



**Заключителна конференция по проект „МАДАРА”:
ИЗЧИСЛИТЕЛЕН КОМПЛЕКС ЗА АВАНГАРДНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ПО
МОЛЕКУЛЕН ДИЗАЙН, НОВИ МАТЕРИАЛИ И НАНОТЕХНОЛОГИИ**

<http://madara.orgchm.bas.bg>

20-21 октомври 2011

Национален музей „Земята и хората” - София

СОФИЯ, БЪЛГАРИЯ

РЕЗЮМЕТА

на докладите

ПЛЕНАРНИ ДОКЛАДИ

Electrophilic Aromatic Substitution: Are the Conventional S_EAr Mechanisms Correct?

B. Galabov

Department of Chemistry, University of Sofia, Sofia 1164, Bulgaria

Although electrophilic substitution proceeding through arenium ion intermediates is universally regarded as being the reaction mechanism paradigm for aromatic compounds generally, our theoretical B2-PLYP/6-311+G(2d,2p) and M06-2X/6-311+G(2d,2p) studies of the mechanisms of the arene bromination with molecular Br₂ and sulfonation with SO₃ challenge these dogmas. Many polybenzenoid hydrocarbons are well known to undergo halogen addition competitively. We find that the barriers for Br₂ additions to benzene, naphthalene, anthracene, and phenanthrene in isolation (i.e., in the absence of catalysts) and in simulated CCl₄ solution are even lower than the barriers for direct substitution. Substitution products also can arise from stepwise Br₂ addition–HBr elimination pathways, which generally are energetically more favorable than uncatalyzed direct substitution processes. Computed mechanistic details for the reaction of Br₂ with arenes contrast dramatically with conventional formulations of classic S_EAr processes: no “Wheland” arenium ion (or any other) intermediate is involved! The computed mechanisms in isolation or in simulated non-polar solvents are direct and occur in a concerted single step.

The electrophilic sulfonation of several arenes with SO₃ was examined by electronic structure computations at the M06-2X/6-311+G(2d,2p) and SCS-MP2/6-311+G(2d,2p) levels of theory. In contrast to the usual interpretations, the results provide clear evidence that in non-polar media and in the absence of catalysts the mechanism of aromatic sulfonation with a single SO₃ is *concerted* and *does not involve the conventionally depicted 1:1 σ-complex (Wheland) intermediate*. Moreover, the computed activation energy for the 1:1 process is unrealistically high; barriers for alternative 2:1 mechanisms involving attack by two SO₃ molecules are 12-20 kcal/mol lower! A *direct* 2:1 sulfonation mechanism, involving a *single essential transition state*, but no Wheland-type intermediate, is preferred generally at MP2 as well as at M06-2X in isolation (gas phase) or in non-complexing solvents (like CCl₄ or CFCl₃). However, *in polar, higher dielectric SO₃-complexing media*, M06-2X favors an S_EAr mechanism for the 2:1 reaction involving a Wheland-type arene-(SO₃)₂ dimer intermediate. The reaction is slower in complexing solvents since the association energy, e.g., with nitromethane, must be overcome. But, in accord with the experimental kinetics (second order in SO₃), attack by two sulfur trioxide molecules is still favoured energetically over reaction with a single SO₃ in CH₃NO₂. The theoretical results also reproduce the experimental reactivity and regioselectivity trends for benzene, toluene, and naphthalene sulfonation accurately.

References

J. Kong, B. Galabov, G. Koleva, J. J. Zou, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, “The inherent competition between addition and substitution reactions of Br₂ with benzene and arenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 6809.

G. Koleva, B. Galabov, J. Kong, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, “Electrophilic Aromatic Sulfonation with SO₃: Concerted or Classic S_EAr Mechanism?”, *J. Am. Chem. Soc.*, accepted.

ПЛ-2

ПОЛИМЕРИ СЪС СВРЪПРОВОДЯЩО ОСНОВНО СЪСТОЯНИЕ

Н.Тютюлков

Идеята на изследванията е свързана и работите на Yang (N. Yang, *Rev. Mod. Physics*, **31**, 694, 1962) и Местечкин (*ЖСТФ*, **55**, 2003, 1968).

В работата на Yang е показано, че наличието на големи стойности на $\Lambda^{(s)} \sim N$ в спектралното развитие на редуцираната матрица на плътността

$$P_s^{(N)}(x|x') = \sum_i \Lambda_i^{(s)} \varphi_{(s)i}(x) \varphi_{(s)i}^*(x')$$

съответства на свръхпроводящо състояние.

В работата на Местечкин е показано, че големи стойности на $\Lambda^{(s)}$ могат да се получат в системи с изродени квантови състояния.

В серия от работи (виж N. Tyutyulkov, F. Dietz in: *Magnetic Properties of Organic Materials*, P. M. Lahti, ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1999) е разработена теория на *Некласически полимери*, които имат система от изродени квантови състояния.

Показано е, че при некласическите полимери условието на Yang е изпълнено.

ПЛ-3

Вътрешномолекулен пренос на протони във възбудено състояние, конични сечения върху съответните повърхнини на потенциалната енергия и свързани с това фотофизични проблеми

Х. Канети

Взаимодействието на молекули с електромагнитно излъчване във видимата и/или ултравиолетовата област обикновено води до резонансното им възбуждане до съответни възбудени електронни състояния. Затворените синглетни електронни обвивки търпят възбуждане до по-високо енергетични синглетни и/или триплетни състояния. Резултат на тези процеси са наблюдаваните абсорбционни УВ/ВИЗ спектри. Деактивацията на споменатите възбудени състояния може да бъде както чрез обратно излъчване на част от поетата енергия чрез луминесцентна емисия, така и без електромагнитно излъчване. Най-често реализираният механизъм за безизлъчвателна релаксация на молекулните възбудени състояния е т. нар. вътрешносистемно сечение (intersystem crossing), което в терминологията на теоретичната химия има названието сечение на потенциалните хиперповърхнини на електронната енергия. Графичните изображения на тези сечения обикновено имат вид на фунии между хиперповърхнини, което води до означаването им като конични сечения на повърхнините на потенциалната енергия на съответните молекулни електронни състояния.

Луминесцентната емисия, която се наблюдава за редица молекули, е пряко определена от наличието и структурните характеристики на споменатите конични сечения. В общия случай, ако съществува сечение между повърхнините S_0/S_1 , което да е близко по структура до S_1 , т.е. съществува малка бариера за достигането му от S_1 , е облагодетелствана безизлъчвателната релаксация на възбуденото състояние и не се наблюдава луминесценция. Ако обаче съществуват достатъчно високи бариери между равновесни структури на основно и възбудени състояния и съответните конични сечения, то може с висока вероятност да се предскаже наблюдаването на луминесцентна емисия.

Вътрешномолекулярният пренос на протони, възможен при определени органични молекули, може да бъде достатъчно условие за последното изискване и да предизвика луминесцентна релаксация на съответните възбудени електронни състояния. Представени са редица примери за подобни молекули, техните равновесни структури в основно и възбудени електронни състояния и съответните конични сечения. Свързано е наблюдаваната луминесцентна емисия с бариерите за достигане на въпросните конични сечения на повърхнините на потенциалната енергия, изчислени с многоконфигурационните методи CAS SCF и CASPT2.

**Capillary Flow in Nanotubes and Polymer-Brush-Coated
Narrow Pores**

Andrey Milchev

Capillary flow of a simple Lennard-Jones fluid and of a model polymer melt on the nanoscale when description in terms of classical quantities as 'surface tension', 'contact angle', 'meniscus', etc., becomes questionable is studied by means of Molecular Dynamics. We show that a consistent description of the imbibition process is only possible upon modification of the classical Lucas-Washburn law which takes the slip length explicitly into account. We demonstrate the impact of wall imperfections in microchannels on the process of capillary filling by means of the three most broadly used methods at present - Continuum Fluid Dynamics (CFD), Lattice-Boltzmann Equations (LBE) and Molecular Dynamics (MD). Tested is the Gibbs criterion which predicts pinning of the contact line at rectangular ridges perpendicular to flow for contact angles > 45 deg. While pinning of the liquid front is observed in the LBE simulation, both the CFD and MD methods demonstrate that the moving meniscus overcomes the obstacle and the filling goes on. We discuss the origins of the observed discrepancy and compare results also with laboratory experiments. By means of forced imbibition into (nano-)capillaries, coated internally by a polymer brush, one may derive the change in permeability and suction force, corresponding to different grafting density and length of the polymer chains. We demonstrate that one may transport a fluid in vertical brush-coated capillaries to much larger height than in equivalent pores with bare walls. The method also sheds light on the spreading of tracer particles transported by the uptaking fluid in brush-coated capillaries with regard to the grafting density of the brush and the length of the polymers.

