

СПРАВКА ЗА НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ

съдържащи се в трудовете на д-р Николай Илиев Георгиев, главен асистент в катедра “Технология на органичния синтез и горивата” при Химико-технологичен и металургичен университет” – София

Публикационната активност на гл. ас. Георгиев включва 28 статии, 26 от които в международни списания с импакт фактор (сумарен импакт фактор 71.950). Научната продукция на гл. ас. Георгиев е цитирана 266 пъти в чужди списания, поредици и дисертации (h index = 10 според SCOPUS, без автоцитиранията). Има 41 участия на национални и международни научни форуми. Любопитно е да се отбележи, че тези научни показатели са постигнати при средногодишно учебно натоварване от 542 часа. Освен това, гл. ас. Георгиев участва активно при консултирането на докторантите Невена Васкова Маринова, Алаа Рашид Сакр, Михайл Павлов Люлев и Ауд Сайд. Извън аудиторните занятия са основен приоритет в работата му. Доказателство за това е участието на ръководени от него студенти в 17 национални и международни научни форуми.

Изследванията на гл. ас. д-р Николай Георгиев са свързани с дизайн и синтез на функционални флуоресцентни съединения от класовете на 1,8-нафталимида, 9-фенилксантена и перилена. Синтезира голям брой нови, неописани в литературата съединения. Изследва фотофизичното им поведение и възможността за прилагането им като молекулни сензори и молекулни логически устройства, за бърза диагностика в аналитичната химия, биологията и медицината.

Научните и приложни приноси на представените трудове на д-р Георгиев могат да се обединят в няколко основни групи изследвания:

1. Синтез и изследване на нови светлоулавящи антени

Проектирането на светлоулавящи материали за фотохимично превръщане на слънчевата енергия е изключително важна задача, предвид нуждите от ефективна употреба на възобновяемите енергийни източници. Природата отдавна е намерила ефикасен начин за улавяне на слънчевата светлина и трансформирането ѝ в полезна химическа енергия, която се съхранява под формата на АТФ (аденозинтрифосфат). Изследванията върху природните фотосинтетични системи разкриха, че структурата на

фотосинтетичната единица е централен реакционен център, обграден от дълга редица светлоулавящи комплекси. Удивителният характер на фотосинтетичните системи се състои в това, че всеки фотон, абсорбиран от антенните комплекси, се трансферира до реакционния център с ефективност над 90% на разстояние над нанометър.

Синтетичните системи, при които редица хромофорни единици абсорбират светлина и я пренасят до луминесцентен център, в резултат на което се наблюдава единствено флуоресценция на ядрото, могат да бъдат разглеждани като пространствен и спектрален енергиен концентратор или “молекулна леща”. Улавянето на светлина чрез антенни системи може да бъде употребявана за различни нужди, като например за сигнално усилване в лазерната техника, във фотодинамичната противотуморна терапия, като контрастни агенти в медицината или в процесите на трансформиране на слънчевата енергия в друг вид.

В работите на д-р Георгиев за пръв път са синтезирани и изследвани ПАМAM светлоулавящи дендрони, базирани на 1,8-нафталимидна донор-акцепторна каскадна система от флуорофори.[3,4,7,10,12] Установено е, че употребата на 4-алилокси- и 4-амино-1,8-нафталимидни фрагменти, за конструиране на светлоулавящи донорно-акцепторни материали, води до високо ефективен енергиен трансфер между тях. Освен това ефективността на енергийния трансфер силно зависи от възможността за сгъване на периферните единици към ядрото.[12]

Във всички нови антени е наблюдавано явлението фотоиндуциран електронен трансфер (ФЕТ). В ПАМAM светлоулавящите антени, притежаващи разклонено в C-4 позиция 4-амино-1,8-нафталимидно ядро е установено, че ФЕТ процесът протича от ПАМAM скелета към централния флуорофор.[12] За разлика от тях, в ПАМAM светлоулавящите антени, притежаващи разклонено в N-позиция 4-амино-1,8-нафталимидно ядро е установен ФЕТ процес от ПАМAM скелета към периферните флуорофори.[4] Като причина за тези разлики е изтъкнат фактът, че в нафталимидните флуорофори възниква поляризация на молекулата във възбудено състояние, която силно влияе на възможността за протичане на ФЕТ и съответно определя неговата посока.[22]

Понататък идеята за синтезиране на ПАМAM светлоулавящи антени е разширена чрез съчетаването на родаминово ядро и 4-амино-1,8-нафталимидна периферия.[18,21] Поради слабото спектрално припокриване между емисията на

