

АВТОРСКА СПРАВКА

за научните и научно-приложни приноси на трудовете на гл. ас. д-р инж. Денчо Иванов Михов, Катедра “Химия”, Факултет природни науки, Бургаски държавен университет “Проф. д-р Асен Златаров”, предоставени за участие в конкурс за заемане на академична длъжност “доцент” в област на висшето образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност “Неорганична химия”, обявен от БДУ “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас в Държавен вестник, бр. 89 от 24.10.2025 г.

Цялостната научна продукция на гл. ас. д-р Денчо Михов е в съответствие с област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Неорганична химия“.

Приложени са документи за научно-преподавателската работа на кандидата в Университета: научно-преподавателски стаж – 12 години (**асистент, старши асистент, главен асистент**); автор и съавтор на 4 учебни помагала (3 самостоятелни и 1 в съавторство); участие в разработването и обновяването на 2 учебни програми (в съавторство); 4 защитили дипломанти; участие в 4 вътрешноуниверситетски проекти към Научноизследователския институт на БДУ „Проф. д-р Асен Златаров“ (на единия от проектите е **ръководител**); участие в 10 международни и национални научни конференции; **общ брой научни публикации – 18** (от които: 11 в Scopus и Web of Science) плюс 3 монографии (съответно по т.т. В3, Г5 и Г6, Приложение 1 от ППЗРАСРБ); индекс на Хирш, ***h-index*=7**.

Броят на научните публикации, публикувани в издания с импакт фактор (Web of Science) и импакт ранг (Scopus), декларирани по настоящия конкурс за “доцент” са 9 (2 от тях са в квантил Q1; 5 в квантил Q2 и по 1 в квантили Q3 и Q4). Част от публикациите не са използвани в конкурси, а 3 са използвани за присъждане на ОНС „доктор“.

Основните научноизследователски интереси на кандидата са свързани с експериментално и теоретично изследване и охарактеризиране на селенсъдържащи съединения. Изведените по-долу анотация и основни научни приноси са свързани основно с научните трудове, представени за участие в конкурса, като е направен опит да бъдат структурирани в научно-тематичните направления, които обхващат.

АНОТАЦИЯ И ОСНОВНИ НАУЧНИ ПРИНОСИ

Декларираните за участие в конкурса публикации могат да бъдат структурирани в следните тематични направления:

1. Експериментално изучаване изотерми на разтворимост на тройни водно-солеви системи от типа: $M_2SeO_4 - MeSeO_4 - H_2O$ (където $M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$, и $Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$).
2. Експериментално определяне активността на водата при различни концентрации на компонентите в бинерните разтвори на селенати, и изчисляване осмотичните коефициенти и коефициентите на активност.
3. Термодинамично моделиране равновесието в тройни водно-солеви селенатни системи.
4. Охарактеризиране на получените двойни селенатни соли.
 - експериментално определяне на основни параметри на двойните селенати чрез инфрачервена спектроскопия и термичен анализ;
 - експериментално и моделно определяне на някои термодинамични характеристики на двойните селенати: изобарни моларни топлинни капацитети, ентропия, енталпия, енергия на Гибс;
 - определяне техните осмотични коефициенти и коефициенти на активност в разтвори;
 - определяне структурата на синтезираните двойни селенати чрез квантовохимично моделиране;
 - определяне молекулните структури и геометричните параметри на синтезираните съединения чрез Теорията на функционала на плътността;
 - анализиране на нормалните вибрации с използването на Теорията на функционала на плътността, с последващо определяне характеристичните ивици на поглъщане на съединенията и сравняване с наличните данни от литературата.
5. Вероятностна оценка на възможностите за приложение на синтезираните двойни соли на селеновата киселина.
 - в селското стопанство като инсектициди;
 - в медицината и фармакотерапията.

1. Експериментално изучаване изотерми на разтворимост на тройни водно-солеви системи.