20-min

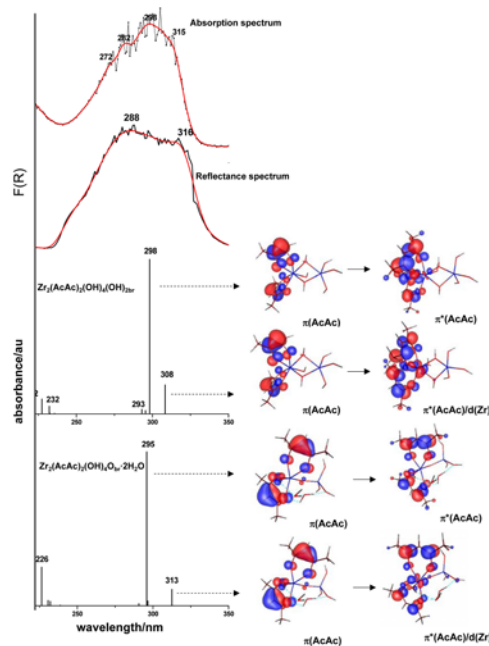
У С Т Н И Д О К Л А Д И

Квантово химично изследване на структурата и спектроскопските свойства на циркониеви зол-гел материали

Ивелина Георгиева

Институт по обща и неорганична химия, Българска академия на науките, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 11 София 1113, България, ivelina@svr.igic.bas.bg

Серия мономерни и димерни комплекси, образувани при модифицирането на циркониев бутоксид с ацетилацетон (AcAc) и последваща хидролиза и/или кондензация, са изследвани с помощта на теоретични методи (DFT/B3LYP/6-31++G(d) и RI-ADC(2)) и спектроскопски измервания (IR и UV-Vis трансмисионни и дифузно отразителни спектри). На основата на DFT моделни изчисления, симулиране на UV-Vis и IR спектри и сравнение със съответните експериментални спектри на гел материала са предсказани най-вероятните градивни блокове на Zr(IV)-AcAc гел: това са димерен дихидроксидо мостови комплекс $Zr_2(AcAc)_2(OH)_4(OH)_{2br}$ **9** и монооксидо мостови комплекс $Zr_2(AcAc)_2(OH)_4O_{br} \cdot 2H_2O$ **12**. В двете структури двата AcAc лиганда са координирани към един и същ Zr атом. Изследванията показват, че градивни структури **9** and **12** определят фотофизичните и вибрационни свойства на гел материала. Намерена е корелация между експерименталните UV-Vis и IR спектри на Zr(IV)-AcAc гел и структурните данни на комплексите. Ивиците при 315 nm и 298/288 nm в експерименталния UV-Vis спектър на зол-гел материала са интерпретирани съответно като лиганд – метал преход (315 nm) и вътрешно- или между-лиганден преход (298/288 nm).



Групиране с компресия на стъпала върху вицинални повърхности (B2-тип) – общ контекст и нови числени резултати

Веселин Тончев

Институт по физикохимия, БАН

Въведени са основните понятия в областта и е предложена проста класификация на явленията на групиране според зависимостта на средното/минималното разстояние в групата от нарастването на броя стъпала в нея: (B1) постоянно разстояние; (B2) намаляващо (компресия на групите). Посочени са примери от скорошни експериментални изследвания върху групиране вследствие електромиграция на адатомите (B2-тип). Дискутирани са модели и техните уравнения за движение на стъпалата, водещи до същия тип групиране. Представени са числени резултати от интензивни изследвания на два основни модела от B2-тип – групиране вследствие електромиграция на адатомите в условия на дифузионно ограничение и растеж, повлиян от обратен Ерлих-Швьобелов ефект, като е проследена връзката между морфологията на получените групи и скейлинговите отношения, описващи еволюцията им.

Разпределена софтуерна система за обработка, анализ и числени симулации на физикохимични процеси, протичащи в атмосферата

Атанас Терзийски
Пловдивски университет

A multi-layer Java based distributed system for numerical simulations of atmospheric physicochemical processes is presented. It is a software product for theoretical investigation of complex interactions of atmospheric trace gases and ice particles. The fundamentals are based on the Langmuir adsorption and second Fick's laws applied for adsorption, desorption and diffusion processes. The system consists of three basic layers: (1) input/output interface layer, (2) dispatcher layer, (3) grid-based layer for simulations distributed over multiple machines. The system kernel module used in level (3) is based on previously developed and published software for simulations of adsorption, desorption and diffusion in a closed system and Flow Tube Reactor. Deriving of several significant constants such as adsorption/desorption rates, ice entry rate, ice bulk diffusion coefficient and etc. is one of the main tasks of the currently presented system. The physicochemical constants are estimated by best curve fitting of experimental signals from a Flow Tube Reactor and simulations results from the system described in this report. The dispatcher layer of the system defines several regions of the multi-dimensional parameter space for each region; a separate task is configured and dispatched to a node from a computer GRID or cluster in order to spread multiple tasks to the computing elements. As a result we obtain a printout via the input/output software layer.

Nonlinear Optical Properties of Ladder-type O-, N- and S- Fused Heterocyclic Oligomers by First Principle Investigations

Milena Spassova

Institute of Organic Chemistry with Center of Phytochemistry, Sofia 1113 (Bulgaria)

π -Conjugated molecules bearing main-group elements have attracted much attention in various research fields such as fundamental chemistry, supramolecular chemistry, material chemistry, and industrial chemistry since the incorporation of heteroatoms into the π -conjugated frameworks is a powerful approach to modify the nature of the parent systems. One particular class of polymers of interest are the ladder-type polymers where the planar molecular structure facilitates better π - π orbital overlap between adjacent molecules which allows self-organizing into mesostructures with desired bulk properties.

DFT calculations were carried out to investigate the effect of oligomer length and heteroatom substitution on the static electronic longitudinal second hyperpolarizabilities γ_L of a series of linear ladder-type O-, N-, and S-fused heterocyclic oligomers bearing up to N 40 units. All the structures fully optimized at B3LYP/6-31G* level are planar and display a small bond length alternation (BLA) pattern along the chains. For the middle regions of the chains it attains 0.020 and 0.011 Å for thiophene and furan, respectively, and almost vanishing for pyrrole. γ_L was calculated by a numerical differentiation of the linear polarizability α_L or the total energy E with respect to the applied field using several approximate density functionals using 6-31G* basis set.

To probe the role of the Hartree-Fock (HF) exchange term on the calculated second hyperpolarizabilities BLYP, B3LYP, and BHandHLYP functionals, where the HF exchange varies from 0%, 20% and 50%, respectively, were applied. As is well known, most of the traditional DFT schemes are unable to qualitatively predict the response of conjugated oligomers to static electric field. Long-range corrected functionals, like LC-BLYP and CAM-B3LYP, were proposed to alleviate this deficiency. However, since it is not possible to access the accuracy/reliability of any functional within the DFT itself the *ab initio* MP2 method, fairly used as such criterion, as well as B2PLYP functional counting for a correction to the correlation term by performing a second order perturbation theory calculation with Kohn–Sham orbitals were also used.

The present study dealing with analysis of the performance of new generation functionals on the calculation of hyperpolarizability of the increasingly large fused heterocyclic oligomers is expected to bring a further valuable insight into the reliability of quantum chemical predictions of the nonlinear optical properties of extended molecules.

Молекулно-динамични симулации на мицелообразуване в разтвори на $C_{12}E_x$

Мария Велинова

СУ „Св. Климент Охридски”, Химически факултет

От зората на приложението на полимерни мицели като лекарствени носители през 1980^{-те} години [1] досега са изследвани множество полимерни самоорганизиращи се системи за доставка в организма на разнообразни агенти: нискомолекулни антитуморни препарати, контрастни вещества, протеини и др. За обещаващи градивни елементи на контейнери за пренос на лекарства се считат нейногенните повърхностно активни полиетиленгликол алкилови етери C_nE_m .

Една от целите на настоящото изследване е извеждането и тестването посредством *ab initio* изчисления на молекулно-механични параметри за такива етери с оглед използването им при атомистични молекулно-динамични (МД) симулации. За целта са използвани късоверижни модели с различна периферия, изходните структури на които са подбрани след изчерпателен конформационен анализ и са подложени на геометрична оптимизация във вакуум и имплицитен разтворител с два различни квантовомеханични метода (РВЕ и МР2). Изведените параметри са валидирани чрез сравнение на термодинамични характеристики получени от МД симулации с тях (Amber99/NPT/300 K) и налични експериментални данни.

От друга страна е определена стабилността на първичните агрегати, които, според интерпретацията на експериментални данни, предхождат формирането на мицели във водна среда, за да се определи склонността към мицелообразуване на $C_{12}E_x$ при различно x . Проведени са атомистични МД симулации и такива с окрупнени модели (MARTINI/NPT/293 K) с експлицитен разтворител (TP4P) в периодични условия за оценка на взаимната ориентация и взаимодействието на димери.

Разгледани са и структурни аспекти на амфифилната самоорганизация във водна среда при различни концентрации на ПАВ.

