

РЕЗЮМЕТА

На публикацииите на гл. ас. д-р Марина Московкина

За участие в конкурс за заемане

на академичната длъжност „доцент“ по Неорганична химия,

обявен от Шуменски Университет „Епископ Константин Преславски“

в ДВ, бр / 93 от 27.11. 2012г.

Съвременната химическа наука в своето развитие е стигнала до критично ниво на натрупване на огромно количество информация в резултат на химични изследвания в различни области на химията. Това доведе до поява на качествено нови научни дисциплини, в които активно се използват математични методи за описание на различни химични явления и за регулиране на потока от химическата информация.

Хемоинформатиката е научна дисциплина, развила се през последните 40 години на границата между химията и изчислителната математика.

Разработени са редица методи за създаване на бази данни, касаещи химични съединения и реакции, с цел прогнозиране на различни свойства на съединения и материали, анализ на спектралната информация, предсказване на протичане на химичните реакции и планиране на химичните синтези. Задачите свързани с прогнозиране на различни свойства на молекулите, чиято структура е описана с молекулни индекси, се отнасят към дяла на хемоинформатика, наречен «QSPR» (Quantitative Structure-Property Relationships). Една от особено важни задачи на хемоинформатиката е молекулен дизайн на химически съединения със зададени свойства. В такива случаи се използват модели QSPR и подобни задачи спадат към т.нар. «обратни QSPR-задачи».

QSPR изследвания се провеждат в различни области на химията и методите на хемоинформатиката все по-широко навлизат във всички дялове на химията.

При изучаване на процеси на разделяне на сложни химически смеси чрез хроматографски методи много ефективно е използването на хеометричен подход QSRR, където се търси количествена връзка между структурите на молекулите и свойството им да се задържат в хроматографски системи (ретентното свойство). С помощта на QSRR – подход е възможно да се провежда безеталонно идентифициране на компоненти и създаване на експертните системи за идентификация.

Научните интереси на автора са насочени към хеометрични QSRR – изследвания.

Първата публикация (представена в списъка на публикации като № 41) е от периода на зараждането QSRR-изследвания и се отнася към прилагане на хеометричен подход към група от 10 кислород-съдържащи бензенови

съединения разделени в газхроматографска колона с ниска полярност (OV-101). Данните за задържане (Индексите на *Kovats*) бяха получени и изчислени като собствен хроматографски експеримент и корелирани със структурни молекулни индекси, проверяване за дескриптори с цел получаване на уравнения за безеталонноизчисляване на задържането.

Успешният резултат при създаване на QSRR-модели (в № 41) определи насоки за следващите разработки: да се проверяват серии вещества структурни аналози при вариране на условия за хроматографско разделяне (ГХ,ТХ, ВЕТХ, ТСХ), вариране на видове структурни обекти както и увеличаване на броя изследваните молекулни структури в всяка една аналитична група. Към края на 80-те и началото на 90-те години в хроматографската литература бе натрупано голямо количество експериментални данни за разделяне в различни хроматографски системи и това даде възможност да се провеждат QSRR - изследвания като се използват литературните данни. В научните публикации на автора бе използван QSRR-подход за откриване на количествени връзки между молекулните структури в многокомпонентите смеси и тяхното ретентно свойство, като хроматографските ретентни характеристики са вземани от литературни източници.

1. Установени са количествени връзки с ретентното свойство (Индекс на *Kovats*) за следните групи структурни аналози в *газхроматографски системи*:

-1.4-бензодиазепини, алкилфеноли, заместени феноли (моно-, ди- и три-заместени фенолни структури), пиразини, оксазоли, тиазоли, наситени естери;

Публикации: 2, 3, 7, 10, 11, 12, 13, 17, 19, 25, 29, 30, 34, 36, 40, 41;

2. Изучена е количествена връзка структура – задържане за групи структурни аналози разделени в *адсорбционна течна хроматография*:

- алкилфеноли, бензодиазепини

Публикации: 21, 22, 32, 40;

3. Изучена е количествена връзка структура – задържане за групи структурни аналози разделени в *течна хроматография с обърната фаза ВЕТХ*:

