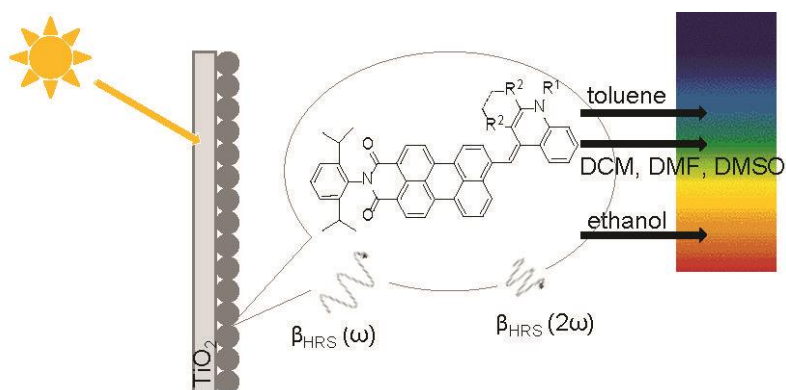


Резюмета на рецензираните публикации¹ на български език

23. А. Василев, К. де Мей, И. Аселберг, К. Клайс, Б. Шампан, С. Ангелова, М. Спасова, К. Ли, К. Мюлен, "Вътрешномолекулен пренос на заряд при нов тип донор-акцептор заместени перилени", *J. Phys. Chem. C*, 116(43) (2012) 22711-22719.

Резюме: Нов тип N-(2,6-диизопропилфенил)-3,4-перилендикарбоксимиди (PMI) с алкил-заместени хинолин-4(1H)-илиденметил или акридин-9(10H)-илиденметил фрагменти като силни донори в 9-позиция са синтезирани и охарактеризирани. В сравнение с изходния PMI, тези периленови багрила (9-((1-methylquinoline-4(1H)-ylidene)methyl)-PMI, 9-((1-benzylquinoline-4(1H)ylidene)methyl)-PMI, 9-((1-heptylquinoline-4(1H)-ylidene)-methyl)-PMI, and 9-((10-methylacridine-9(10H)-ylidene)methyl)-PMI) се характеризират с изразено батохромно изместване на абсорбционните преходи и солватохромизъм поради вътрешномолекулен пренос на заряд. Солватохромното поведение на багрилата допълнително се потвърждава от нелинейните им оптични свойства. Забележително високи нелинейни оптични стойности на β_{HRS} до $1300 \pm 50 \times 10^{-30}$ esu при 880 nm в дихлорометан) се получават чрез фемтосекундно хипер-Релеево разсейване (HRS). Едноетапният синтез заедно със спектроскопските, солватохромните и нелинейните оптични свойства определят тези нови типове периленови багрила като обещаващи кандидати за определяне на полярността на разтворители, фотоволтаични или нелинейни оптични приложения.

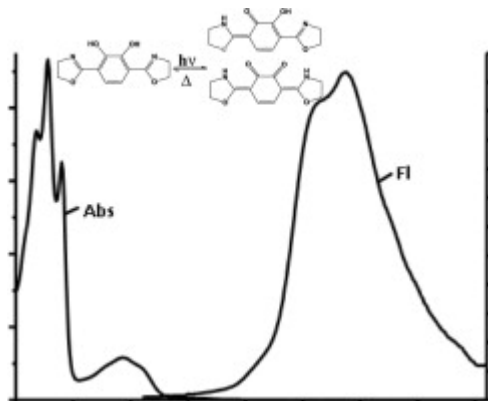


24. В. Енчев, Н. Маркова, М. Стоянова, П. Петров, М. рогожеров, Н. Кючукова, И. Тимчева, В. Монеv, С. Ангелова, М. Спасова, "Пренос на протон във възбудено състояние при 3,6-бис(4,5-дихидроксиоксазо-2-ил)бензен-1,2-диол", *Chem. Phys. Lett.* 563 (2013) 43-49.