[1] K. Kataoka, G.S. Kwon, M. Yokoyama, T. Okano, Y. Sakurai, J. Control. Release 24 (1993)

Разпределена инфраструктура за високопроизводителни изчисления в областта на изчислителната химия

Емануил Атанасов

Институт по информационни и комуникационни технологии към БАН

През последните години в редица страни от региона на Югоизточна Европа, включително и в България, бяха направени значителни инвестиции в изграждането на високопроизводителни клъстери и суперкомпютри. Част от тези ресурси са достъпни за потребители извън рамките на съответните държавия, като Грид технологиите позволяват едновременно и координираното използване на няколко клъстера за ресурсно-интензивни приложения. Изчислителната химия и новите материали са едни от областите, в които достъпът до такива ресурси ще позволи на изследователите да увеличат значително мащабите на моделираните системи, в някои случаи преминавайки от пилотни и моделни задачи към големи и сложни системи. В рамките на високопроизводителната инфраструктура на проекта HP-SEE потребителите имат достъп до 13 клъстера и 2 суперкомпютъра BlueGene/P с обща изчислителна мощност от над 100 Терафлопа и пространство за съхраняване на данни от над половин Петабайт.

Използвайки изградените услуги за улеснен достъп до инфраструктурата, учените извършват изследвания с голяма приложна стойност за фармацевтичната индустрия, биомедицината и др. Разнообразието от хардуер от най-високо ниво позволява всяко приложение да бъде насочено към оптималния изчислителен ресурс за него. Инсталираният допълнително софтуер и проведените тестове за скалируемост подпомагат процеса на разработка и тестване на приложенията, а провежданото оперативно наблюдение осигурява непрекъснат и надежден режим на работа. Възможността за използване на високопроизводителни ресурси от такъв мащаб дава на българските изследователи нови възможности за изследвания, които не са достъпни на национално ниво.

**Хибриден класификационно-регресионен подход за QSPR моделиране на
антирадикална активност на полифеноли: сравнителен анализ на дескриптори,
базирани на изходните
полифеноли и на производните феноксилни радикали**

Петко Алов

Институт по биофизика и биомедицинско инженерство, БАН, София

Енталпиите на дисоциация на О-Н връзките и разпределенията на спиновата плътност, получени с помощта на квантово-химични изчисления, се смятат за подходящи предиктори на скоростите и на предпочитаните места за атака при реакции между свободни радикали и фенолни антиоксиданти.

Директното използване на тези параметри като дескриптори в QSPR модели, обаче, е сериозно затруднено в случая на полифенолите поради наличието на множество центрове със сходна реактивност в структурите им (множествени ОН-групи). Ние разработихме хибриден класификационно-регресионен подход за QSPR моделиране на антирадикална активност на полифеноли, състоящ се от: (i) класификация на индивидуалните ОН-групи в полифенолната молекула като реактивни или нереактивни според стойности на определен класификационен параметър; (ii) построяване на регресионни QSPR модели, използвайки броя на реактивните ОН-групи като дескриптор в случаите на отчитане на реакционната стехиометрия, или стойностите на параметрите на най-реактивната ОН-група, в случаите на отчитане на реакционната кинетика.

В настоящото изследване бяха построени няколко QSPR модела на антирадикални активности на ред природни полифеноли, наблюдавани в стехиометрични (ABTS и DPPH, [1]) и кинетични (LA-ABAP, [2]) тестове. Квантово-химични параметри, базирани върху структурите на изходните полифеноли и производните феноксилни радикали (разлика между енталпиите им на образуване и максимални спиновы плътности във феноксилните радикали), и изчислително по-изгодните параметри, базирани само върху структурата на изходните полифеноли (индекси на реактивност на Фукуи и електронни популации на външната обвивка на атомите в ОН-групите), бяха изчислени с различна параметризация и различни подходи за геометрична оптимизация. Класификацията на ОН-групите в случая на стехиометричните тестове бе направена с използването на прагове, изчислени въз основа на сумите на антиокислителните фенолни еквиваленти във всяка отделна група от изследваните съединения.

Получените QSPR модели са сравнени спрямо критериите, използвани при построяването им: (i) класификационен параметър; (ii) тип на параметризацията; (iii) подход за геометрична оптимизация; (iv) област на приложимост на модела в зависимост от изследваното химично пространство.

Литература:

[1] Cai, Y.-Z.; Sun, M.; Xing, J. et al., *H. Life Sci.* 2006, 78, 2872-2888.

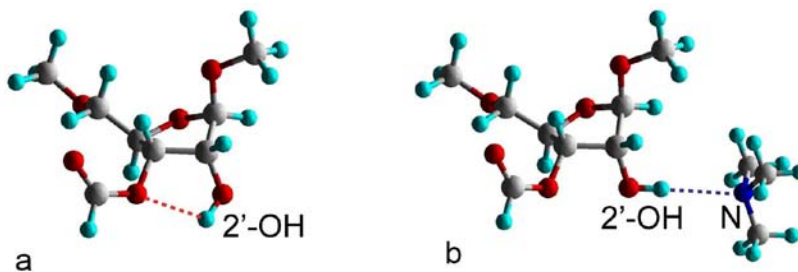
[2] Foti, M., Piatteli, M., Baratta, M. et al., *J. Agric. Food Chem.* 1996, 44, 497-501.

ФОРМИРАНЕ НА ВОДОРОДНИ ВРЪЗКИ МЕЖДУ МЕТАНОЛ И Cl, F, NH₂, OH И COOH ЗАМЕСТЕНИ ОРГАНИЧНИ МОЛЕКУЛИ. ИЗСЛЕДВАНЕ С ТЕОРИЯТА НА ФУНКЦИОНАЛА НА ПЛЪТНОСТТА.

Стефан К. Колев

Химически факултет, Софийски университет "Св. Климент Охридски", София
1164, бул. "Джеймс Баучър" № 1, България, e-mail: skolev@mnet.bg;

Формирането на водородни връзки между метанол и различни молекули, съдържащи Cl, F, NH₂, OH, OR и COOH функционални групи е изследвано с DFT хибридните функционали B3LYP и M05-2X. Използването на функционала M05-2X води до по-точно пресмятане на структурните и термодинамични параметри на изследваните комплекси. Тези параметри се определят не само от водородната връзка между OH групата на метанола и протон акцепторния хетероатом, но също така и от допълнителните водородни връзки между водородни атоми от въглеродородните вериги и кислородния атом на метанола. Приносът на водородните връзки CH₃OH...X, където X е хетероатом, в енталпиите на образуване нараства в реда хлориди < флуориди < алкохоли < амини, докато приносът на втория тип водородни връзки нараства в обратен ред. Потвърдена е корелацията между енталпията на образуване на комплексите и електростатичния потенциал на водородния атом, участващ в създаването на водородните връзки. Изчислените енталпии на образуване са използвани за установяване коя функционална група може да участва във водородна връзка с 2'-OH хидроксилната група в рибозата и по този начин да блокира пептидният синтез в бактериалните рибозоми, с цел създаване на нови антибиотици (Фигура 1). Според получените резултати за тази цел могат да се използват третични амини, алкокси групи, депротонирани карбоксилни групи и алифатни флуориди.



Фигура 1. (a) каталитично активна рибоза; (b) неактивна рибоза

Приложение на програмния пакет *AMMOS_ProtLig* за пост-докинг оптимизация на протеин-лигандни взаимодействия

Десислава Жерева

Институт по биофизика и биомедицинско инженерство – БАН
ул. „Акад. Георги Бончев“ бл. 105, София 1113
E-mails: dessislava.jereva@biomed.bas.bg

Виртуалният скрининг е с широко приложение в началните етапи на лекарствения дизайн и има за цел разпознаване на потенциални лекарствени структури измежду хиляди съединения. Ключова стъпка във виртуалния скрининг е докингът на малки лекарствено-подобни молекули в белтъчната (протеиновата) биомакромолекула. Налагаща се все по-широко тенденция е прилагането на пост-докинг оптимизация за подобряване на резултатите от докинга. За тази цел е разработен програмният пакет *AMMOS_ProtLig* (Automated Molecular Mechanics Optimization tool for *in silico* Screening of Protein-Ligand Interactions) [1], който реализира автоматизирана процедура, базирана на молекулна механика, за оптимизация на пространствени структури. Пакетът позволява различни нива на флексибилност - от пълна флексибилност на протеиновите атоми до изцяло ригиден протеин, докато атомите на лиганда са винаги флексибилни. Изчислителната мощ на клъстера МАДАРА позволи приложението на *AMMOS_ProtLig* за пост-докинг оптимизация на протеин-лигандни взаимодействия в редица комплекси. Получените в резултат на оптимизацията криви на обогатяване очертават ясна тенденция на подобряване на резултатите от докинга, особено в случаите на флексибилност на протеина. За повечето от разглежданите протеин-лигандни комплекси, между 40 и 60% от първоначално добавените в базата активни съединения за изследвания протеин се откриват в първите 1 до 5% от сканираната база съединения. За сравнение, след докинг те се идентифицират в първите 6-25%. Съхранената информация след приложението на *AMMOS_ProtLig* позволява провеждането на различни изследвания, като например анализ на специфичните протеин-лигандни взаимодействия в комплекса. Подобен анализ, извършен с помощта на Ligand Interactions модула на програмата МОЕ [2], показва, че пост-докинг оптимизацията с *AMMOS_ProtLig* позволява частично възстановяване на специфичните взаимодействия в кристалографски протеин-лигандни комплекси, а също предполага нови такива (особено при флексибилност на протеина). Получените резултати потвърждават ефективността на пост-докинг оптимизацията и ползата от прилагането ѝ за целите на виртуалния скрининг.