- заместени феноли, бензодиазепини

Публикации: 22, 24, 31, 40;

4. Изучена е количествена връзка структура – задържане за групи структурни аналози разделени в *тънкослойна хроматография (адсорбционна и с обърната фаза)* :

- алкилфеноли, бензодиазепини

Публикации: 23, 27, 40;

5. Въведено е ново понятие „*хроматофорно влияние*”. За описание на молекулните структури се въвеждат многобройни молекулни индекси, които отразяват различни структурни особености. Установено бе, че значимите QSRR-модели се създават само когато съдържат молекулни индекси с „*хроматофорно*” действие. Получените адекватни линейни регресии отразяват механизма на междумолекулните взаимодействия (*ММВ*) на изследваните вещества с неподвижната фаза.

Публикации: 3, 12, 13, 31, 40;

6. Тополого-електронен молекулен индекс СТИ бе проверен и използван за създаване на QSRR - регресионни уравнения при моделиране на задържане в различни хроматографски техники – газова, течна (адсорбционна и с обърната фаза) и тънкослойна хроматография. Потенциала на индекса СТИ като дескриптор за описание на хроматографско поведение на молекулните структури бе оценен и сравнен с други известни молекулни индекси. В изучаваните групи са варирано както молекулните структури (дисперсионните молекулни свойства и/или полярните структурни особености), така и хроматографските условия за разделянето. Показано бе при какви случаи включването на индекса СТИ в регресионните модели води до повишаване на статистическата им значимост.

Публикации: 2, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 13, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 29, 30, 31, 32, 34, 36,

7. Описателната сила на индекса СТИ се оказа особено голяма когато се разделят групи от структурни аналози с разклонени структури с помощта на адсорбционни хроматографски техники. Това доведе до създаване на генерация от молекулните електронни индекси: топологичния индекс СТИ и Геометричен електронен индекс CGI, при изчисляване на който вместо топологичните разстояния се отчитат геометричните параметри. Използване на геометричният индекс CGI, би могло да бъде значимо при описание на адсорбционните ММВ и конкретно за използване на QSPR - подхода при изучаване на хетерогенни каталитични реакции. Положителните резултати са вече получени, но изследванията в тази насока предстоят.

Публикации: 4, 5, 6, 8

Хемоинформационните подходи могат да бъдат използвани за описание на химични процеси, протичащи върху хетерогенни катализатори – тематика, засегната във втората група от научните изследвания на автора.

II. 1. При изучаване на селективност на ванадиево-титанови катализатори за хетерогенно окисление на о-ксилен са използвани хроматографски методи. Приносите на автора в този раздел са свързани с разработване на газхроматографската методика за качествен и количествен анализ на продуктите на окислението на о-ксилен до фталов анхидрид. Разработената методика включва:

- условията за разделяне на смес от вещества – продукти на окисление на о-ксилен (крайният продукт на окислителен процес),
- идентифициране на компонентите на сместа – фталов и малеинов анхидриди, бензоена и о-толуенова киселини, фталид и др;
- количествен анализ многокомпонентната смес от продукти на окислението на о-ксилена.

Разработената газхроматографска методика се използваше при всички по-нататъшни изследвания на групата в ШУ «Еп. К.Преславски», както и при промишлено производство на о-ксилен в завод «Г. Генов» - гр.Русе, където бе внедрена в резултат на съвместните разработки на колектива от ШУ и завода «Г. Генов» - гр.Русе.

Публикации: 14, 15, 16, 18, 20, 26, 28, 33, 35, 37, 38.

