

**Анотации на материалите по чл. 76 (1) от Правилника за РАС на ПУ, включително
самооценка на приносите**

от доц. д-р Пламен Николов Пенчев,
кат. „Аналитична химия и компютърна химия“, Химически факултет,
при ПУ “Паисий Хилендарски”, гр. Пловдив

Представените за конкурса разработки - научно-изследователски и научно-приложни могат да се групират в следните научни области: (1) компютърна интерпретация на молекулни спектри, (2) разкриване на структурата на природни съединения, (3) отнасяне на спектри на органични съединения, (4) прилагане на вибрационната спиктроскопия за изследване на физични процеси, (5) прилагане на вибрационната спектроскопия за анализ на продуктите при синтез на органични съединения и техните комплексни съединения, и (6) други изследвания.

1. Компютърна интерпретация на молекулни спектри. Тези изследвания са публикувани в 16 на брой статии с номера 1, 2, 4 - 10, 12, 14, 20, 25, 27 - 29. Статии № 1, 2, 5, 6, 8 са използвани в дисертация „Прилагане на хемометрични методи за идентификация на органични съединения на основата на техните инфрачервени спектри“, Пловдив, 1998 г., за получаване на научна и образователна степен „Доктор“. В приложения „Автореферат“ (в документите за научните трудове) са дадени основните приноси в дисертацията, които са следните:

- Формулирани са най-важните евристики, които ръководят човека-експерт при интерпретация на ИЧ спектри на химични съединения. Създадена е експертна система за интерпретация на ИЧ спектри на органични съединения, която е основно тествана със 164 ИЧ спектъра – публикация № 1.

- Програмирани и изследвани са седем метода за търсене в библиотеки от ИЧ спектри - три от тях са за търсене по ивици и четири - за търсене по спектрална крива (публикации 2 и 6). Предложен е нов метод за търсене по скаларно произведение на пикови таблици. Методите са тествани за идентификация на неизвестно органично съединение по неговия ИЧ спектър, както и за компонентите на смеси от органични съединения.

- Приложен е метод за анализ на структурите на хит-списък, получен при търсене на спектъра на органично съединение в библиотека от ИЧ спектри – публикация № 5. Методът, използващ концепцията за максимална обща подструктура, представлява разширение на метода на k^{te} най-близки съседа и този на потенциалите. За разлика от тях, получаваните при този метод подструктури не са предварително дефинирани от изследователя, а са резултат на естествен анализ на общите структурни елементи в съединенията от хит-списъка.

- Приложена е парадигмата за изкуствените невронни мрежи за интерпретацията на спектрална информация – публикация № 8. Проведените изследвания по създаване на бинерни класификатори на ИЧ спектри могат да се обобщят по следния начин: (1) Прилагането на отношението на Фишер при избор на спектрални признаци с отчитане на неговия знак спомага за избягване на част от лъжливите спектро-структурни корелации, които са неизбежни при

директно използване на всички признаци, които могат да се изчислят от ИЧ спектър. (2) Ограничаването на автоматичния избор на спектралните признаци в характеристикните интервали, незначително разширени от двата края, води до избягване на тази част от лъжливите спектро-структурни корелации, която се дължи на положителната корелация между определени подструктури в обучаващата извадка. (3) Предложените спектрални признаци показват по-добра класифицираща способност от спектралните признаци, отчитащи интензитета на ивиците в предварително дефинирани интервали. (4) Моделът на изкуствените невронни мрежи показва по-добри класификационни резултати от метода на линейния дискриминантен анализ.

- Разработен и изследван е метод за качествен анализ на бинерни смеси по техните ИЧ спектри – публикация № 6. Методът може да се използва също за идентификация на единично съединение по неговият ИЧ спектър.

Статии № 2, 4 - 10, 12, 14 - 16, 25, 27 - 29, 32, 34 - 37 са включени в дисертация „Компютърна интерпретация на молекулни спектри с цел разкриване на структурата на органични съединения“, Пловдив, 2016 г., за получаване на научната степен „Доктор на науките“, която е в процедура на защита. Част от методите за търсене в библиотеки от ИЧ спектри са адаптирани за, и тествани при, търсене на Раман и ATR спектри (публикация № 34) на органични съединения. Новите изследвания по компютърна интерпретация са:

- Класификация на мас-спектри по подструктури с изкуствени невронни мрежи (статия № 27) и непубликувани резултати за класификация с метода на най-близките съседи. Предложена е методика за използване на получените при интерпретацията резултати в програма за структурна генерация - публикация № 4.