Идеята на този тип изследване е: термодинамично охарактеризиране на фазовите равновесия в системи на метални селенати с оглед получаване на нови соли. Обект на изследване са системи от типа: $M_2SeO_4 - MeSeO_4 - H_2O$ (където $M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$, и $Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), т.е. комбинация на алкални селенати и селенати на двувалентни метали – предимно от първия ред на преходните метали. Да бъдат получени нови експериментални данни, описващи водните разтвори на селенати; да бъдат изведени количествени закономерности, описващи пълно състоянието на тези системи с възможности за прогнозиране и теоретични разчети на техните диаграми на разтворимост. От експерименталните данни за коефициентите на активност на бинерните разтвори да се направи количествено описание на трикомпонентните системи, включващо както тройните термодинамични параметри (осмотични коефициенти, коефициенти на активност, активност на вода, химичен потенциал, енергия на Гибс и др.), така и теоретичен разчет на изотермите на разтворимост на трикомпонентните системи, комбинации от съответните бинерни.

За целта са изследвани в изотермични условия ($T = 25^\circ C$) изотермите на разтворимост на трикомпонентните водно-солеви селенатни системи чрез метода на Хлопин за изотермично снемане на пресищането. Получените резултати за системите са представени графично по метода на Розебом. В случаите на образуване на двойни соли се определя техния състав чрез физикохимичен анализ по метода на Шрайнемакерс и чрез дериватографски анализ, като първоначално съмнението дали изкристализират нови съединения или механична смес от първоначалните, се уточнява чрез рентгенофазов анализ.

Експериментално са изучени в целия концентрационен интервал системите $Na_2SeO_4 - CdSeO_4 - H_2O$, $Na_2SeO_4 - MnSeO_4 - H_2O$ [публикация 7]¹, $Na_2SeO_4 - CuSeO_4 - H_2O$, $Na_2SeO_4 - ZnSeO_4 - H_2O$ [публикация 8]². Доказани са получените нови двойни соли в съответните системи, като са определени равновесните полета на кристализация.

¹ Oykova, T., D. Mihov, Study on the Phase equilibrium in the Systems Sodium Selenate – Cadmium Selenate – Water and Sodium Selenate – Manganese Selenate – Water at 25 °C, *Crystal Research and Technology*, 1992, 27(5), 697–701, ISSN: 0232-1300, DOI: 10.1002/crat.2170270522.

² Oykova, T., D. Mihov, P. Pavlova, Phase Interaction in the Systems Sodium Selenate – Copper Selenate – Water and Sodium Selenate – Zinc Selenate – Water at 25 °C, *Crystal Research and Technology*, 1991, 26(8), 1071–1075, ISSN: 0232-1300, DOI: 10.1002/crat.2170260820.

2. Експериментално определяне активността на водата при различни концентрации на компонентите в бинерните разтвори на селенати, и изчисляване осмотичните коефициенти и коефициентите на активност.

Активността на водата за бинерни водно-солеви системи на алкални [публикация 3]³ и двувалентни селенати [публикация 4]⁴ е определена по изопиестичния метод. От експерименталните данни за коефициентите на активност на бинерните разтвори е направен опит и за количествено описание на трикомпонентните системи, включващо както тройните термодинамични параметри (осмотични коефициенти, коефициенти на активност, активност на вода, химичен потенциал, енергия на Гибс и др.), така и теоретичен разчет на изотермите на разтворимост на тройните системи, комбинации от съответните бинерни [публикация 5]⁵. За тройните система от прост евтоничен тип $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [публикация 4] и $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C [публикация 5] е получено много добро съвпадение между експерименталните данни и теоретично изчислените чрез моделиране на база коефициентите на активност на бинерните разтвори на изходните соли.

3. Термодинамично моделиране равновесието в тройни водно-солеви селенатни системи.

Термодинамичните модели, предвиждащи поведението на разтворите и равновесието твърдо-течно-газ с голяма точност, близка до експерименталната, намират все по-широко приложение в изследователската дейност. Те могат да симулират комплексните изменения, протичащи в природата и също така точно да дублират условията на протичане на тези процеси. Провеждането на конкретно лабораторно изследване като правило е труден и скъп процес. Ето защо, подобни модели биха могли да бъдат мощно предвиждащо и интерпретиращо средство при изучаването на геохимията на природните води и минералните депозити, при решаването на екологични проблеми и при оптимизирането на индустриални процеси. Разработването на точни и надеждни модели за

³ Ojkova, T., C. Christov, D. Mihov, Thermodynamic study on aqueous solutions of $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ and K_2SeO_4 at 298.15 K, *Monatshefte für Chemie*, 1999, 130(9), 1061–1065, ISSN: 0026-9247, DOI: 10.1007/PL00010283.