II.2. При изучаване на каталитичната активност и селективност. Селективното окисление на о-ксилол до фталов анхидрид се провежда върху хетерогенна каталитична система $V_2O_5-TiO_2$ (анатаз). Получаване на подходящ за целта катализатор бе една от задачите в изследователската група. Авторското участие в тази насока:

- синтезиран е $V_2O_5-TiO_2$ (анатаз), получен от оползотворен V_2O_5 със селективност по отношение на реакцията на окисление на о-ксилол възлизаща на 72 mol % при обемна скорост $w = 2500 h^{-1}$;
- Изучено бе влияние на примесите от оползотворения катализатор върху активността и селективността на новополучения катализатор. Установено е, че общото съдържание на примесите (около 5%) не влияят забележимо върху каталитичните свойства на синтезия катализаторен образец;
- чрез рентгенофазов анализ, електронна микроскопия и фотоелектронна спектроскопия е направена физико-химична характеристика на синтезия катализатор;
- синтезиран е $V_2O_5-Li_2O-TiO_2$ (анатаз) като е потвърдена способността на Li_2O да поддържа подходящо съотношение на V^{4+}/V^{5+} в активната форма на катализатори. Синтезия катализатор показва по-добри каталитични отнасяния в сравнение с промишлен $V_2O_5-TiO_2$ (анатаз) катализатор;
- Изучено е влияние при въвеждане на различни промотиращи добавки в каталитичните състави върху качествата на катализатора (активност и селективност). При литиево промотирания катализаторен образец се наблюдава пълно отсъствие на страничните продукти на реакцията (бензоена киселина и фталид) при обемни скорости $w = 2400 h^{-1}$, с което се повишава чистотата на фталовия анхидрид; установено е съотношението на окислени и редуцирани форми на ванадия V^{4+}/V^{5+} и факторите от които зависи това съотношение – реакционни условия (температура на процеса и реакционна среда) и кристалната модификация на носителя от TiO_2 (анатаз или рутил).

Публикации: 15, 16, 18, 33, 35.

II. 3. При оползотворяване на отработените катализатори. Отработените ванадиевооксидни катализатори използвани за редица окислителни процеси са отпадни продукти, но могат да бъдат суровинни източници на ванадий. Условията на отделянето и тяхното съхранение не изключва попадане на ванадий в атмосферата и хидросферата. Токсичността на ванадия създава определени екологични проблеми. При изучаване на закономерностите на извличането на ванадия и други полезни компоненти в отработени ванадиевооксидни катализатори са постигнати следните приноси:

- оптимизирани са киселинни и алкални екстракционни методи за извличане на ванадий и други полезни компоненти от отработени ванадиевооксидни катализатори;
- изследвано е влиянието на редица екстракционни условия:
- концентрацията на екстрагентите,
- температурата на разтваряне,
- продължителността на екстракция,
- интензивност на разбъркване,

-сътношение течна/твърда фаза

-зърнометричния състав върху степента на извличане на ванадия от отработените ванадиеооксидни катализаторни образци

-изследван е състава и физикохимичните характеристики на регенерирания носител от SiO_2 на ванадиевооксидните катализатори, с цел повторна употреба в качеството на носител на катализатори

-изследвано е влиянието на ултразвуковото поле върху степента на извличане на ванадий от отработени ванадиевооксидни катализатора, като е постигната степен на извличане на ванадия над 85% .

Публикации: 16, 18, 28, 38.

I. Учебници, учебни помагала и ръководства

Учебно ръководство за решаване на изчислителни задачи в химията: К.Даварски, М.Московкина, Н.Николов, Д.Димитров, А.Патлеева, „Задачи по Обща и неорганична химия”, Университетско издателство „Епископ Константин Преславски”, Шумен, 2006г, 252 стр.

“Задачи по обща и неорганична химия” е учебно помагало за студентите от Шуменски университет “Епископ Константин Преславски” и Университет “Проф. д-р Асен Златаров”, Бургас при решаване на изчислителни задачи по химия.

Създаването на умения да се решават задачи е много важна част от формирането на “химическо мислене” и улеснява усвояването на курса по “Обща и неорганична химия”. Материалът в книгата е разпределен в 9 глави. Всяка глава започва с теоретичен предговор, който включва дефиниции, закони и формули, необходими за решаването на съответния тип задачи. Следват примерни решения, съпроводени с авторски коментари. В края на всеки раздел са предложени задачи за самостоятелна работа и отговорите към тях. Сложността на задачите е различна и наред със стандартните примери са предложени и задачи с повишена трудност.