Литература

1. Pencheva T., D. Lagorce, I. Pajeva, Br. Villoutreix, M. Miteva, AMMOS: Automated Molecular Mechanics Optimization Tool for *in silico* Screening, *BMC Bioinformatics*, 2008, 9:438.
2. МОЕ, Chemical Computing Group Inc., <http://www.chemcomp.com>.

Влияние на противойонната конфигурация върху характеристиките на проводящ полианилин

Жасмина Петрова

СУ „Св. Климент Охридски”, Химически факултет

Полианилинът (ПАНИ) може да съществува в няколко окислителни състояния, всяко от които е носител на различни електрични, оптични и магнитни характеристики. Комбинацията на този широк спектър от интересни за практиката свойства с лесното и евтино получаване на различните полианилинови форми, прави този проводящ полимер изключително интензивно изследван както от експериментатори, така и от теоретици. Въпреки този голям интерес към ПАНИ, неговите характеристики на молекулно ниво все още не са напълно описани.

Обект на изследването е дотираното (протонирано) полуокислено състояние на ПАНИ – емералдиновата сол. Тя е проводящата форма на полианилина. С цел оценка на влиянието на разположението на противойоните върху молекулните характеристики сме построили модели на бипларонна (диамагнитна) и изцяло поларонна (парамагнитна) конфигурация на напълно протонирани олигомери (окатамери, додекамери и хексадекамери) [1]. За дотиращ агент е използване HCl. Всички изчисления са направени в имплицитно водно обкръжение [2].

Промените, които са свързани с позицията на противойоните и с удължаване на веригата, са оценени чрез анализиране на геометрията, електронната и спиновата плътност, граничните молекулни орбитали и енергетичната стабилност получени с помощта на DFT пресмятания. Коментирани са енергетичните разлики между моделираните структури, както и измененията, с които е свързано експлицитното включване на водни молекули.

Резултатите показват, че анализираниите характеристики не се повлияват значително от дължината на спрегнатата верига. Молекулите с различно разположение на хлоридните йони имат еднаква геометрия и разпределение на електронната плътност, но два вида спинови решетки. Отрицателните йони са отговорни за различното локализирането на електронна плътност при азотните атоми в двете поларонни форми.

[1] S. Stafström, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59, 1464.

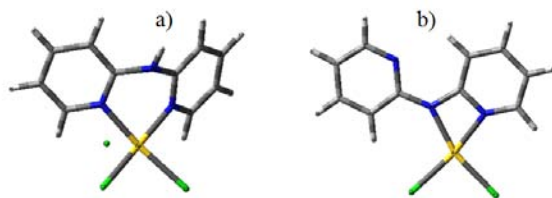
[2] J. Romanova, J. Petrova, A. Tadjer, N. Gospodinova *Synth. Metals* **2010**, 160, 1050.

Теоретично изследване върху координационната способност на лиганда 2,2'-дипиридиламин по отношение на Au^{III}

Паулина Гороломова

Софийски университет, Химически факултет, Катедра Аналитична химия,
1164 София, бул. "Дж. Баучер" 1, ahpg@chem.uni-sofia.bg

Насоченият синтез на комплекси с потенциални противотуморни свойства включва теоретичен анализ на влиянието на различни фактори: природа и степен на окисление на металния йон, свойства на лиганда, подбор на подходящи реакционни условия и др. Представеното теоретично изследване е върху координационната способност на 2,2'-дипиридиламина и влиянието на реакционната среда върху получаването на стабилни комплекси с Au^{III}. Оптимизацията на молекулната структура на лиганда и депротонираната му форма бе направена в газова фаза и симулиран воден разтвор на *HF*, *B3LYP* и *MP2* нива на теорията, с базисни набори LANL2DZ и 6-31G* (програмен пакет *Gaussian09*). Теоретичният конформационен анализ за газова фаза и разтвор предвиди три стабилни конформера за свободния лиганд и два – за депротонираната форма. Ефектите на разтворителя бяха оценени с модела на *Tomasi (PCM)* и модела на супермолекулата. Координационната способност на стабилните конформери бе оценена посредством анализ на *Mulliken* и *NBO*-зарядите, както и анализ на едноцентровите валентни несвързващи (*LP*) орбитали за донорните атоми. Резултатите показаха, че за неутралния 2,2'-дипиридиламин е най-характерна бидентатна координация през двата пиридинови азотни атома, докато депротонираната форма се координира бидентатно през един пиридинов и през аминния азотен атом. Моделните структури на комплексите на Au^{III} с двата типа координации (Фиг. 1) бяха оптимизирани на трите нива на теорията с базис LANL2DZ. Теоретично бе оценено донорно-акцепторното взаимодействие Au^{III}-донорен атом в комплексите. Получените резултати за моделираните комплекси са сравнени с данните, достъпни от експеримента.



Фиг. 1. Моделни структури на комплекси на Au^{III} с:
а) 2,2'-дипиридиламин и б) депротонираната форма на лиганда.

Групиране на стъпала върху вицинална кристална повърхност - нестационарно решение на модела на Бъртън, Кабрера и Франк в кинетичен режим

Б. Рангелов

Институт по физикохимия – БАН

Във всички експериментални изследвания, свързани с изучаването на кристалните повърхности е невъзможно да се получат гладки стени на изходните образци. Поради дискретния характер на строежа на кристалната решетка, резултатът е повърхност с наличие на моноатомни стъпала, които разделят широки тераси. Именно стъпалата са местата в които се осъществяват процесите на вграждане или откъсване на атоми, съответно в условия на пресищане или условия на подсищане. Класическия модел на Бъртън, Кабрера и Франк (БКФ) разглежда квази-статичното решаване на задачата за намиране на профилите на адатомните концентрации по терасите, от където могат да се получат и съответните траектории на движение на отделните стъпала, а оттам и профила на кристалната повърхност. Авторите на представеното изследване се отказват от идеята за квази-статично приближение и разглеждат случая на бърза повърхностна дифузия и бавни присъединяване и откъсване на адатоми към и от стъпалата (кинетичен режим) – концентрацията на адатомите върху дадена тераса е постоянна (хоризонтален профил). Стойността на концентрацията зависи не само от ширината на терасата в дадения момент, но и от нейното “минало”. Ако терасата в “миналото си” е била широка, концентрацията на адатомите е ниска, и обратно – концентрацията на адатомите е висока, ако терасата в “миналото си” е била тясна. Този ефект, който наричаме “кинетичен ефект на паметта” не се отчита при квази-статичното приближение и налага да се разглежда система от две свързани диференциални уравнения за всяка тераса – за концентрацията на адатомите и за ширината на терасата. Представения модел отчита също така и взаимодействието между стъпалата, наличието на електромиграционна сила, както и прозрачност на стъпалата. Показано е, че на базата на представения модел и при растеж и при изпарение, дори и при отсъствие на дестабилизиращи фактори, съществува критична скорост на движение на моноатомните стъпала, над която системата от стъпала е нестабилна, като нестабилността се изразява в наличие на вълни на плътността от стъпалата.

Квантово химичен софтуер с отворен код за моделиране на свойствата на периодични кристални и наноструктури инсталиран на изчислителен комплекс Мадара

Валентин Алексиев
Институт по катализ, БАН

За да контролирате различни явления в природата, трябва да се разберат механизмите на взаимодействия и организацията на материалите. Съвременната квантова физика и химия осигуряват теоретична подкрепа за това. Разнообразни пакети програми, съчетани с модерни изчислителни системи ни дават възможност да се изчислят различни физико-химични параметри въз основа на уравнението на състоянието и модели на дадена система. Настоящата презентация представя част от пакетите програми (ABINIT, QUANTUM-ESPRESSO, ELK, Crystal06 и GULP) за моделиране на свойствата на периодични кристални и наноструктури инсталирани на изчислителен комплекс Мадара.

Приблизителен скейлинг и анизотропия на грапави повърхности

Олег Йорданов

Институт по електроника – БАН

В първата част на доклада ще разгледам няколко статистически метода за характеризирание на грапави повърхности. Методите могат да бъдат разделени на два основни класове. Първият се основава на дву-точкови, квадратични статистически функции и включва: оценка на извадковата автоковариационна функция, корелационната функция на квадратичните нараствания и периодограмната оценка на Фурие спектъра на повърхността. Втория клас включва оценки на моменти до четвърти порядък на локалната кривина определена върху фиксиран размер.

