионни багрила с добри до отлични добиви. Взаимодействията на новите производни на ТО с dsDNA са изследвани чрез абсорбционна и флуоресцентна спектроскопия. Най-дългите ивици на поглъщане с дължина на вълната в UV-vis спектрите на целевите съединения са в диапазона 509-519 nm и те се характеризират с висока моларна абсорбция ($63000-91480 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Всички изследвани багрила от серията или не са флуоресцентни, или тяхната флуоресценция е доста ниска, но те стават силно флуоресцентни след свързване с dsDNA. Влиянието на заместителите, прикрепени към хромофорите, беше изследвано чрез комбинация от спектроскопски (UV-vis и флуоресцентна спектроскопия) и теоретични (DFT и TDDFT изчисления) методи.

11. Preparation and luminescence of silica aerogel composites containing an europium (III) phenanthroline nitrate complex

Gutzov, Stoyan; Danchova, Nina; Kirilova, Rada; Petrov, Vesselin; Yordanova, Stanislava

Journal of Luminescence, Open Access, Volume 183, Pages 108 – 112, 1 March 2017

Abstract

A simple two step procedure for the functionalization of hydrophobic silica aerogel microgranules with europium ions and/or 1,10 - phenanthroline is demonstrated. The activation procedure is based on soaking aerogels in a europium nitrate solution, followed by functionalization with 1,10 – phenanthroline. The functionalized materials display strong red or blue emission at UV-excitation, coming from the formation of $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ or $\text{Si}(\text{IV})-1,10\text{-phenanthroline}$ complexes in the porous system of the aerogels. The most probable site symmetry of the europium cation is C_{2v} confirmed by luminescence spectra analysis. Room temperature diffuse reflectance spectra and excitation/luminescence spectra are used to describe the optical properties of the hybrid composites. Excitation spectra prove an efficient energy transfer between 1,10 – phenanthroline and the Eu^{3+} ion.

Резюме

Демонстрира се проста двуетапна процедура за функционализиране на микрогранули от аерогел от хидрофобен силициев диоксид с европиеви йони и/или 1,10-фенантролин. Процедурата на активиране се основава на наиксване на аерогелове в разтвор на европиев нитрат, последвано от функционализиране с 1,10 – фенантролин. Функционализираните материали показват силно червено или синьо излъчване при UV-възбуждане, идващо от образуването на $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ или $\text{Si}(\text{IV})-1,10\text{-фенантролин}$ комплекси в порестата система на аерогелите. Най-вероятната симетрия на мястото на европиевия катион е C_{2v} , потвърдена

чрез анализ на спектрите на луминесценция. Спектрите на дифузно отражение при стайна температура и спектрите на възбуждане/луминесценция се използват за описание на оптичните свойства на хибридните композити. Спектрите на възбуждане доказват ефективен пренос на енергия между 1,10 – фенантролин и йона Eu^{3+} .

12. Structural characterization of 1,8-naphthalimides and in vitro microbiological activity of their Cu(II) and Zn(II) complexes

Grabchev, Ivo; Yordanova, Stanislava; Bosch, Paula; Vasileva-Tonkova, Evgenia; Kukeva, Rositsa; Stoyanov, Stanimir; Stoyanova, Radostina

Journal of Molecular Structure, Volume 1130, Pages 974 – 983, 15 February 2017

Abstract

Two new 1,8-naphthalimide derivatives (NI1 and NI2) have been synthesized and characterized. The photophysical properties of the new compounds have been investigated in organic solvents of different polarity. It has been shown that both compounds are solvent depended. Cu(II) and Zn(II) complexes of NI2 were obtained and characterized by IR-NMR, fluorescence and EPR spectroscopy. The influence of different metal cations on the fluorescence intensity has been investigated in acetonitrile solution. Antimicrobial composite PLA-metal complexes materials have been obtained for the first time. Microbiological activity of both metal complexes has been investigated in vitro against different Gram-positive and Gram-negative bacteria and two yeasts. The various antimicrobial activities and the minimum inhibitory concentrations (MICs) of both complexes have been determined. The microbiological activity of composite materials PLA-metal complexes in thin polymeric film has also been investigated. The results suggest that the new metal complexes could find application in designing new antimicrobial preparations to control the spread of infections.