В първата глава на ръководството са представени основните понятия и величини в химията. Следва обсъждане на състава на сложното вещество (втора глава), определяне на емпирични и молекулни формули на химичните съединения (глава трета) и изчисления, свързани с газови състояния – газови закони (четвърта глава). Петата глава е посветена на съставяне и изравняване на химичните уравнения. Особено внимание е отделено на окислително-редукционните процеси. В шеста глава се разглеждат концентрации на разтворите и начините за преминаване от един вид концентрация в друг. Представени са изчислителни формули за разреждане, смесване и концентриране на разтвори. Задачи, свързани с разтвори на електролити и неелектролити, са обсъдени в седма и осма глава на помагалото. Заключителната девета глава е посветена на решаване на комбинирани задачи, в които се използват знания, усвоени в предходните части. Необходимите справочни данни за решаване на задачите са представени в приложения в края на помагалото.

Резюме: Изследвания по количествените съотношения структура/активност (QSAR) се използват широко за анализ и предсказване на биологичната активност на химически структури. Много методи, такива, като мулти-регресионния анализ, класификация базираща се на дърво на решенията, невронните мрежи, анализът по главните компоненти (PCA), частичния метод на най-малките квадрати (PLS), генеричните алгоритми, и др. са били използвани за тази цел. В това изследване ние развихме един подход, базиран на отпечатъците на пръстите за класификация на протеини. Трениращата серия от протеини се състои от 100 хранителни протеина, познати, като алергени и от 100 не-алергени от същите вещества. Последователностите от аминокиселини на тези протеини бяха описани с три z-дескриптора, трансформирани в еднакви вектори като се използваха авто- и кръстосания ковариантен метод, и превърнати в отпечатъци на пръстите, състоящи се от 405 числа. Подходът е използването на отпечатъците на пръстите беше реализиран в програмния продукт FPQSAR.

Алгоритъмът FPQSAR беше изпробван на 20 алергена и 20 не-алергена срещу серията от 100 протеина. Външната валидация показва, че FPQSAR разпознава алергените от не-алергените, когато стойността на индексът на Танимото има гранична стойност $T = 0.667$. Ако $T > 0.667$, протеинът е коректно класифициран или като алерген или като не-алерген. Ако $T \leq 0.667$ една погрешна класификация се наблюдава.

2. Moskovkina, M., I. Bangov, A. Patleeva, "Retention Modeling in Gas Chromatography by QSRR Approach", *Bulgarian Chemical Communications*, прието за печат, регистр. № 3044, v. 45 (1) (2013), I.F. – 0.156

Резюме

Хеометрично изследване за създаване на QSRR-модел за описание на газхроматографско поведение във колони с различна полярност е извършено върху група от 42 фенолни съединения. Актуалността на изследването е свързана с това, че фенолните съединения влизат в списък на приоритетните

природни замърсители; основният аналитичен метод за качествен и количествен контрол върху съдържание на фенолите е метод на газова хроматография. Литературните данни за ретенното поведение на фенолните съединения се отнасят за хроматографското разделяне в неполярната фаза SE-30, полярната фаза OV-225 и фаза NGA, която е с близка стойност на полярност с фазата OV-225, но се различава от нея по селективност. Настоящото изследване върху фенолните съединения бе продължение на порано проведените QSRR – моделирания (публикация №11), където за глобален молекулен дескриптор бе използвана моларната рефракция. Сега в качеството на дескриптор се проверяваше молекулният индекс СТИ.

Сравняването на еднотипни регресионни модели за различни фази показва, че разлики в стойностите на регресионните коефициенти е в синхронна зависимост със стойности на индексите на McReynolds за съответната фаза.