- Изследван е стандартен метод за анализ на смеси, чрез изваждане на ИЧ спектри и са предложени четири евристики, които подобряват идентификацията на компонентите на смеси – статия № 12.

- Концепцията за максимална обща подструктура за анализ на структурите на хит-списък е оптимизирана по няколко параметъра и тествана системно, както и е предложен нов ранг за сортиране на подструктурите – статии № 7, 9, 10 и 32.

- Разработен е метод за интерпретационно търсене в библиотеки от напълно отнесени ¹³C-ЯМР спектри. Предложено е кодиране на ароматност и тавтомерност на връзките, както и схема за отнасяне на сигналите в получените подструктури – публикация № 14. Методът е тестван за интерпретация на спектрите на природни съединения – публикация № 35.

- Предложен е метод за едновременно търсене в библиотека от усреднени ИЧ и Раман спектри – публикация № 37, както и е изследвана връзката между спектралното подобие и структурното подобие за ИЧ и Раман спектри.

Като „страничен“ резултат от работата по двете дисертация са създадени спектрални библиотеки от 966 ИЧ, 330 Раман и 1086 УВ-Вид спектри, както и две библиотеки от 38 225 и 1000 напълно отнесени ¹³C-ЯМР спектри, както и няколко спектрални библиотеки със спектри, измерени в други лаборатории, което може да се счита за научно-приложен принос. Създадените две програмни системи, които работят в среда на Windows и спектралните библиотеки са със свободен достъп и се използват за обучение на студенти бакалаври по

дисциплините «Инструментални методи за анализ» и «Химиметрия» и магистри от специалността „Спектрохимичен анализ“ в Химическия факултет. Компютърните програми и част от спектралните библиотеки са описани в публикации № 25, 28, 29, 33 и 36.

Извън двете дисертации са изследванията с използване на разработените методи в тях методи, които са публикувани в статия № 13 и 20. В първата статия е използвана програма за анализ на главните компоненти, която е създадена за класификация на резултатите от интерпретационното търсене (гореспоменатата публикация № 14) и са изследвани биологични обекти. В статия № 20 се прилага интерпретационното търсене за разкриване на структурата на природни съединения като е приложена нова мярка (ранг) за сортиране на получените подструктури по тяхната надеждност.

2. Разкриване на структурата на природни съединения. Тези изследвания са публикувани в статии с номера 15, 16, 19 и 23. Приносът на кандидатът е само в интерпретацията на спектрите и разкриване на структурата – съединенията са изолирани от доц. Бозов от Биологическия факултет. В статия № 19 е идентифицирано изолираното съединение по ЯМР спектъра като *неоаюгапирин*, който е докладван по-рано от колеги от Химическия факултет. Спектралните данни поставиха въпроса за истинската структура на съединението, която беше коригирана от нас в статия № 15. В тази статия са докладвани общо четири природни съединения, две от които нови по структура, а на три от тях са направени пълни отнасяния на сигналите в ^1H - и ^{13}C -ЯМР спектрите. В статия № 16 е докладвано за идентификация на изолираното известно съединение *скутекипирин*, за което е направено пълно отнасяне на сигналите в ^1H - и ^{13}C -ЯМР спектрите. В статия № 23 са докладвани три нови природни съединения, както и са отнесени техните сигнали в ^1H - и ^{13}C -ЯМР спектрите и тези на друго известно, но идентифицирано от нас съединение. Освен решените аналитични задачи по разкриване на структурата на природните съединения като принос в аналитичната химия се счита и отнасянето на ЯМР спектрите, които са необходими за бъдещо разкриване на структурата на подобни по структура съединения.