Резюме: Докладвано е теоретично и експериментално изследване на абсорбционните и флуоресцентни свойства на новосинтезираното съединение 3,6-бис(4,5-дихидроксиоксазо-2-ил)бензен-1,2-диол в етанол. Представени са доказателства за вътрешномолекулен пренос на протон във възбудено синглетно състояние. Всички възможни тавтомерни форми са изследвани на теоретично ниво TDDFT B3LYP/6-31G(d,p), както в основно, така и в първо възбудено синглетно състояние. На базата на получените резултати се предполага двоен

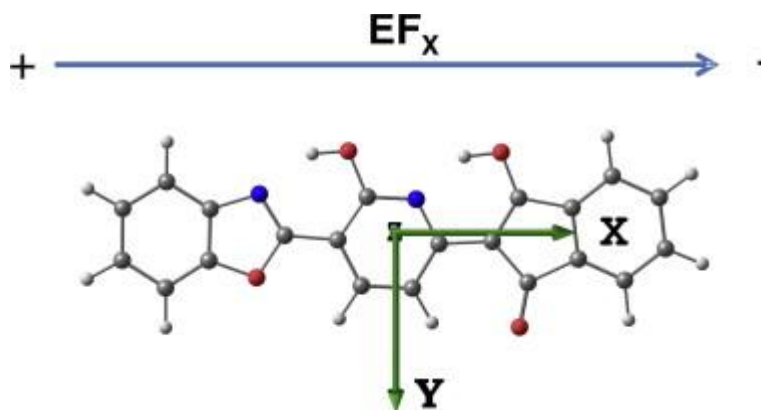
¹ Номерацията на публикациите е според пълния списък с научни публикации на кандидата.

пренос на протон във възбудено състояние при изследваното съединение.



25. В. Енчев, В. Монеv, Н. Маркова, М. Рогожеров, С. Ангелова, М. Спасова, "Моделна система с вътрешномолекулна водородна връзка: ефект на външното електрично поле върху тавтомерното превръщане и електронните структури", *Comput. Theor. Chem.* 1006 (2013) 113-122.

Резюме: Предложена е нова моделна тавтомерна система с вътрешномолекулни водородни връзки. Направена е оптимизация на геометрията на нива HF и MP2, а абсорбционните спектри са симулирани на ниво TDDFT. Теоретичното ниво MP2 е избрано за изучаване на ефекта на статично външно електрично поле (EF) върху молекулната електронна структура. Геометриите на тавтомерите, както и на преходните състояния, са напълно оптимизирани за различни величини и за противоположни посоки на приложеното електрично поле. При промяна на силата и посоката на електричното поле се стабилизират различни тавтомерни форми на молекулата. Установено е, че диполният момент, разликата между НОМО и LUMO орбиталите и пространственото разпределение на граничните орбитали (НОМО и LUMO) са чувствителни към силата и посоката и различните тавтомерни структури са повлияни по различен начин от полето. Удължаването на спрегнатата система, което води до голям брой възможни тавтомерни форми, също е изследвано на ниво HF. Системи, подобни на изследваната моделна система, могат да се използват при проектирането на нови молекулни електронни устройства.



27. Ю. Дикова, С. Китова, Д. Стоянова, А. Василев, Т. Делигеоргиев, С. Ангелова, "Ново „push-pull“ тип мероцианиново багрило за приложение в органични слънчеви клетки с обмен хетеропреход", *Bulg. Chem. Commun.* 45(B) (2013) 175-180.

Резюме: Изследвани са възможностите за приложение на синтезирано от нас ново мероцианиново багрило от „push-pull“ тип, означено с ВМВІІ, като електронен донор в органични слънчеви клетки с обмен хетеропреход. За целта като акцептор е избран разтворим дериват на фулерена от n-тип, [6,6]-phenyl-C₆₁ butyric acid methyl ester, РСВМ, чието приложение е без алтернатива в близко бъдеще. На базата на резултатите от спектрофотометрични измервания са определени оптичните константи (n и k) на тънки филми, получени чрез центрофужно нанасяне на разтвор на ВМВІІ, както и на смес ВМВІІ/РСВМ в хлорбензен. Проведена е оптична симулация на стандартна клетка с обмен хетеропреход и активен слой от ВМВІІ/РСВМ, прилагайки формализма на трансферна матрица. По този начин е определена оптимална дебелина на активния слой от 80 nm, която осигурява припокриване на областта на абсорбция със слънчевия спектър в широк интервал - от 400 до 800 nm. Определена е възможната максимална плътност на тока J_{sc} от около 13 mA.cm⁻², приемайки че вътрешната квантова ефективност е равна на 1. Чрез сравняване на тази стойност с литературни данни за някои перспективни аналогични устройства са дискутирани перспективите за практическо приложение на новосинтезираното мероцианиново багрило.