3. Московкина, М., Л.Нанева, И.Бангов, „Моделиране на ретенно хроматографско свойство за група наситени естери, разделени газхроматографски върху фази с различна полярност”, *Сборник научни трудове ШУ „Еп. К.Преславски”, факултет природни науки*, (2012), с. 376-382

Резюме:

Хеометрично QSRR-изследване за моделиране на газхроматографско задържане за серия от 100 съединения – наситени естери, разделени в пет колони с различни полярности: неполярните метилсиликонови фази SE-30 и DC-710, фаза със средна полярност OV-7 и силнополярните фази OV-225 и XE-60. Моделите се създавани като многопараметрични линейни регресии със цел да се проследи механизма на междумолекулни взаимодействия с неподвижните фази. Като отделна част на изследване бе използване на тополого-електронен индекс СТИ и неговия геометричен аналог – индекс CGI за създаване на QSRR-модели. Получените регресионни уравнения са сравнени и оценени по статистически показатели.

4. Moskovkina, M., I.Bangov, „Employment of the Charge – related Molecular Index (CMI) in chromatographic Quantitative Structure Retention time Relationships”, *C. R. Bulg. Acad. Sci. CHEMISTRY*, V.65, No9 (2012), pp.1199-1202, – IF. 0.210

Резюме:

Съобщение за общо изследване на възможности за използване на електронен молекулен индекс CMI и неговите топологичен (CTI) и геометричен (CGI) аналози като дескриптори за описание на ретенно свойство при газхроматографски анализи. В качеството на пример е използвана серия от 17 заместени феноли, разделени в колони с различна полярност.

5. Bangov, I., M. Moskovkina, A. Patleeva, ”Charge-related Molecular Index (CMI) – a Novel Descriptor for the Quantitative Structure / Property Relationship (QSPR) Models. I. General Considerations”, *Bulgarian Chemical Communications*, v. 42 (4) (2010), 338-342. I.F. – 0.156

Резюме:

Подробно изследване за възможности на електронен молекулен индекс CMI и неговите топологичен (CTI) и геометричен (CGI) аналози за описание на молекулни структури. Изследван и сравнен потенциалът на молекулният индекс

CMI с известните и утвърдени в хемоинформатика молекулните индекси на Wiener и Randich. Показано е, че и двата молекулни електронни индекси успешно описват изоморфизма в молекулните структури, както и разклоняване в молекулните структури.

6. Bangov, I., M. Moskovkina, A. Patleeva, „Use of the Charge Related Geometrical index (CMI) for estimation of the chemical structure branching. Ab initio and semi-empirical calculations”, *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски"*, Т. XX В2 (2010), с. 5-10

Резюме: Разклоняването на химичните съединения е изследвано посредством молекулярния индекс свързан със зарядите (CMI) предложен от Бангов. Поддредането на геометричния индекс CGI стойностите, генерирани от методите на квантовата химия на полу- и неемпирично ниво е сравнено, както е подредането на разклонеността на химичните структури, дадена от Бърц, така и е подредането на стойностите на индекса на Винер и на топологичния индекс CTI. Беше показано, че както CTI, така и CGI на полу-емпирични нива описват добре разклоняването на химичните структури, докато CGI на неемпирично ниво дава някои отклонения.

7. Московкина, М., И.Бангов, „Сравнителен анализ за възможностите и особеностите на моделиране на хроматографско задържане на пирозини с помощта на молекулни дескриптори”, *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски"*, Т. XIX, В2, (2009), с. 119-129

Резюме:

Хеометрично QSRR-изследване за моделиране на газхроматографско задържане за серия от 111 съединения – заместени пирозини, разделени в две колони с различни полярности: неполярните метилсиликонова фаза OV- и силнополярна фаза CW-20. Моделите се създавани като многопараметрични линейни регресии със цел да се проследи механизма на междумолекулни взаимодействия с неподвижните фази. Получените регресионни уравнения са сравнени и оценени по статистически показатели.

8. Bangov, I., M. Moskovkina „Charge-Related Molecular Indices and their Usage in Computer Chemistry”, *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски"*, XIX, В2, (2009), с. 6-15.

Резюме:

Изследване на възможности за използване на електронен молекулен индекс CRI като дескриптор за описание на молекулни структури. Изследван и сравнен потенциалът на молекулярния индекс CRI с известните и утвърдени в хемоинформатика молекулните индекси на Wiener и Randich, като се сравняват описания на молекулни структури, в които присъства хетероатом (или няколко хетероатома). Проверена е възможност на индекса CRI за прогнозиране на ЯМР-спектрално свойство. Показано бе, че топологичната версия на индекса (индекс CTI) може успешно да се използва вместо известната версия на Bremser.