Резюме

Синтезирани и охарактеризирани са две нови 1,8-нафталиמידни производни (NI1 и NI2). Фотофизичните свойства на новите съединения са изследвани в органични разтворители с различна полярност. Доказано е, че спектралните свойства и за двете съединения зависят от разтворителя. Получени са Cu(II) и Zn(II) комплекси на NI2 и са характеризирани чрез IR-NMR, флуоресцентна и EPR спектроскопия. Влиянието на различни метални катиони върху интензитета на флуоресценция е изследвано в разтвор на ацетонитрил. За първи път са получени антимикробни композитни материали PLA-метални комплекси. Микробиологичната активност на двата метални комплекса е изследвана in vitro срещу различни грам-положителни и грам-отрицателни бактерии и две дрожди. Определени са различните антимикробни активности и минималните инхибиторни концентрации (MIC) на двата комплекса. Изследвана е и микробиологичната активност на композитни материали PLA-метални комплекси в тънък полимерен филм. Резултатите показват, че новите метални комплекси могат да намерят приложение при проектирането на нови антимикробни препарати за контрол на разпространението на инфекции.

13. 3,4-Diamino naphthalimides and their respective imidazoles – Synthesis, spectroscopic and theoretical investigation

Dangalov, Miroslav; Yordanova, Stanislava; Stoyanova, Malinka; Cheshmedzhieva, Diana; Petrov, Petar; Stoyanov, Stanimir

Journal of Molecular Structure, Volume 1125, Pages 705 – 713, 5 December 2016

Abstract

A series of compounds containing 1,8-naphthalimide photoactive core were synthesized and studied with respect to their optical properties and applications. Combined spectral measurements and quantum chemical calculations allowed better understanding of the electronic effects in any particular substitution pattern starting from 3,4-diamino naphthalimides, through their respective imidazoles and quaternary N-heterocyclic carbene precursors, to corresponding carbene dimer (tetraaminoethylene). The absorption and fluorescence energies have been calculated with the PCM TDDFT formalism. PBE0 and M06 functionals were found to accurately model the distinctly different photophysical characteristics of the newly synthesized compounds.

Резюме

Серия от съединения, съдържащи 1,8-нафталиמידно фотоактивно ядро, бяха синтезирани и изследвани по отношение на техните оптични свойства и приложения. Комбинираните спектрални измервания и квантово-химичните изчисления позволяват по-добро разбиране на електронните ефекти във всеки конкретен модел на заместване, започвайки от 3,4-диаминонафталимиди, през съответните им имидазоли и кватернерни N-хетероциклични прекурсори на карбен, до съответния карбенов димер (тетрааминоетилен). Енергиите на абсорбция и флуоресценция са изчислени с формализма PCM TDDFT. Установено е, че PBE0 и M06 функционалите точно моделират отчетливо различните фотофизични характеристики на новосинтезираните съединения.

14. A novel benzofurazan-cyclam conjugate and its Cu(II) complex: Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity and antimicrobial activity,

Grabchev, Ivo; Yordanova, Stanislava; Vasileva-Tonkova, Evgenia; Cangiotti, Michela; Fattori, Alberto; Alexandrova, Radostina; Stoyanov, Stanimir; Ottaviani, Maria Francesca

Dyes and Pigments, Volume 129, Pages 71 – 79, 1 June 2016

Abstract

A novel benzofurazan-cyclam conjugate and its Cu(II) complex have been synthesized and characterized. The photophysical properties have been investigated in organic solvents with different polarity. It has been found that the new compound is solvatochromic in nature. The biological activity of the resulting compounds was investigated to evaluate the effectiveness of these molecules as potential antimicrobial agents. The copper free ligand showed antibacterial and antifungal activity which increased after the formation of a copper complex. In contrast the cytotoxicity against human Hela cervical carcinoma and human MDA-MB-231 breast cancer cells is more pronounced at the free ligand. The results suggest that the new compounds are promising for application in biomedicine in the design of new effective preparations.

Резюме

Синтезиран и характеризиран е нов бензофуразан-циклам конюгат и неговия Cu(II) комплекс. Фотофизичните свойства са изследвани в органични разтворители с различна полярност. Установено е, че новото съединение е солватохромно по природа. Биологичната активност на получените съединения е изследвана, за да се оцени ефективността на тези молекули като потенциални антимикробни агенти. Лигандът без медни йони показва антибактериална и противогъбична активност, която се увеличава след образуването на меден комплекс. Обратно, цитотоксичността срещу човешки HeLa цервикален карцином и човешки MDA-MB-231 ракови клетки на гърдата е по-изразена при свободния лиганд. Резултатите показват, че новите съединения са обещаващи за приложение в биомедицината при проектирането на нови ефективни препарати.