донорните единици и абсорбцията на акцептора, е установено, че този тип антени могат да пренасят ефективно енергия само в дендрони от първо поколение.[18]

2. Синтез и изследване на нови флуоресцентни молекулни сензори

Разработването на нови материали с програмирани свойства на молекулно равнище е стратегически приоритет на ЕО за насърчаване на изследванията в областта на химията и материалознанието през следващото десетилетие. Очаква се дизайнът на органични молекули, способни да изпълняват ролята на молекулни сензорни устройства, силно да подобри условията на човешкия живот чрез повишаване нивото на здравеопазване, създавайки възможност за бързо и точно регистриране на изключително ниски концентрации от силно токсични или патогенни обекти, както в живите организми, така и в околната среда.

Молекулни системи, в които флуоресценцията се “превключва” между състоянията “on” и “off” под въздействието на външни химични източници, могат да бъдат проектирани според няколко принципа, основаващи се на механизмите на вътрешно-молекулния пренос на заряд и образуването на ексимери, но най-вече на възникването на фотоиндуциран електронен трансфер (ФЕТ) в молекулите на органичните съединения. В работите на д-р Георгиев са синтезирани и изследвани 1,8-нафталимидни ФЕТ сензорни системи.[1,2,4-9,11-18,22] Всички получени продукти представляват отлични индикатори за откриване на протони, а някои от тях притежават и потенциал за определяне на Cu^{2+} , [5,9,13,15] Zn^{2+} , [8] Fe^{3+} , [13,15,17] Bi^{3+} [16], CN^- [23].

2.1. Синтез и изследване на нови мултихромофорни сензорни молекули

Тъй като при флуоресцентните сензори промяна в интензитета на флуоресценцията е единственият аналитичен сигнал, а условията на околната среда, както и концентрацията на пробата могат да маскират изходния сигнал, то трудно може да се говори за инструментална ефективност на метода. За да се отстранят тези ефекти е желателно флуоресцентно измерване, при което да се използва съотношението на интензитета на флуоресценцията на две различни дължини на вълните, осигуряващо вградена корекция на въздействията на

околната среда, както и стабилност при осветяване. Такъв тип флуоресцентно измерване би могло да се постигне чрез употребата на мултихромофорни сензорни молекули, опериращи посредством флуоресцентно-резонансен енергиен трансфер.

Поради тази причина в работите на д-р Георгиев са синтезирани и изследвани бихромофорни молекулни сензорни системи, от линеен [6,14,20] и дендритен тип [4,7,12,18,21,24,25,28]. Установено е, че новите молекули представляват отлични флуоресцентни индикатори за селективно определяне на рН на средата, благодарение на възможността им да предоставят аналитичен сигнал едновременно при две дължини на вълните.[21,24,25,28]

2.2. Синтез и изследване на нови водоразтворими сензорни молекули

Най-големият недостатък на флуоресцентните сензори е, че те работят основно в органична среда и не дават никакъв аналитичен отговор във водна среда. Поради това броят на комерсиалните флуоресцентни сензори на пазара е все още относително малък и напоследък в областта е налице силно търсене на синтетични методи за получаване на водоразтворими молекули. В работите на д-р Георгиев е синтезирана и изследвана нова дихидроимидазонафталимидна рН сензорна система, оперираща едновременно чрез вътрешен пренос на заряд и ФЕТ процес.[19] Установено е, че тя притежава висока водоразтворимост, благодарение на което е способна селективно да определя рН на средата в 100% водни разтвори. Това определя новият молекулен сензор като екологично толерантен индикатор, подходящ за диагностика в медицината и биологията. Освен това, чрез новия дихидроимидазонафталимиден сензор, за пръв път е илюстрирана възможността за получаване на молекулен рН метър при съчетаването на явленията вътрешен пренос на заряд и фотоиндуциран електронен трансфер. Отличните резултати стимулират д-р Георгиев да синтезира две нови сензорни молекули с аналогична структура.[26] Установено е, че също са способни селективно да определя рН на средата в 100% водни разтвори.

Синтетичните подходи за създаване на водоразтворими органични продукти често са свързани с тежки, дълги и скучни многостъпални реакции. Един сравнително нов подход за преодоляване на този проблем е включването на хидрофобните органични продукти в полимерни водоразтворими мицели. Този подход е използван и в работите на д-р Георгиев при придаването на водоразтворими свойства на бихромофорна сензорна система, изградена от 1,8-

нафталимиден донорен флуорофор и родаминов акцептор.[20] В резултат на това са получени флуоресцентни мицели на водна основа, които показват отлични рН сензорни свойства. Установено е, че новите флуоресцентни мицели притежават добро клетъчно проникване и ниска цитотоксичност, което ги определя като перспективен индикатор за диагностика в медицината и биологията.