Във втората част, методите се тестват върху компютърно симулирани епитаксиални повърхности, повърхности, чиито релеф е измерен с атомно-силов микроскоп и на повърхности генерирани като числени решения на анизотропното Кардар-Паризи-Занг уравнение. Във всеки от случаите определяме скейлинг свойствата, степента на анизотропия и отклонението на разпределението на височините на повърхността от Гаусовото разпределение.

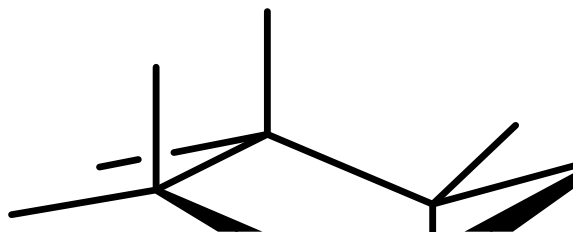
Възможна ли е десмотропия при 2-метилтио-имидазолини?

В. Енчев

Институт по органична химия – БАН

Десмотропията е *тавтомерия*, при която и двете тавтомерни форми са *изолирани* в твърдо състояние. Тя е рядко срещано явление и до сега само няколко примера са известни в литературата.

Изследвани са S-метириани 2-тиохидантоини и 2,4-дитиохидантоини, различаващи се по заместителите в 5-та позиция на петчленния пръстен.



Изследвани съединения

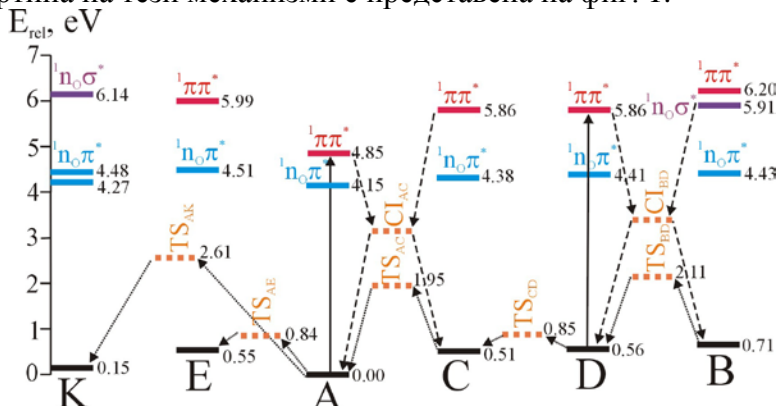
За изясняване на структурата на изследваните съединения в твърда фаза и в разтвор са използвани както неемпирични квантово-химични изчисления на високо ниво, така и резултати от ИЧ и кристалографски изследвания.

Моделиране на реакционните пътища на възбудените състояния на фотопроцеси при ацетилацетона, цитозина и изоцитозина

Васил Б. Делчев

Химически факултет, Пловдивски университет, ул. Цар Асен 24, 4000-Пловдив,
vdelchev@uni-plovdiv.bg

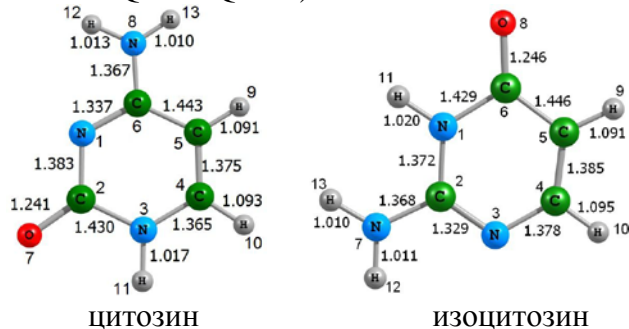
Предложени са механизми за разкъсване на здравата вътрешномолекулна водородна връзка в ацетилацетона през възбудени електронни състояния. Обобщена картина на тези механизми е представена на фиг. 1.



Фиг. 1. Диаграма на енергичните нива и реакционните пътища на възбудените състояния на ацетилацетона

Изследванията показват, че конформер А (енолната форма с вътрешномолекулна водородна връзка) може да разкъса Н-връзка и да образува конформер С през ${}^1\pi\pi^*$ възбуденото електронно състояние.

Изследванията на реакционните пътища на възбудените състояния на цитозина и изоцитозина показват, че цитозинът е фотостабилен, докато изоцитозинът участва в тавтомеризационни процеси под действие на УВ- светлина. Това се потвърждава от проведените от нас експерименти (облъчване с живачна лампа TQ 150/ Quartz).



Фиг.2. СС2-равновесни геометрии на цитозина и изоцитозина

Изчисленията са проведени с СС2 метода и базисни функции aug-cc-pVDZ, включени в програмния пакет Турбомол.

Експериментално и теоретично изследване на структурата на 6-(пропан-2-ил)-3-метил-морфолин-2,5-дион, неговите диастереоизомери, тавтомери и анионни производни

Лалка Даскалова

Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., build. 9, 1113 Sofia, Bulgaria

6-(пропан-2-ил)-3-метил-морфолин-2,5-дионът спада към групата на циклодепсипептидите, за които е известно, че притежават широк спектър от биологична активност. Част от публикуваните в литературата изследвания свързват механизма на биологичното му действие с неговите йонофорни свойства и по-точно с взаимодействието му с метални йони. Способността за свързване на металния йон е важна от гледна точка на взаимодействието на биологично-активното съединение с каталитично-активните центрове на металоензимите. От друга страна биологичната активност на хетероциклените съединения е свързана и с възможността за прототропна тавтомерия. Ето защо ние използвахме DFT пресмятания за изследване на структурата и стабилността на тавтомерите и анионите производни на 6-(пропан-2-ил)-3-метил-морфолин-2,5-дион в газова фаза и разтвор. Всички пресмятания бяха направени, използвайки програмния пакет GAUSSIAN 09 на клъстера MADARA с функционал B3LYP и базисен набор 6-311++G(d,p). Влиянието на полярни разтворители върху стабилността на изследваните структури е изследвана в рамките на PCM модела, използвайки същия базисен набор. Получените резултати намериха и експериментално потвърждение, чрез направените ИЧ спектри в KBr, полярни и неполярни разтворители.

TAUTOMERIC EQUILIBRIUM: WHEN/IF THEORY MEETS EXPERIMENT

Liudmil Antonov

Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, Bulgarian Academy of Sciences

The tautomerism is a special case of equilibrium, which, due to the high rate of proton exchange, is especially difficult to be studied. Even though tautomerism in azo-naphthols was first discovered in 1884 by Zincke and Bindewald, and has been studied by spectroscopic methods since 1934, more than hundred years of research has still left many questions unanswered. A major breakthrough was the development of chemometric methods to obtain the absorption spectra of the individual tautomers, even though these are never present in their pure form, and to estimate the tautomeric constants as function of number of external parameters (temperature, irradiation, solvents, pH, concentration). The availability of these experimental data has given the opportunity to check the quantum-chemical reliability for such equilibria.

Quantum-chemical calculations are a very suitable tool to study the tautomeric compounds, but the results always remain captive on the level of theory and basis set used. This is especially true for the description of systems, where the tautomers co-exist in solution. In order to create a solid base for theoretical investigation of the proton transfer mechanism and the effects of the environment chemists need for a start to have correct description of the stationary keto/enol tautomeric ratio. The main question here is how to predict correctly the position of the tautomeric equilibrium with ΔG value between -1 and 1 kcal/mol at room temperature using “chemically” (1-5 kcal/mol error) precise theoretical methods.

Three different approaches will be considered: a) using very high level calculations; b) massive screening of the existing DFT functionals/basis sets looking for acceptable precision/cost solution; c) creating tautomeric data sets that can lead to development of new, specially designed functionals with “spectroscopic” precision in relatively restricted classes of compounds.

DESIGNING TAUTOMERIC SENSING AND SWITCHING SYSTEMS: SURPRISES OF THE REAL WORLD

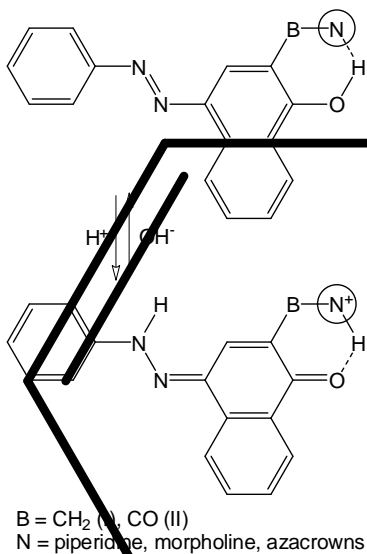
Vera Deneva

*Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, Bulgarian Academy of
Sciences*

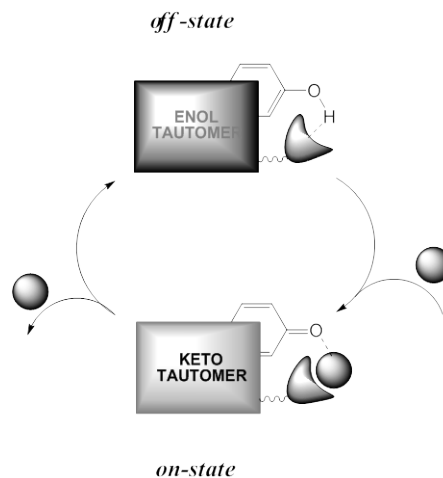
The main requirement in the design of new molecular switches is to provide fast and clean interconversion between structurally different molecular (on- and off-) states. The tautomerism could be a possibility, because change in the tautomeric state can be accomplished by a fast proton transfer reaction between two or more structures, each of them with clear and different molecular properties. The main problem is to provide conditions for controlled shift of the tautomeric equilibrium in a way that the on- and off-states correspond to the individual tautomers.