⁴ Ojkova, T., C. Christov, D. Mihov, Investigation of the aqueous lithium and nickel selenate system, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1998, 203(1–2), 87–93, ISSN: 09429352, DOI: 10.1524/zpch.1998.203.part_1_2.087.

⁵ Christov, C., T. Ojkova, D. Mihov Thermodynamic study of $(m_1\text{Na}_2\text{SeO}_4 + m_2\text{NiSeO}_4)(\text{aq})$ where m denotes molality at the temperature 298.15 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1998, 30(1), 73–79, ISSN: 0021-9614, DOI: 10.1006/jcht.1997.0274.

природни системи, отчитайки тяхната комплексност и динамика, е труден и предизвикателен процес, изискващ сериозни познания в много области на природознанието (химия, физика, физикохимия, химично равновесие, и термодинамика), компютърните науки, и значителен опит.

Подходът на специфично взаимодействие за описване свойствата на електролитни разтвори, въведен от Кенет Питцер, е едно изключително научно откритие във физикохимията, което значително ускорява конструирането на точни термодинамични модели. Малкият брой моделни параметри, отчитащи йонните взаимодействия дори и във висококонцентрирани многокомпонентни разтвори и сравнително несложните фундаментални уравнения, позволяващи сравнително лесно компютъризиране, допринасят подходът на Питцер да стане най-широко използваният в термодинамичните изследвания и в научната литература.

В представените научни изследвания по метода на Питцер са разработени и валидирани термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното равновесие в бинерни системи от типа 1-2: $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Съответно са моделирани както бинерните, така и тройните водно-солеви селенатни системи с участието на литиеви, натриеви, магнезиеви и никелови йони [публикации 3, 4, 5]. Определени са равновесните полета на кристализация на съответните компоненти, като получените данни показват много добро съвпадение с експерименталните.

4. Охарактеризиране на получените двойни селенатни соли.

Двойните селенатни соли като комбинация на натриев и двувалентен метален селенат са получени за първи път чрез съкристализация от съответните трикомпонентни водно-солеви системи и са охарактеризирани чрез експерименталните методи за изследване. Определени са техните основни параметри чрез инфрачервена спектроскопия и термичен анализ.

Експериментално и моделно са определени някои термодинамични характеристики на двойните селенати: изобарни моларни топлинни капацитети, ентропия, енталпия, енергия на Гибс. Топлоемкостите на селенатите са определени експериментално

чрез диференциално сканираща калориметрия за температурния интервал 298–700 К. На базата на получените експериментални резултати са изчислени и някои термодинамични параметри за съответните соли [публикация 9]⁶. Определени са и техните осмотични коефициенти и коефициенти на активност в разтвори [публикации 3, 4, 5].

Чрез квантовохимично моделиране са определени структурите на синтезираните двойни селенати [публикация 2]⁷. Определени са молекулните структури и геометричните параметри на синтезираните съединения чрез Теорията на функционала на плътността (DFT – Density Functional Theory) [публикация 1]⁸, като са анализирани нормалните вибрации с използването на DFT методиката, с последващо определяне характеристичните ивици на поглъщане на съединенията и сравняване с наличните данни от литературата. Основната привлекателност на тези методи е, че DFT моделите включват ефекта на електронната корелация, т.е. факта, че електроните в молекулата се отблъскват един от друг в резултат на взаимодействие. Апроксимацията на Хартри-Фок също отчита тези корелации до известна степен: всеки електрон „вижда“ другия и взаимодейства с някаква средна електронна плътност, докато методите, включващи електронните корелации изчисляват моментното взаимодействие на двойки електрони с противоположни спинове. Това приближение прави изчисленията на Хартри-Фок по-малко точни за някои видове молекулни системи. По този начин DFT методите имат предимства пред по-скъпите ab-initio методи. За подготовката на изчисленията и визуализация на резултатите от тях е използван програмният продукт GaussView.

5. Вероятностна оценка на възможностите за приложение на синтезираните двойни соли на селеновата киселина.

Вероятностната оценка на възможностите за приложение на синтезираните двойни соли на селеновата киселина се свежда приоритетно в две направления – като ingredienti за инсектициди в селското стопанство и не на последно място – в медици-

⁶ Mihov, D., Molar Head Capacities of Alkali-Copper Double Selenates $Me_2Cu(SeO_4)_2$ (Me = Na, K, Rb, Cs), *Bulgarian Chemical Communications*, ISSN 0324-1130 (1999, 31, 288–294).