3. Синтез и изследване на нови флуоресцентни молекули с повишена фотостабилност

Фотостабилността на флуоресцентните съединения е много важна характеристика, пряко свързана с възможността им за практическо прилагане. Основен способ за удължаване на срока на годност на материали е въвеждането на стабилизатори, които ако не предотвратяват напълно вредното въздействие на деструктивните процеси, то поне ги забавят в значителна степен. Като най-перспективни стабилизатори за органични материали през последните години са се наложили производните на 2,2,6,6-тетраметил-пиперидина, 2-хидроксифенона и 2-хидроксифенилбензотриазола.

С оглед създаване на сензорни материали с повишена фотостабилност в работите на д-р Георгиев са синтезирани 1,8-нафталимидни флуоресцентни сензори, [1,5,8,9,15,22] съдържащи: 2,2,6,6-тетраметил-пиперидинови, 2-хидроксифенил-бензотриазолови и 2-хидроксифенил-1,3,5-триазинови стабилизаторни фрагменти. Съвсем очаквано е установено, че едновременната комбинация от 2,2,6,6-тетраметилпиперидинови (HALS) антиоксидантни и UV-абсорберни фрагменти значително подобрява фотостабилността на сензорните молекули.[8,9,22] Освен това проведените изследвания показват, че въвеждането на тетраметилпиперидинови фрагменти в С-4 позиция на 1,8-нафталимидното ядро може да бъде използвано за едновременна фотостабилизация и придаване на сензорни свойства на флуоресцентната молекула. За пръв път беше докладван и любопитния резултат, че въвеждането на 2,2,6,6-тетраметилпиперидинови фрагменти в N-позиция на синьо-емитиращи ФЕТ нафталимиди, води едновременно до повишаване на фотостабилността, селективността и чувствителността на сензора.[15] Причина за това е протичането на допълнителен ФЕТ процес (макар и слабо изразен) от 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновия азотен атом към флуорофора, благодарение

на което сензорът оперира едновременно посредством два рецептора. Съвсем естествено, наличието на по-голям брой рецепторни фрагменти води до повишаване на сензорната ефективност.

За пръв път е проведено изследване върху фотостабилността на дендритни светлоулавящи съединения и е установено, че ядрото, в което се фокусира енергията притежава значително по-ниска стабилност от донорната периферия.[10] В следствие на това наблюдение е конструирана нова светлоулавяща антена, притежаваща 2,2,6,6-тетраметил-пиперидинов стабилизаторен фрагмент в светлофокусиращия център. Новата антена показва много висока светлостойчивост, от което може да се заключи, че въвеждането на светлостабилизатори в центъра на светлоулавящите молекули ще играе ключова роля за тяхното приложение.

4. Синтез и изследване на нови молекулни логически устройства и апарати

Бързото развитие на нанотехнологиите разширява представата за употребяваните в практиката устройства, пренасяйки ги на молекулно ниво. Ето защо разработването на нови молекули, способни да имитират процесите в макро-устройствата, представляват значителен изследователски интерес. Молекулните устройства действат посредством електронно и/или ядрено прегрупиране и подобно на макро-устройствата се нуждаят от енергия за функциониране или комуникация на отделните им елементи. За привеждане на молекулните устройства в работа може да бъде използвана химическа, електрическа или светлинна енергия. Луминесценцията е най-широко използваната техника, отговорна за протичането и регулирането на процесите в устройствата на молекулно ниво. Поради това проектирането и синтезирането на нови флуоресцентни съединения представлява съществена и неразделна част от развитието на нанотехнологиите.

Минимизирането на полупроводниковите елементи вече е достигнало своята граница, поради което проектирането на молекулни устройства, способни да извършват логически операции доби широк интерес. В полупроводниковите устройства логическите елементи работят чрез двоична система, кодирайки сигналите като 0 и 1 (ниско и високо напрежение). Този процес е осъществим на молекулно ниво по няколко начина, но към момента най-често се осъществява чрез оптичните свойства на флуоресцентните

молекулни сензори, посредством ниски и високи концентрации на гост молекули на вход и отчитане на флуоресцентната интензивност на продукта на изход (слаба емисия-0 или силна емисия-1). Молекулните логически апарати представляват интерес за приложение като интелигентни материали при кодиране на обекти, доставка и активация на лекарства, бърза диагностика.