The conceptual idea of a tautomeric switch/sensing molecule we have developed is presented in the Scheme. In this structure the off-state is achieved through engagement of the tautomeric hydrogen using the hydrogen bonding ability of an antenna, which is connected to the tautomeric unit by a spacer. The engagement of this antenna by external stimuli (like addition of acid or metal ions) causes change in the tautomeric state, switching to the on-state. When the action of the stimuli is terminated the tautomeric equilibrium returns back to the off-state.

Using this concept we have tried by quantum-chemical calculations to predict the switching properties of series of dyes varying the type of the tautomeric block, spacer and the antenna in order then to synthesize only working structures.



considered with care giving always an eye to the experiment.



Here two structures with different spacers are shown (I and II). According to the theoretical calculations both of them are working systems, where the enol form is only existing in the off-state and the on-state is easily achieved by addition of acid and metal ions. The experimental study of I has confirmed the existence of reversible shift of the tautomeric equilibrium and the developed aza-15-crown-5 ligand has shown very high stability constants accompanied by a red shift in the color upon complexation.

Suddenly, the solution properties of II are different. In spite of the quantum-chemical predictions the pure enol form has not been achieved in most of the used solvents. This unexpected behavior is caused by the formation of dimers which stabilize the keto tautomers. The existence of the dimers has been proven by X-ray crystallography. This example shows that the theoretical results must be

**DFT квантовохимични изчисления на халкони с потенциална
антитуморна активност. Възможности на *ab initio* и DFT
пресмятанията за точно предсказване на ИЧ спектри на молекули,
аниони и радикали, съдържащи цианогрупа**

Симеон Стоянов
ИОХЦФ-БАН

Халконите са група съединения, изолирани от растения, които притежават доказана антитуморна, антивирусна, противовъзпалителна, антигъбична и цитотоксична активност. Проведени са DFT пресмятания на геометриите и енергиите на най-стабилните конформери на 31 халкона използвайки програмния пакет GAUSSIAN 09. Цел на изследването е намирането на различни дескриптори, които да са в състояние да предскажат тяхната биологична активност. Такива биха могли да бъдат разликите в енергиите на HOMO и LUMO орбиталите, диполните моменти, данни за геометрията на молекулите, електронни заряди в определена част на молекулите, молекулни и атомни електростатични потенциали.

Мощностите на клъстера бяха използвани за оценка на възможностите за теоретично предсказване предсказване на ИЧ спектри на молекули аниони и радикали, съдържащи цианогрупи. За целта са изчислени специфични скалиращи фактори за нитрилни честоти и интензивности. Съпоставени са данни получени при класически хибридни функционали като B3P86, B3PW91, B3LYP, PBE1PBE, mPW1PW91, някои по-нови: B98, O3LYP, X3LYP, електронно колерирани *ab initio* методи MP2, MP3, CISD.

MODELLING OF STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIPS OF PYRROLE HYDRAZONES AS NEW ANTI-TUBERCULOSIS AGENTS

Iglika Lessigiarska

*Institute of Biophysics and Biomedical Engineering, Bulgarian Academy of Sciences,
Acad. G. Bonchev Str., bl. 105, 1113 Sofia, Bulgaria,*

The search for novel anti-tuberculosis drugs is a very important task due to the large number of people affected by tuberculosis worldwide and the resistance of tuberculosis bacilli to some currently used anti-tuberculosis drugs. Preliminary investigations of our research team have shown that some pyrrole hydrazones possess strong inhibitory activity against the tuberculosis bacilli and thus represent a new perspective for development of anti-tuberculosis agents.

In the current work the anti-tuberculosis activity of a series of 68 pyrrole hydrazones was investigated by quantitative structure-activity relationships (QSAR) analysis and by pharmacophore modelling. Approximately 250 constitutional, topological, physicochemical, and quantum-mechanical descriptors of the chemical structure were calculated. The QSAR models included the number of chlorine, fluorine and nitrogen atoms, molecular flexibility and shape indexes, and magnitudes of charged molecular surfaces areas and hydrophobic volumes.

Pharmacophore analysis was applied in order to outline structural features responsible for the compound interactions with their biological target. A possible pharmacophore consists of five structural features including hydrophobic, hydrogen bond acceptor and metal ligator properties.

The results could be used for rational design of novel compounds as potential candidates for treatment of tuberculosis.

DFT/B3LYP CALCULATIONS AS A USEFUL TOOL IN THE PREDICTION AND THE EXPLANATION OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY

S. Angelova

Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, BAS, Sofia 1113, BULGARIA;

DFT methods give quite accurate results for geometry optimization of closed and open shell molecules. The Becke's three parameter hybrid exchange-correlation (B3LYP) functional is chosen to be used in our study because its good performance in geometry optimization. For description of the free radicals scavenging activity, bond dissociation enthalpy (BDE) is employed. The BDEs for the generation of the respective radicals from the parent compounds are calculated by the formula

$$\text{BDE} = H_{298}(\text{A}\bullet) + E_{\text{T}}(\text{H}\bullet) - H_{298}(\text{AH})$$

where $H_{298}(\text{A}\bullet)$ and $H_{298}(\text{AH})$ are the B3LYP/6-31G(d,p) calculated enthalpies at 298 K for radical species $\text{A}\bullet$ and neutral molecule AH , respectively, and $E_{\text{T}}(\text{H}\bullet)$ is calculated total energy of $\text{H}\bullet$.

The integral equation formalism (IEF) of the polarizable continuum model (PCM) is applied in order to take into account the solvent effect and to predict the BDEs in acetone.

Several interesting classes of phenolic antioxidants (benzo[*kl*]xanthene lignans, dihydrobenzofuran neolignans (**1-4**), hydroxylated biphenylic compounds (**D1-D3**) and their corresponding "monomers" (**M1-M3**) and dihydroxy coumarins and their derivatives) are studied. The BDEs for tocopherol, caffeic acid, ferulic acid and ascorbic acid are also estimated at the same theoretical levels.

It is found that the B3LYP calculated BDEs are in good correlation with the experimentally obtained antioxidant activity of the studied classes of phenolic antioxidants. It can be concluded that the theoretical calculations are useful in characterization of the activity of antioxidants to scavenge free radicals and on this base to be able to improve the selection of new antioxidants.

Експериментално определяне и теоритично предсказване на посоките на вибрационни моменти на преход при нискосиметрични планарни молекули

Марин Рогожеров
ИОХЦФ-БАН

Използването на поларизирана светлина в ИЧ-спектроскопия намира своето основно приложение при отнасяне на вибрационните ивици по симетрични класове и определяне посоката на съответните моменти на преход на ориентирани молекули в анизотропни разтворители.

При наличие на C_{2v} или по-висока симетрия на ориентирани проби, посоките на техните моменти на преход съвпадат с направленията на молекулните оси x , y и z , като тяхното определяне става директно от измерените линейно дихроични спектри. Когато обаче отсъства симетрия в разтворената молекула, посоките на вибрационните моменти на преход вече не са фиксирани в определени направления като положението на дългата ос на молекулата става неопределено. Тези обстоятелства създават принципни трудности при определяне средната ориентация на разтворените молекули, както и посоките на техните моменти на преход. Поради тази причина е необходима допълнителна информация за да се установи положението на дългата молекулна ос на изследваната проба. За тази цел беше разработен нов аналитичен подход, чрез който получените резултати от експериментално определените посоки на вибрационните моменти на преход се сравняват с тези, предсказани от квантово химичните изчисления. Разработеният подход беше тестван към нискосиметрични планарни молекули на 2-кумаранон, ориентирани в нематичен разтворител.

Application of NMR spectroscopy and computational methods for studying chemical exchange

Nikolay G. Vassilev

Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bontchev str. Bl. 9, 1113, Sofia, Bulgaria
(niki@orgchm.bas.bg)

Many processes in organic and bioorganic chemistry are slow with respect to the NMR time scale. Recent developments in the methodology of lineshape analysis of NMR spectra subjected to chemical exchange allow us to extract precise value of rate constants and corresponding activation parameters¹⁻⁴. The application of NMR spectroscopy and computational methods for studying molecular rearrangements and dynamic stereochemistry of biologically or catalytically relevant compounds is presented. The NMR study of dynamic stereochemical problems⁵⁻⁶, reaction mechanism and reaction kinetic⁷ is also discussed. The experimental observations were supported by computational methods at different levels of theory.