⁷ Tankov, R. Yankova, D. Mihov, Influence of the coordination metal on the thermal properties of double selenates: Theoretical insights and experimental study, *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1274, pp. 134411, ISSN 0022-2860, DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.134411.

⁸ Yankova, R, Ts. Yotova, Ts. Tsenov, D. Mihov, New insight into the structure and properties of silver selenate, *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1289, pp. 135774, ISSN 0022-2860, DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.135774.

ната и фармакотерапията, като основно внимание се отделя на инхибиторния ефект на селенатните съединения върху тумори. Една примамлива и перспективна област на бъдещо приложение на изучаваните соли. Разбира се не е за пренебрегване и друго потенциално приложение на нелинейните оптични (NLO) кристали, които са едни от важните информационни материали в оптоелектрониката, и намират широко приложение в лазерното преобразуване на честотата, оптичните параметрични осцилатори и други оптични устройства. Като правило неорганичните материали имат предимства пред органичните, като например архитектурна гъвкавост за молекулен дизайн и морфология, висока механична якост и добра екологична стабилност с нетоксичност и възможност за използване във високоенергийни приложения.

Като допълнение на общата картина на научни приноси, може да се спомене набиращата популярност тенденция съединенията на базата на селен да се очертават като ефективно противораково терапевтично средство, което не е на базата на платина. Установена е терапевтичната ефикасност на лекарства на базата на кобалт срещу лимфом, като се показва, че кобалтовият комплекс индуцира апоптоза в лимфомни клетки [публикация 11]⁹.

В [публикация 12]¹⁰ са докладвани резултати, получени от клетъчната преживяемост, като изключително добри. Според проведените изследвания, съединения, съдържащи кобалт, желязо или селен, показват IC50 за клетъчната си преживяемост при много ниски концентрации, още при 0,1 µg/ml за кобалтовата и 0,25 µg/ml за желязната сол. В сравнение с данни от други проучвания, при които IC50 се достига чак при 1 µg/ml, изследваните съединения са ефикасни при стократно по-малки концентрации. Получените комбинирани двойни селенатни соли в по-малки дози дават по-добър цитотоксичен ефект, което се потвърждава и от морфологичните наблюдения под фазово-контрастен микроскоп, както и от изследването на морфологията на клетките чрез флуоресценция за актинов цитоскелет. Резултатите, получени от измерването на зета-потенциала на третираните HepG2 чернодробни туморни клетки, показват по-висока

⁹ Mihov, D., R. Yankova, Crystal structure, IR investigation and interpretation of interactions in cobalt selenate pentahydrate, *Chemical Data Collections*, 2021, 36, 100776, ISSN: 2405-8300, DOI: 10.1016/j.cdc.2021.100776.

¹⁰ R. Yankova, I. Tankov, D. Mihov, A. Kostadinova, Coordination metal effect on the nonlinear optical properties and biological activity of double selenates, *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1268, pp. 133712, ISSN 0022-2860, DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.133712.

електроотрицателност на клетките, третирани със соли, съдържащи кобалт, и по-малка на клетките, третирани със соли, съдържащи желязо, в сравнение с нетретирани контролни клетки. Данните от зета-потенциала обясняват по-високата цитотоксичност на солите, съдържащи кобалт, в сравнение с тези, които съдържат желязо. Това се обяснява с факта, че частиците на железните соли, макар и по-електроотрицателни, са много по-големи, и по-трудно взаимодействат с клетъчната мембрана. От друга страна анализът на зета-потенциала в комбинация с размера на частиците установява, че кобалтовите соли се характеризират с по-ниско отрицателно заредени и по-малки частици, което е отговорно за по-изразеното биологично поведение спрямо чернодробните ракови клетки HepG2 и значителното намаляване на клетъчната виталност.

В заключение може да се каже, че новосинтезираните селенатни соли на базата на кобалт, желязо и селен притежават много по-добре изразена цитотоксичност върху чернодробни ракови клетки от линията HepG2, в сравнение със соли, съдържащи само един или два от избраните химични елементи. Макар засега изучаването на механизма на действие на описаните селенатни соли да не е добре изяснен, очакванията са бъдещи проучвания да потвърдят, че този вид двойни селенатни соли имат потенциал да станат добър бъдещ метод за лечение на злокачествени заболявания.

<

гр. Бургас
14.12.2025 г.

гл. ас. д-р Денчо Михов /