15. In vitro free-radical scavenging activity of *Aegopodium podagraria* L. and *Orlaya grandiflora* (L.) Hoffm. (Apiaceae)

Valyova, Miglena; Tashev, Alexander; Stoyanov, Stanimir; Yordanova, Stanislava; Ganeva, Yordanka

Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Volume 51, Issue 3, Pages 271 – 274, 2016

Abstract

The radical scavenging activity of extracts from *Aegopodium podagraria* L. and *Orlaya grandiflora* (L.) Hoffm. aerial parts was determined for the first time using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl free radical (DPPH) and 2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) in vitro assays. The IC₅₀ values obtained measured the corresponding antioxidant potential. The ethanol extract of *A. podagraria* L. exhibited the highest antioxidant potential in both assays, DPPH (IC₅₀ = 66.135±1.6 µg ml⁻¹) and ABTS (IC₅₀ = 73.9±8.7 µg ml⁻¹). Chloroform and ethyl acetate extracts of the plants investigated possessed a very weak radical scavenging activity. The findings of the present study suggest that ethanol extracts of *A. podagraria* L. and *O. grandiflora* (L.) Hoffm. can be used as a natural antioxidant source preventing free radicals provoked diseases.

Резюме

Радикалната активност на екстракти от *Aegopodium podagraria* L. и *Orlaya grandiflora* (L.) Hoffm. надземни части се определя за първи път с помощта на 1,1-дифенил-2-пикрилхидразил свободен радикал (DPPH) и 2,2'-азино-бис (3-етилбензотиазолин-6-сулфонова киселина) (ABTS) чрез in vitro анализи. Получените IC₅₀ стойности измерват съответния антиоксидантен потенциал. Етаноловият екстракт от *A. podagraria* L. показва най-висок антиоксидантен потенциал и в двата анализа, DPPH (IC₅₀ = 66,135±1,6 µg ml⁻¹) и ABTS (IC₅₀ = 73,9±8,7 µg ml⁻¹). Екстрактите от хлороформ и етил ацетат на изследваните растения притежават много слаба активност за отстраняване на радикали. Резултатите от настоящото изследване предполагат, че етаноловите екстракти от *A. podagraria* L. и *O. grandiflora* (L.) Hoffm. може да се използва като източник на естествен антиоксидант, предотвратяващ заболявания, провокирани от свободните радикали.

16. Spectral characterization and in vitro microbiological activity of new bis-1,8-naphthalimides and their Cu(II) complexes

Ottaviani, Maria Francesca; Yordanova, Stanislava; Cangiotti, Michela; Vasileva-Tonkova, Evgenia; Coppola, Concetta; Stoyanov, Stanimir; Grabchev, Ivo

Journal of Molecular Structure, Volume 1110, Pages 72 – 82, 15 April 2016

Abstract

Two novel bis-1,8-naphthalimide derivatives with different substituents at C-4 position, termed L1 and L2, were synthesized and their photophysical properties in organic solvents with different polarity were investigated. Their Cu(II) complexes were also synthesized to be used as antimicrobial agents. The structural properties of [Cu(L1) (NO₃)₂] and [Cu(L2) (NO₃)₂] complexes were studied by nuclear magnetic resonance (NMR) and Fourier transform - infrared (FT-IR) spectroscopies. Cu(II) - ligands complexation at different Cu(II)/ligand molar ratios was studied by means of UV-Vis, fluorescence and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopies. The results indicate the formation of Cu-N₄ and Cu-N₂O₂ coordinations with different structure and stability conditions for the L1 and L2 derivatives. A different solvent at different polarity also affects the structural properties and the range of stability. L1 provided more stable Cu-N₄ complexes than L2. [Cu(L1) (NO₃)₂] also showed stronger antibacterial and antifungal abilities than those of [Cu(L2) (NO₃)₂]. These results indicate that [Cu(L1) (NO₃)₂] works as antimicrobial agent to be used in biomedical and agrochemical applications.