References

1. V. S. Dimitrov, N. G. Vassilev, *Magn. Res. Chem.*, **33**, 739(1995).
2. P. S. Denkova, V. S. Dimitrov, *Magn. Res. Chem.*, **37**, 637(1999).
3. N. G. Vassilev and V. S. Dimitrov, *Magn. Res. Chem.*, **39**, 607(2001).
4. N. G. Vassilev, *Journal of Bulgarian Academy of Sciences*, (2010) - in press.
5. N. G. Vassilev, I. Ivanov, W. Kantlehner - in preparation.
6. N. G. Vassilev, P. Y. Petrov, M. Stoyanova - in preparation.
7. P. Y. Petrov, N. G. Vassilev, S. E. Angelova, B. L. Shivachev, and G. P. Petrov, *Letters in Organic Chemistry*, **6**(2), 180-185(2009).

Конформации и конфигурации на заместени пиролидини

Павлета Цветкова

ИОХЦФ-БАН, София, България

Вътрешно-молекулната конформационна подвижност значително затруднява определянето на геометрията в петчленни пръстени, макар структурната задача значително да се опростява при наличие на обемисти заместители. Експериментално в ЯМР спектрите на конформационно подвижни системи се измерват усреднени скаларни спинови константи, които съответстват на приноса на спиновите константи на отделните конформери и тяхната населеност.

Изследвани са предпочетените конформации за серия от диастереоизомерни тетразаместени пиролидинови производни посредством ЯМР спектрални техники. С използване на молекулна механика е направен конформационен анализ и чрез подходяща параметризация на уравнения от типа на *Karplus* за конформерите с най-ниска енергия/най-висока населеност са изчислени теоретични скаларни константи. Конформерите, които показват най-добра съгласуваност на експерименталните с теоретичните константи са използвани в изчисления за разпознаване конфигурацията на изследваните пиролидини чрез остатъчни диполни константи.

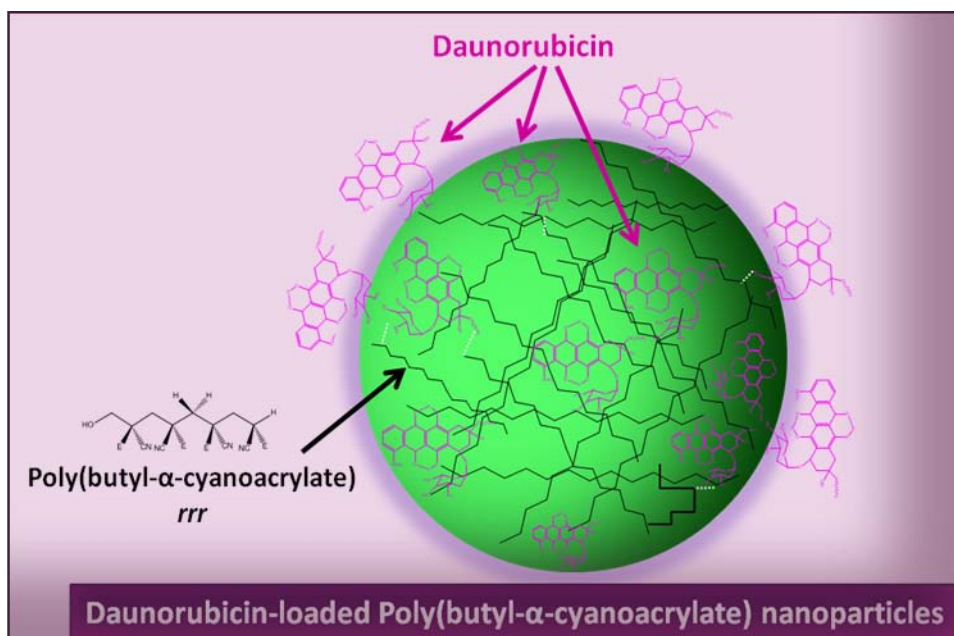
Въвеждането на малки молекули в ориентирана среда от полимерен гел или течен кристал води до ориентирането им в ЯМР кюветата, което позволява измерване на някои анизотропни ЯМР параметри, от които най-често използвани са т.нар. остатъчни диполни константи (ОДК). Те могат да се използват като ограничение за ъгъла между главната ос на изследваното съединение и външното магнитно поле. Прецизно измерване на набор от ОДК позволява определяне на тензора на ориентиране на изследваното съединение чрез използване на различни алгоритми в програмите PALES и/или MSpin и в редица случаи еднозначно извеждане или потвърждаване на конфигурацията.

Tacticity of poly(butyl- α -cyanoacrylate) chains in nanoparticles: NMR spectroscopy and DFT calculations

N. Markova

Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

NMR spectroscopy and quantum chemical calculations were applied for structural characterization and determination of the preferred stereochemical sequence distribution of the monomer units in the homopolymer chains of poly(butyl- α -cyanoacrylate) nanoparticles. The stereochemical sequence distribution of the monomer units was defined by analysis of their high-resolution 1D ^1H and ^{13}C NMR and 2D J-resolved, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC and $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC NMR spectra. The results were verified by employment of B3LYP/6-31G(d) calculations and are consistent with the preferred tendency of polymer chains of PBCN to adopt syndiotactic placements. The proton and carbon chemical shielding were calculated at BPW91/6-31+G(d) level using the GIAO approach and B3LYP/6-31G(d) optimized geometry.



**Локална структура на Mn^{4+} и Fe^{3+} йони като спин-сонди в слоест $LiAlO_2$:
експериментален анализ и моделиране на параметъра на разцепване в нулево
магнитно поле**

**Радостина Стоянова
ИОНХ-БАН**

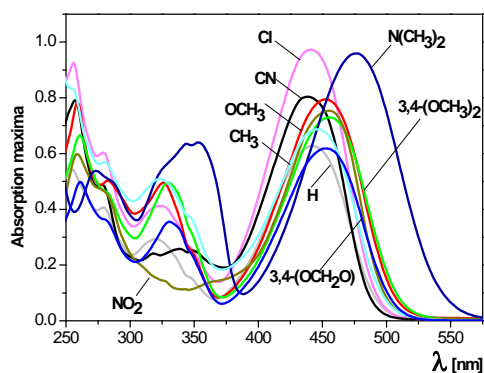
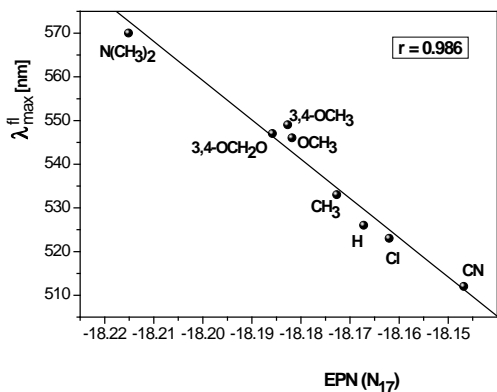
Свързването на макроскопските електрохимични свойства на оксидите с локалната структура на изграждащите ги йони представлява изследователска тема със значителен принос при разработването на нови електродни материали за литиево-йонни батерии. Настоящата лекция е посветена на изучаване на локалната структура на два вида преходнометални йона Mn^{4+} и Fe^{3+} стабилизирани в слоест $LiAlO_2$ чрез моделиране на параметъра на разцепване в нулево магнитно поле (*ZFS*). Точното определяне на експерименталните стойности на *ZFS* е постигнато при използване на електронен парамагнитен резонанс при високи честоти и силни магнитни полета. Сравнени са възможностите на метода на Neuman, теорията на функционала на плътността и мултиконфигурационен модел за пресмятане на *ZFS*. Съответствието между експериментално определените и пресметнати стойности на *ZFS* се използва като критерий за сравняване възможностите на трите изчислителни метода. В рамките на изведените магнитно-структурно корелации е определена локалната структура на Mn^{4+} и Fe^{3+} йоните. DFT и мултиконфигурационните пресмятания позволяват да се оцени още влиянието на най-близките съседни (O^{2-} , Al^{3+} и Li^+) върху локалната структура на преходнометалните йоните.

Експериментално и теоретично изследване на спектралните свойства на заместени арил хидразони на N-хексил-1,8-нафталимиди.