29. Ю. Дикова, С. Китова, Д. Стоянова, А. Василев, Т. Делигеоргиев, С. Ангелова, "Оптични свойства на тънки мероцианинови слоеве за фотоволтаични приложения", *J. Phys. Conf. Ser.* 514 (2014) 01201.

Резюме: Изследван е потенциалът на новосинтезирано мероцианиново багрило, означено с А1, за използване като електрон-донорен компонент в органични слънчеви клетки с обмен хетеропреход (ВНІ). За акцептор е избран разтворим n-тип фулерен ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, РСВМ). Оптичните константи (n и k) на тънките слоеве, получени чрез центрофугиране на разтвор в хлорбензен на А1, както и на смес А1/РСВМ, са определени чрез спектрофотометрични измервания. Направена е оптична симулация на стандартна ВНІ клетка с активен слой от смес А1/РСВМ, като е използван формализма на трансферна матрица. Определена е оптимална дебелина на активния слой от около 80 nm, при която се осигурява припокриване на общата абсорбция със слънчевия спектър в широк диапазон между 400 nm и 800 nm. Определена е максимална плътност на тока J_{sc} от 13 mA.cm⁻², като се приеме, че вътрешната квантова ефективност, IQE, е равна на единица. Перспективите за практическо приложение на новото мероцианиново багрило А1 се обсъждат чрез сравняване на изчислените J_{sc} с данни за някои перспективни нискомолекулни ВНІ устройства.

30. С. Китова, Д. Стоянова, Ю. Дикова, М. Къндинска, А. Василев, С. Ангелова, "Оптично моделиране на слънчеви клетки с обемен хетеропреход базирани на скуарилиево багрило като електроно-донорен компонент", *J. Phys. Conf. Ser.* 558 (2014) 012052.

Резюме: От оптична гледна точка е проучен потенциалът на скуарилиевото багрило Sq1 за използване като електроно-донорен компонент в слънчеви клетки с обемен хетеропреход (BHJ). За акцептор е избран разтворим п-тип фулерен ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PC₆₁BM). Извършено е оптично моделиране на базата на метода на трансферната матрица, за да се предскажат и подобрят фотоволтаичните характеристики на BHJ устройство със смесен Sq1/PC₆₁BM активен слой. Зависимостта на абсорбцията и максималната плътност на тока (J_{sc}^{max}) от дебелината на активния слой (d_{act}) е изследвана за две тегловни съотношения на Sq1 и PC₆₁BM. Оптималната дебелина на слоя d_{act} е около 100 nm, при което се осигурява ефективно припокриване на общата абсорбция със слънчевия спектър в диапазон между 580 nm и 900 nm. Установено е, че вмъкването на ZnO или C₆₀ разделителен слой измества J_{sc}^{max} към по-малки стойности на d_{act} и значително увеличава J_{sc}^{max} за активни слоеве с $d_{act} < 50$ nm, което се дължи главно на подобрената абсорбция на светлина (от до 10 пъти). Установено е, че при $d_{act} < 100$ nm оптичният ефект на вмъкнат PEDOT: PSS транспортен слой е незначителен.

33. С. Китова, Д. Стоянова, Ю. Дикова, А. Василев, М. Къндинска, С. Ангелова, "Оптични свойства на тънки филми от нови крокониеви багрила за приложение в органични слънчеви клетки", *Nanoscience & Nanotechnology: Nanostructured materials application and innovation transfer*, 14 (2015) 71-74.