3. Отнасяне на спектри на органични съединения. Тези изследвания са публикувани в статии с номера 3, 17, 39. В статия № 3 с помощта на квантово-химични изследвания са отнесени ивиците в ИЧ и Раман спектрите на 1,4-динитробензен и негови ^{15}N производни и е доказано далечното вибрационно взаимодействие между трептенията в двете нитрогрупи. Синтезите на двата ^{15}N изотопомери са извършени от кандидата. В статия № 17 е направено от кандидата пълно отнасяне на сигналите в ^1H - и ^{13}C -ЯМР спектрите на 3-фенилметилена-1H,3H-нафто-[1,8-c,d]-пиран-1-он, което съединение е синтезирано от проф. Стоянов и доц. Маринов. В статия № 39 е направено от кандидата отнасяне на някои от ивиците в ИЧ и Раман спектрите на съединение, синтезирано от доц. Жан Петров. Всички измервания на вибрационните спектри в статиите, без Раман спектрите в статия № 3, са направени от кандидата в настоящия конкурс.

4. Прилагане на вибрационната спектроскопия за изследване на физични процеси. Тези изследвания са публикувани в статии с номера 18, 26 и 38. Измерени са от кандидата десетки ИЧ (ATR и спектри на поглъщане) и Раман спектри на нанасяния с лазерна установка (тънки

слоеве). Анализът на вибрационните спектри позволи да се отхвърлят десетки несполучливи експерименти на нанасяния, като се потвърди разлагане на органичния материал. При две от съединенията, синтезирани от доц. Румяна Бакалска и д-р Мина Тодорова се наблюдава нанасяне на нанослоевете от неразложено органично съединение, които слоеве позволяват изследването на нелинейно-оптични свойства и създаване на приложения в електрониката. Приносът на кандидата е само в анализа на десетките вибрационни спектри – сравнението им със спектри на оригиналните вещества, количествени изчисления, свързани с дебелината на слоевете и откриване с методите на хемометриката на броя компоненти при разлагането. В резултат на тези изследвания е защитена дисертация за получаване на научна и образователна степен „Доктор“ от Сотир Сотиров с ръководител кандидата на настоящия конкурс.

5. Прилагане на вибрационната спектроскопия за анализ на продуктите при синтез на органични съединения и техните комплексни съединения. Тези изследвания са публикувани в дванадесет статии, с номера 21, 22, 24, 31, 40 - 47. От кандидата в настоящия конкурс са измерени десетки ИЧ (ATR и спектри на поглъщане) и Раман спектри на органични съединения, които са продукти от химични синтези на органичните лиганди и съответните комплексни съединения, както и на някои от реагентите. С помощта на вибрационните спектри е потвърдена структурата на синтезираните съединения, а в част от случаите и типа на комплексобразуване между металния катион и органичния лиганд. Съединенията са синтезирани от доц. Маринова и доц. Маринов и техни сътрудници, а приносът на кандидата е в анализа на десетките вибрационни спектри, отнасяне на част от вибрационните ивици и потвърждаване на структурата на съединенията. В статите, в които са дадени ЯМР спектри, е извършен от кандидата и анализ на съответните ЯМР спектри. Извършени са и квантово-химични изчисления на структурите и спектрите, част от които са направени от кандидата.

6. Други изследвания. В статия № 11 с помощта на квантово-химични изчисления се предсказват стойностите на електронното сродство (electron affinity) на петте ДНК и РНК бази. Противоречивите експериментални стойности, дадени в литературата, наложиха това изследване. Освен нуждата от прецизни стойности, с които да се оценят измененията на ДНК и РНК в следствие на електромагнитното облъчване в природата, стойностите на електронното сродство са важна аналитична характеристика при мас-спектрометрията на отрицателни йони. В статия № 30 са предложени няколко нови структурни дескриптора за предсказване на температурата на кипене на алифатни алкохоли от тяхната структура. Тази температура е важна аналитична характеристика при газовата хроматографията или физичното разделяне на органични течности. Приносът на кандидата се заключава в провеждане на квантово-химичните изчисления, структурното кодиране на алкохолите и предлагането на един нов структурен дескриптор, свързан с разстоянието между водородния атом на алкохолната група и най-близките водородни атоми от страничната верига.

дата 21.6. 2016 г.
гр. Пловдив

Съставил:
/Пламен Пенчев/