Д-р Николай Георгиев е първият български учен, който фокусира научния си интерес върху възможността за прилагане на молекулните сензори като молекулни логически апарати. В работите му са осъществени следните основни логически функции на молекулно ниво: INH,[16,17,19] OR,[16,19] XOR,[16,19] XNOR,[16,19] AND,[16,19] NAND [16,19]. За пръв път е илюстрирана възможността за употребата на 4-арилокси-1,8-нафталимидните ФЕТ системи при бърз анализ за концентрирани киселини чрез логическата функция INH.[17] Освен това за пръв път е докладвано и че всеки молекулен рН сензор с “off-on-off” профил може да изпълнява ролята на молекулен дигитален магнитуден компаратор (устройство за сравняване).[16,19]

Научни публикации на гл. ас. д-р Николай Георгиев

1. V. Bojinov, N. Georgiev, D. Simeonov, *Dyes and Pigments* **76** (2008) 41-46.
2. V. Bojinov, N. Georgiev, P. Nikolov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **193** (2008) 129-138.
3. V. Bojinov, N. Georgiev, P. Nikolov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **197** (2008) 281-289.
4. N. Georgiev, V. Bojinov, P. Nikolov, *Dyes and Pigments* **81** (2009) 18-26.
5. V. Bojinov, N. Georgiev, P. Bosch, *Journal of Fluorescence* **19** (2009) 127-139.
6. V. Bojinov, A. Venkova, N. Georgiev, *Sensors and Actuators B: Chemical* **143** (2009) 42-49.
7. N. Georgiev, V. Bojinov, *Dyes and Pigments*, **84** (2010) 249-256.
8. V. Bojinov, I. Panova, D. Simeonov, N. Georgiev, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **210** (2010) 89-99.
9. V. Bojinov, N. Georgieva, N. Marinova, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **148** (2010) 6-16.
10. N. Georgiev, V. Bojinov, *Journal of Fluorescence*, **21** (2011) 51-63.
11. N. Georgiev, V. Bojinov, P. Nikolov, *Dyes and Pigments*, **88** (2011) 350-357.
12. N. Georgiev, V. Bojinov, N. Marinova, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **150** (2010) 655-666.
13. N. Georgiev, A. Sakr, V. Bojinov, *Dyes and Pigments* **91** (2011) 332-339.
14. N. Marinova, N. Georgiev, V. Bojinov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **222** (2011) 132-140.
15. N. Georgiev, Vladimir B. Bojinov, *Journal of Luminescence* **9** (2012) 2235-2241.
16. N. Georgiev, Mihail P. Lyulev, Vladimir B. Bojinov, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **97** (2012) 512-520.
17. N. Marinova, N. Georgiev, Vladimir B. Bojinov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **254** (2013) 54-61.
18. N. Georgiev, V. Bojinov, A. Venkova, *Journal of Fluorescence* **23** (2013) 459-471.
19. N. Georgiev, I. Yanev, A. Surleva, Abdullah M. Asiri, Vladimir B. Bojinov, *Sensors and Actuators B: Chemical* **184** (2013) 54-63.

20. N. Georgiev, R. Bryaskova, R. Tzoneva, I. Ugrinova, C. Detrembleur, S. Miloshev, *Bioorganic and Medicinal Chemistry* **21** (2013) 6292-6302.
21. N. Georgiev, Abdullah M. Asiri, Abdullah H. Qusti, Khalid A. Alamry, Vladimir B. Bojinov, *Dyes and Pigments* **102** (2014) 35-45.
22. V. Bojinov, N. Georgiev, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* **46** (2011) 3-26.
23. A. Surleva, N. Georgiev, *EUROINVENT 2012, CREATIVITY IN EUROPEAN CONTEXT, IAȘI - ROMANIA 11 May 2012, Editor: Prof. Ion SANDU*.
24. N. Georgiev, A. Asiri, K. Alamry, A. Obaid, V. Bojinov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **277** (2014) 62-74.
25. N. Georgiev, Abdullah M. Asiri, Abdullah H. Qusti, Khalid A. Alamry, Vladimir B. Bojinov, *Sensors and Actuators B* **190** (2014) 185-198.
26. N. Georgiev, S. Dimov, A. Asiri, K. Alamry, A. Obaid, V. Bojinov, *Journal of Luminescence* **149** (2014) 325-332.
27. L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, N. Georgiev, T. Komatsu, *Optical Materials* **36** (2014) 1366-1372.
28. K. Alamry, N. Georgiev, S. El-Daly, L. Taib, V. Bojinov, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **135** (2015) 792-800.