Резюме

Бяха синтезирани две нови производни на бис-1,8-нафталимид с различни заместители на C-4 позиция, наречени L1 и L2, и бяха изследвани техните фотофизични свойства в органични разтворители с различна полярност. Техните Cu(II) комплекси също са синтезирани, за да бъдат използвани като антимикробни агенти. Структурните свойства на комплексите [Cu(L1)(NO₃)₂] и [Cu(L2)(NO₃)₂] са изследвани чрез ядрено-магнитен резонанс (NMR) и трансформация на Фурие - инфрачервена (FT-IR) спектроскопия. Комплексообразуването на Cu(II) - лиганди при различни моларни съотношения Cu(II)/лиганд е изследвано с помощта на UV-Vis, флуоресцентна и електронен парамагнитен резонанс (EPR) спектроскопия. Резултатите показват образуването на Cu-N₄ и Cu-N₂O₂ координации с различна структура и условия на стабилност за L1 и L2 производните. Различен разтворител с различна полярност също влияе върху структурните свойства и диапазона на стабилност. L1 осигурява по-стабилни Cu-N₄ комплекси от L2. [Cu(L1)(NO₃)₂] също показва по-силни антибактериални и противогъбични способности от тези на [Cu(L2)(NO₃)₂]. Тези резултати показват, че [Cu(L1)(NO₃)₂] действа като антимикробен агент, който се използва в биомедицински и агрохимични приложения.

17. Poly(propylenamine) dendrimers modified with 4-amino-1,8-naphthalimide: Synthesis, characterization and in vitro microbiological tests of their Cu(II) and Zn(II) complexes

Grabchev, Ivo; Yordanova, Stanislava; Vasileva-Tonkova, Evgenia; Bosch, Paula; Stoyanov, Stanimir

Inorganica Chimica Acta, Volume 438, Pages 179 – 188, 1 November 2015

Abstract

The paper describes the modification of the periphery of first and third generation poly(propylenamine) dendrimers with 4-amino-1,8-naphthalimide units as well as the formation of their Cu(II) and Zn(II) complexes. The new dendrimers and metal complexes have been characterized by electronic (UV-Vis and fluorescence), FTIR and NMR and MALDI-TOF analytical methods. The results have shown that the Cu(II) and Zn(II) ions form complexes with the dendrimer ligands. Photophysical experiments have been performed in organic solvents of different polarity. The metal complexes formed between the dendrimers and Cu(II) and Zn(II) ions have been studied with regards to potential microbiological activity. In vitro

antimicrobial screening of the newly synthesized metallodendrimers revealed promising antimicrobial activity, and the minimum inhibitory concentrations (MICs) of the complexes were determined. The results suggest that the new metal complexes could find application in designing new antimicrobial preparations to control the spread of infections.

Резюме

Статията описва модификацията по периферията на първо и трето поколение поли(пропиленаминови) дендримери с 4-амино-1,8-нафталиמידни единици, както и образуването на техните Cu(II) и Zn(II) комплекси. Новите дендримери и метални комплекси са характеризирани с електронни (UV-Vis и флуоресценция), FTIR и NMR и MALDI-TOF аналитични методи. Резултатите показват, че Cu(II) и Zn(II) йоните образуват комплекси с дендримерните лиганди. Проведени са фотофизични експерименти в органични разтворители с различна полярност. Металните комплекси, образувани между дендримерите и Cu(II) и Zn(II) йони са изследвани по отношение на потенциалната микробиологична активност. In vitro антимикуробен скрининг на новосинтезираните металодендримери разкри обещаваща антимикуробна активност и бяха определени минималните инхибиторни концентрации (MIC) на комплексите. Резултатите показват, че новите метални комплекси могат да намерят приложение при проектирането на нови антимикуробни препарати за контрол на разпространението на инфекции.

18. Synthesis, characterization and in vitro antimicrobial activity of a new blue fluorescent Cu(II) metal complex of bis-1,8-naphthalimide

Yordanova, Stanislava; Temiz, Havva Tümay; Boyacı, Ismail Hakki; Stoyanov, Stanimir; Vasileva-Tonkova, Evgenia; Asiri, Abdullah; Grabchev, Ivo

Journal of Molecular Structure, Volume 1101, Pages 50 – 56, 5 December 2015 Article number 21744

Abstract

A new blue fluorescent copper complex of bis-(4-N,N-dimethylaminoethoxy-N-ethyl-1,8-naphthalimidyl) amine has been synthesized and characterized by FT-IR, Raman and Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). Absorption and fluorescence spectral characteristics have been also used for the characterization of the copper complex. The antibacterial and antifungal activities of the new complex have been investigated and the minimum inhibitory concentrations have been determined. The metal complex has a good antibacterial and antifungal potential suggesting its prospective application in biomedicine for designing new effective antimicrobial preparations.