Диана Чешмеджиева

Софийски Университет, Химически факултет, 1164 София

Изследвани са абсорбционните и флуоресцентните спектри в ацетонитрил на серия заместени арил хидразони на N-хексил-1,8-нафталимиди с потенциално приложение за хистохимично локализиране на ензимна активност. Оценено е влиянието на заместителите върху спектралните характеристики на съединенията. Енергиите на абсорбционните и флуоресцентните преходи са изчислени чрез приложение на РСМ TDDFT подхода. Установено е, че МО6 и РВЕ0 функционалите в комбинация с 6-31+G(d) атомен базис са подходящи модели за описание на свойствата на възбудените състояния на изследваните флуорофори. Промените в спектралните характеристики (абсорбционни и флуоресцентни) на изследваните съединения са характеризирани чрез експериментални и теоретични индекси на реактивоспособност. По този начин е оценена предсказващата способност на тези индекси и тяхното приложение за молекулен дизайн на нови аналози с желани флуоресцентни свойства. Установена е отлична зависимост между експерименталната флуоресценция и σ_p^+ константи на заместителите, които от своя страна корелират отлично с теоретично изчислените атомни електростатични потенциали (EPN). Така с помощта на тази величина могат да се предсказват флуоресцентните свойства на заместени хидразони, включително и полизаместени, за които не съществуват дефинирани Хаметови константи.



Групиране без компресия на стъпала върху вицинални повърхности (V1-тип) – моделна йерархия, числени резултати и примери от експерименти

Веселин Тончев

Институт по физикохимия, БАН

Представени са три модела с нарастваща сложност на движение на стъпала върху вицинална повърхност, отразяващи конкурентни взаимодействия между стъпалата – отблъскване и привличане. В уравненията за движение на стъпалата тази конкурентност на взаимодействията е отразена посредством включване на идентични по форма членове при запазена възможност за независимо вариране стойностите на параметрите в тях. И в трите модела е наблюдавано групиране от V1-тип – разстоянието между стъпалата в групата остава непроменено с нарастване на броя им. Направен е кратък преглед на експериментални системи, в които е наблюдаван същият тип групиране, включително и при израстване на епитаксиален графен.

Представени са числени резултати от детайлни изследвания, които показват, че трите модела могат да бъдат различени на базата на степента във времевия скейлинг на броя стъпала – една характерна за всеки модел стойност, модифицирана от степента в закона, описващ привличането между стъпалата, но независима от тази в закона на отблъскването. В заключение са приведени резултати от изследванията на хибридни модели, конструирани на базата на горните, посредством размяна на членове от уравненията. Тези резултати показват недвусмислено, че именно идентични членове в уравненията за движения на стъпалата водят до V1-тип групиране.

**ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА МЛАДИ И ОПИТНИ ПЕРСПЕКТИВНИ
УЧЕНИ
ПРОГРАМИ на фондация "Александър фон Хумболт" -
Германия**

**25 000 учени от повече от 130 страни са стипендианти на
Фондацията
от тях 47 са лауреати на Нобелова награда
2000 изследователи годишно се финансират от Фондацията**

Програмите стимулират академичното сътрудничество между германски учени и перспективни изследователи от други страни. Ориентирани са към различни групи, като **основната група са учени, защитили степента "Доктор"**, които желаят да извършват научни изследвания в Германия. Дават се краткосрочни и дългосрочни стипендии, ориентирани към **всички области на науката**.

Хумболтовите стипендии за постдокторанти се присъждат на учени, които са получили научната степен "Доктор" през последните 4 години. Продължителността е от 6 до 24 месеца, месечната стипендия е 2250 € и се дава допълнително финансиране за изследователски разходи (500 - 800 €/месец), немскоезиково обучение, пътни, семейни помощи и др.

Хумболтовите стипендии за опитни изследователи, защитили докторската си степен през последните 12 години, са за период от 6 до 18 месеца, за тях финансовата подкрепа е 2450 €/мес. плюс изброените по-горе допълнителни помощи.

От кандидатите се изисква добро знание на немски или английски език. За програмите може да се кандидатства директно и по всяко време. Годишно Фондацията дава около 600 изследователски стипендии, като **няма квоти по страни и научни области**.

Хумболтови награди: "*София Ковалевска*" - за млади изявени учени до 6 год. след получаване на степента "Доктор" (1,65 млн. € за 5 год.); "*Фридрих Вилхелм Бесел*" за опитни и изявени учени до 18 г. след

получаване на степента "Доктор" (45 000 €); *Хумболтова награда за изследване* за международно признати учени (60 000 €); *Гост-професура* за изтъкнати учени за период от 5 години (3,5 - 5 млн. €).

Подробна информация за всички програми и награди може да се получи от сайта на Фондацията www.humboldt-foundation.de. **За контакт в**

България: проф. дн Илза Пъжева, БАН; тел. 02/979-3605,

pajeva@biomed.bas.bg

COST Action CM1002

ACTION PROFILE

Domain: Chemistry and Molecular Sciences and Technologies

Action no. and title: **Action CM1002: COnvergent *D*istributed
Environment for Computational
Spectroscopy (CODECS)**

Chair: Prof. Vincenzo BARONE

START date: 22/11/2010

END date: 21/11/2014

Number of COST country entities (institutes, etc.) currently participating: 34

Number of MC Members: 40

The aim of the Action is to establish a European network dedicated to the development of open-access computational tools for the study of spectroscopic properties of non-periodic systems, ranging from small semi-rigid molecules in the gas phase to large flexible systems in condensed phases

CODECS is an interdisciplinary COST Action which aims at creating a network dedicated to computational spectroscopy, i.e. to the extraction of structural and dynamical features of molecular and supramolecular systems by *in silico* analysis of spectroscopic observables. The Action is organised in four Working Groups whose activities will cooperate to develop a modular, integrated computational tool for resonance, vibrational, and optical spectroscopies based on multiscale computational approaches in space and time, at quantum, semi-classical and classical levels of description of structural/dynamic molecular phenomena.

Keywords: Optical and resonance spectroscopy, time resolved techniques, quantum chemistry, stochastic modelling, multiscale approaches.

The COST Action CODECS aims at increasing scientific and technological interchange /interconnection within the community of European researchers that develop and employ complementary simulation and modelling tools for predicting and interpreting spectroscopic observables.

In silico modelling is playing an ever increasing role as a tool for studies of fundamental technological and social interest; in particular, the experimental characterization of new systems relies more and more on computational approaches, e.g. for the evaluation and rationalization of structural, energetic, electronic and dynamical features. In comparison to traditional experimental techniques, computational studies are faster, cheaper and “pollution free”: as a result, *in silico* screening of new compounds and materials is having a major impact on drug design, materials science, nanotechnology, and many other research fields. However, it is also quite clear that in order to apply theoretical modelling to a broader range of real life problems, further extensions are required, aimed at fully integrated, general and automated tools. Of particular importance is the development of user-friendly software packages which make computational studies easily accessible also to non-specialists. Moreover, the usefulness of theoretical/computational approaches is directly related to their ability to describe systems/processes of size and complexity comparable to those accessible by experimental techniques, while still providing results as close as possible to “spectroscopic accuracy”. In most cases, the space- and time-scales of interest span such a wide range that the availability of true multiscale approaches becomes crucial.

Working Group 1: Development of multiscale approaches for computational spectroscopy: *ab initio* multigrid methods based on Density Functional Theory, mixed quantum mechanics/molecular mechanics, within both time-independent (Eigenvalue based) and time-dependent (classic or *ab initio* molecular dynamics) frameworks for small/medium molecular systems, as well as for well localized spectroscopic phenomena, also including the description of complex environments (solution/soft materials).

Working Group 2: Development of coarse-grained simulation methods based on molecular dynamics, stochastic modelling, and macroscopic (continuum) approaches for large and supra-molecular systems in solution/soft materials.

Working Group 3: Implementation of open source modelling softwares and codes, and construction of interfaces capable of transforming the input and output formats of all streamlined codes; determination of a general protocol for the combination of Linux-based clusters and graphics engines.

Working Group 4: Creation of a web portal, featuring a software repository, access to expert system, and controlled sharing of local computational resources. The portal will be enriched with thematic forums and it will provide consulting facilities giving the possibility to submit queries, redirected to the most suitable experts involved in the Action.

Hot News!!!

COST Action: CM1002

Meeting title: "Holistic Computational Spectroscopy: innovative concepts, modern tools, strategic vision and challenges" -CODECS Workshop

Reference : ECOST-MEETING-CM1002-160811-010488

Meeting dates: from 16-11-2011 to 18-11-2011

Location: Scuola Normale Superiore, Pisa, Italy

Local organiser:

Scuola Normale Superiore represented by Prof. Vincenzo Barone

codecs@sns.it

1. High resolution spectroscopies, isolated systems, basic studies on intermolecular interactions, Experimental part: Prof. Maurizio Becucci, LENS Laboratory, Florence
2. Photosystem/Photosynthesis, Experimental part: Prof. Giuseppe Zucchelli, University of Milan (Johannes Neugebauer agreed to add theoretical contribution)
3. Optical molecular materials (molecular electronics/photonics, information storage, sensors and probes) Experimental part. Prof. A. Vlcek, Queen Mary University of London (Codecs DC Rapporteur)
4. There will be also Early Researchers session with experimental contribution on nano-Medicine/diagnostic.