Резюме: Изследван е потенциалът за приложение на новосинтезирано крокониево багрило, означено Cr-1, за използване като електроно-донорен компонент в органични слънчеви клетки с обемен хетеропреход (BHJ) и разтворим п-тип фулерен ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PC₆₁BM) като акцептор. Оптичните константи (индекс на рефракция n и екстинкционен коефициент k) на тънките слоеве, получени чрез центрофужно нанасяне на разтвор на Cr-1 в метанол, както и на PC₆₁BM в хлорбензен, са определени чрез спектрофотометрични измервания. Извършено е оптично моделиране на стандартна BHJ клетка с Cr-1/PC₆₁BM активен слой на базата на формализма на трансферна матрица. Определена е оптимална дебелина на активния слой (около 100 nm), която осигурява припокриване на общата абсорбция със слънчевия спектър в широк диапазон между 350 nm и 900 nm. Максималната плътност на тока J_{sc} от 17.9 mA.cm⁻² е определена като се приеме, че вътрешната квантова ефективност е равна на единица. Сравнени са изчислените стойности на J_{sc} с наши експериментални данни, както и с такива за някои перспективни нискомолекулни BHJ устройства и са дискутирани перспективите за практическо приложение на новото крокониево багрило.

34. С. Китова, Д. Стоянова, Ю. Дикова, М. Къндинска, А. Василев, С. Ангелова, В. Манков, "Оптично моделиране на органични слънчеви клетки със стандартна и обърната структура на базата на скуарилиево багрило като електроно-донорен

компонент", *Nanoscience & Nanotechnology: Nanostructured materials application and innovation transfer*, 15(2) (2015) 19-23.

Резюме: Изследвана е възможността за приложение на симетрично *p*-хексил заместено багрило (Sq1) за използване като електроно-донорен компонент в органични слънчеви клетки с обменен хетропреход (ВНЈ) със стандартна и "обърната" структура. За акцептор е избран разтворим метилов естер на *p*-тип фулерен ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PC₆₁BM). Направена е оптична симулация на стандартна ВНЈ клетка с активен слой от смес Sq 1/PC₆₁BM, като е използван формализма на трансферна матрица. Установено е, че "обърнатите" устройства показват по-голям изчислена плътност на тока (J_{sc}^{max}) в сравнение със стандартната структура на устройството. Моделирането на разпределението на оптичното поле в различните устройства показва, че това усилване произтича от повишена абсорбция на падащата светлина в активния слой, а оттам и от увеличената скорост на генериране на екситон. Освен това е установено, че ефектът на оптичния раздалечител върху увеличаването на J_{sc}^{max} е по-малко изразен в "обърнатите" устройства, отколкото в стандартните.

35.

А. Василев, Н. Лесев, С. Димитрова, М. Неделчева-Велева, С. Стоянов, С. Ангелова, "Ярки флуоресцентни двДНК маркери: нови поликатионни асиметрични монометин цианинови багрила на базата на тиазолопиридинхинолиниев хромофор", *Color. Technol.* 131 (2015) 94-103.

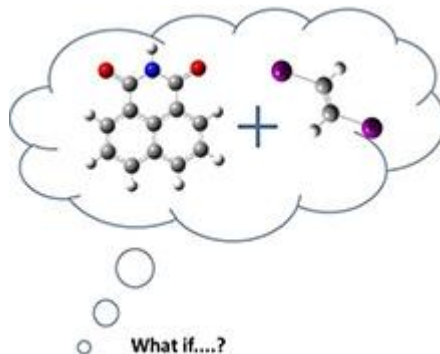
Резюме: Синтезирани и охарактеризирани са седем три- и тетракасионни мономерни и хомодимерни монометин цианинови багрила с тиазоло [4,5-*b*]-пиридиниеви и хинолиниев крайни групи. Багрилата бяха тествани като флуоресцентни ДНК интеркалиращи маркери за приложение в ДНК-гел електрофореза. ДНК-пробите, оцветени с всички багрила от серията, показват ярки флуоресцентни сигнали. ДНК фрагментите бяха успешно визуализирани под оранжеви и зелени филтри, както и при стандартно UV облъчване. Две от изследваните багрила показват по-висока чувствителност към ДНК в сравнение с търговското димерно багрило ТОТО-1. Чувствителността им достига тази на търговското димерно цианиново багрило YOYO-1, но емисията е изместена към батохромно. Тези качества правят багрилата подходящи за прилагане в широк спектър от аналитични методи (вкл. в медицината).