Резюме

Нов син флуоресцентен меден комплекс от бис-(4-N,N-диметиламиноетокси-N-етил-1,8-нафталиמידил) амин е синтезиран и характеризиран чрез FT-IR, Raman и повърхностно усилена Raman спектроскопия (SERS). Спектралните характеристики на абсорбция и флуоресценция също са използвани за характеризиране на медния комплекс. Изследвани са антибактериалните и противогъбичните действия на новия комплекс и са определени минималните инхибиторни концентрации. Металният комплекс има добър антибактериален и противогъбичен потенциал, което предполага неговото обещаващо приложение в биомедицината за проектиране на нови ефективни антимикуробни препарати.

19. Solvatochromism of homodimeric styryl pyridinium salts

Yordanova, Stanislava; Petkov, Ivan; Stoyanov, Stanimir

Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Volume 49, Issue 6, Pages 601 – 609, 2014

Abstract

The solvatochromic properties of homodimeric styryl pyridinium salts are analyzed on the ground of Lippert-Mataga correlation, solvent scales of molar electronic transition energies $ET(30)$ values, multilinear regression with the Kamlet-Taft solvent scales and continuum McRae-Bayliss model. The protic and aprotic solvents refer to two isolated domains in the Lippert-Mataga and Reichardt plots, whereas fitting to Kamlet-Taft scales gives a linear regression valid for both types of solvents studied. Poor linearity is observed in case of McRae equation application. An intermolecular hydrogen bonding mechanism is advanced to explain the results obtained.

Резюме

Солватохромните свойства на хомодимерните стирил пиридиниеви соли са анализирани на базата на корелацията на Липерт-Матага, стойностите на моларните енергии на електронен преход $ET(30)$ на разтворителя, мултилинейната регресия с скалите на разтворителя на Камлет-Тафт и континуумния модел на Макрей-Бейлис. Протонните и апротонните разтворители се отнасят до две изолирани области в графиките на Липерт-Матага и Reichardt, докато напасването към скалите на Kamlet-Taft дава линейна регресия, валидна и за двата типа изследвани разтворители. Лоша линейност се наблюдава в случай на прилагане на уравнението на McRae. Развива се механизъм за междумолекулно водородно свързване, за да се обяснят получените резултати.

20. Synthesis of new blue fluorescent polymerizable 1,8-naphthalimides and their copolymers with styrene as sensors for Fe(III) cations

Grabchev, Ivo; Yordanova, Stanislava; Stoyanov, Stanimir; Petkov, Ivan

Journal of Chemistry, Open Access, Volume 2014, 2014 Article number 793721

Abstract

The synthesis, characterization, and functional properties of two new polymerizable 1,8-naphthalimides (MDs) have been described. Their copolymers with styrene designed to act as a fluorescence PET chemosensor have been investigated. The study also reports the influence of different metal cations (Ag^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , and Fe^{3+}) on the fluorescence intensity of both low and high molecular weight fluorophores.

Резюме

Описани са синтезът, характеризирането и функционалните свойства на два нови полимеризиращи се 1,8-нафталимиди (MDs). Техните съполимери със стирен, предназначени да действат като флуоресцентен PET хемосензор, са били изследвани. Проучването също така отчита влиянието на различни метални катиони (Ag^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} и Fe^{3+}) върху интензитета на флуоресценцията на флуорофорите с ниско и високо молекулно тегло.

21. Detection of Metal Ions and Protons with a New Blue Fluorescent Bis(1,8-Naphthalimide)

Stanislava Yordanova, Stanimir Stoianov, Ivo Grabchev, Ivan Petkov

International Journal of Inorganic Chemistry

Abstract

The synthesis of a new blue fluorescent bis(1,8-naphthalimide) has been described and its basic photophysical characteristics have been investigated in organic solvents of different polarity. The detection of protons and different metal cations (Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} and Zn^{2+}) with the new compound has been investigated by the use fluorescence spectroscopy.

Резюме

Описан е синтезът на нов син флуоресцентен бис(1,8-нафталимид) и са изследвани основните му фотофизични характеристики в органични разтворители с различна полярност. Откриването на протони и различни метални катиони (Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} и Zn^{2+}) с новото съединение е изследвано чрез използване на флуоресцентна спектроскопия.