36.

А. А. Василев, С. Балусhev, Д. Чешмеджиева, С. Илиева, О. Д. Кастаньо, Х. Х. Вакеро, С.Е. Ангелова, К. Ландфестер, "Получаване на нови мероцианинови хромофори на базата на 1,8-нафталимид чрез нов метод за синтез на метиновия фрагмент", *Aust. J. Chem.* 68 (2015) 1399-1408.

Резюме: Описан е нов метод за синтез на монометинова група, при който се използва нитро група като напускаща група в S_N-Ar реакция. Синтезирана е серия от нови мероцианинови багрила и са изследвани техните фотофизични свойства. Най-дълговълновата абсорбция е в диапазона 519–619 nm, а моларните абсорбируемости варират в зависимост от заместителите и са в диапазона 1000–47700 L mol⁻¹ cm⁻¹. Багрилата показват висока химическа и фотостабилност.

Едно от багрилата от серията има способността да се разграничава метанол от етанол. Въвеждането на хиноиден фрагмент в структурата води до ясно изразен вътрешномолекулен пренос на заряд и до забележим положителен солватохромизъм. Структурите и електронните свойства на съединенията са изследвани чрез теория на функционала на плътността (DFT) и зависещата от времето теория на функционала на плътността (TD-DFT).



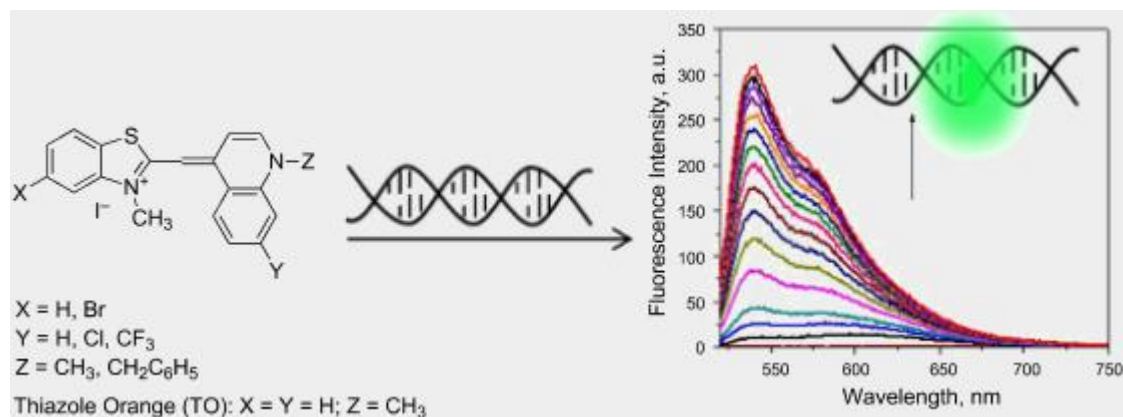
47. М. Спасова, С. Ангелова, М. Къндинска, А. Василев, С. Китова, Ю. Дикова, "Молекулен дизайн на електрон-донорни материали за фулерен-базирани слънчеви клетки", *Bulg. Chem. Commun.* 49 (G) (2017) 166-171.

Резюме: Моделни симетрично и несиметрично заместени скуарилиеви и крокониеви багрила са предложени като потенциални донори на електрони в органични фотоволтаични слънчеви клетки с акцепторен компонент [60]PCBM фулерен. Геометриите и електронните структури в основно състояние са изследвани с помощта на теория на функционала на плътността (DFT) и зависещата от времето теория на функционала на плътността (TD-DFT) на ниво B3LYP/6-31+G(d,p). Ефектите на богатите на електрони хетероцикли върху скуарилиевите/крокониеви органични багрила са изследвани по отношение на електронните и транспортни свойства на системите. Очакваните забранени зони на всички моделни съединения са от порядъка на типичните за органичните полупроводници зони - около 2 eV. Енергиите на HOMO и LUMO орбиталите на багрилата са сравнени с тези на акцептора и са дискутирани стриктните условия за ефективен пренос на заряд. Изчислените високи стойности за силата на осцилатора за всички предложени съединения са показателни за голям коефициент на поглъщане. Въз основа на оптимизираните молекулни геометрии, относителните позиции на орбиталите, абсорбционните максимуми и транспортните свойства може да се заключи, че някои от багрилата, които предлагаме, са подходящи компоненти за оптоелектронни устройства.

51. А. Василев, М. Кандинска, С. Стоянов, С. Йорданова, Д. Сукунза, Х. Х. Вакеро, О. Д. Кастаньо, С. Балусhev, С. Ангелова, "Халоген-съдържащи аналози на Тиазол Оранжев - нови флуорогенни ДНК маркери", *Beilstein J. Org. Chem.* 13 (2017) 2902-2914.

Резюме: Синтезирани са нови асиметрични мономерни монометин цианинови багрила 5a-d, които са аналози на Тиазол Оранжев (ТО), флуоресцентно багрило за

двДНК. Синтезът е осъществен по проста, ефикасна и екологично чиста синтетична процедура и багрила са получени с добри до отлични добиви. Взаимодействията на новите производни на ТО с двДНК са изследвани чрез абсорбционна и флуоресцентна спектроскопия. Най-дълговълновите абс. максимуми в UV-vis спектрите на изследваните съединения са в диапазона 509–519 nm и се характеризират с висока моларна абсорбируемост ($63000\text{--}91480 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Всички изследвани багрила от серията или не са флуоресцентни, или тяхната флуоресценция е много ниска, но стават силно флуоресциращи след свързване с dsDNA. Влиянието на заместителите, прикрепени към хромофорите, е изследвано чрез комбинация от спектроскопски (UV-vis и флуоресцентна спектроскопия) и теоретични (DFT и TDDFT изчисления) методи.



56.

М. И. Къндинска, А. А. Василев, В. С. Видева, С. Е. Ангелова, "Нов мономерен трикатионен монометинцианинов аналог на Тиазол Оранж (ТО): Синтез, фотофизични и двДНК-свързващи свойства", *Bulg. Chem. Commun.* 50 (J) (2018) 178-184.

Резюме: Синтезирано е ново мономерно трикатионно цианиново багрило (ТО-3с-7Cl) - аналог на багрилото Тиазол Оранж (ТО), като е използван екологично чист и прост метод. Фотофизичните му свойства са изследвани и сравнени с тези на ТО. Багрилото ТО-3с-7Cl има незначителна собствена флуоресценция в Tris-EDTA (TE) буфер, но в присъствието на двДНК интензитетът на флуоресценция се увеличава значително. DFT и TDDFT изчисления са използвани за установяване на приликите и разликите в структурата и свойствата на новото трикатионно цианиново багрило и ТО.

57.

А. А. Василев, М. И. Къндинска, Ю. Загранярски, Д. Сукунза, Х. Х. Вакеро, О. Д. Кастаньо, С. Е. Ангелова, "Сравняване на фотофизичните и ДНК-свързващи свойства на нови асиметрични азахинолизиниеви монометинови цианинови багрила с нов аналог на Тиазол Оранж", *Bulg. Chem. Commun.* 50 (J) (2018) 32-39

Резюме: Нови асиметрични монометин цианинови багрила, съдържащи азахинолизиниево ядро, са синтезирани чрез използване на нови 4-хлоридопиридиниеви хлориди. Фотофизичните свойства на багрилата са сравнени с тези на нов мономерен трикатионен аналог на Тиазол Оранж (ТО).

Съединения 8 и 13 имат много ниска флуоресценция в ТЕ буфер в отсъствието на двДНК, но след свързване с двДНК се наблюдава силно повишаване на интензитета на флуоресценция. Изчислителни методи (DFT и TDDFT изчисления) са използвани за изследване на връзката между химическата структура и оптичните свойства на хромофорите.