9. Moskovkina M., R.Milina, "Environmental Organic Pollutants Analyses", *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, v.3, № 1 (2008), p. 123-133

Резюме:

Since the main objects of environmental analysis have been inorganic compounds the interest to organic pollutants within recent 20 years increases. Organic compounds in the environment are either of natural origin or products of human activity. Their number and quantity grow rapidly and damage environment and human health. The scientists all over the world have reached an agreement about the danger of organic pollutants even in micro quantities. The environmental protection requirements lead to methods and technique elaboration. Series of analyses of drink and waste waters, atmosphere-air, solid scraps, a.o. are published. The organic compounds determination is in process of permanent development. Every one analysis has a concrete method of approach; it depends on the type and concentration of the components of interest, but mostly on the staff skill level, on his ability to select the best analytical method and technique and to interpret results by the best way. Examples of modern chromatographic and analytical methods used for organic pollutants content determination in different environmental object types are given in this paper. Methods used for quantitative analyses as well as methods for isolation and identification of organic compounds are shown.

10. Московкина М., И.Бангов, „Chromatographic Retention Modeling of Alkylazoles by QSRR Approach” , *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски"*, Т. XVIII, В1, (2008), с.106-116

Резюме:

Изследването представлява обобщение от две предходни публикации (№ 12 и № 13), където поотделно бе моделирано газхроматографско ретентно свойство (индексът на *Kovats*) за оксазолите и за тиазолите. В настоящото изследване е направена съпоставка за общото и за специфичното при създаване на QSRR-модели за две групи вещества – структурни аналози (алкиазолите). Чрез сравняване на приносите към задържането на оксазолите и тиазолите в еднотипни модели ясно се вижда как в модела се отразява механизма на междумолекулните взаимодействия с неподвижната фаза и структурните особености на разделящи се вещества.

11. Московкина М., И.Бангов, „Моделиране на ретентно хроматографско свойство с помощта на молекулни дескриптори “, *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски"*, Т. XVII, В1, (2007), с.189-197

Резюме:

Abstract: Проведено е хемометрично изследване на възможности за създаване на линейни регресионни уравнения за моделиране на газхроматографско разделяне на фенолни съединения в колони с различна полярност: неполярната метилсиликонова фаза SE-30, полярните фази OV-225 и NGA, които имат близки по стойности полярности по McReynolds, но се различават по отношение на електрон-донорни и електрон-акцепторни свойства. Сравняването на еднотипни регресионни модели за различни фази показва, че разлики в стойностите на регресионните коефициенти е в синхронна зависимост със стойности на индексите на McReynolds за съответната фаза.

12. Moskovkina M., I. Bangov, "Gas Chromatographic Retention Modeling by QSRR Approach. II. Alkylthiazoles", *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски"*, Т. XVI B2, (2006), с.40-47

Резюме:

Настоящото изследване е проведено за група алкилтиазоли и представлява продължение на анализиране на хроматографското поведение на алкиазолите с цел разширяване на идентификационните възможности при хроматографско разделяне на хетероциклични съединения. В настоящото хемометрично изследване се моделира газхроматографски индекс на Kovats, взети от литература [1]. Структурите на тиазолите в серията са напълно аналогични със поредицата от оксазолите, описани в предходната публикация [2]. Така

подбрана серия позволява да се провежда сравнителен анализ на поведение за серни структурни аналози, които се различават помежду си само с един атом. Замена на кислородния атом при оксазолите с двойно по-тежкия серен атом при тиазолите променя дисперсионните взаимодействия с хроматографски неподвижни фази. Ако посочената структурна разлика води единствено до увеличаване на дисперсионните междумолекулни взаимодействия (ММВ), тогава при моделиране на регресиите би трябвало да се получават уравнения напълно аналогични на тези за оксазолите. В случаи, че моделите за двете серни се различават, може да се търси връзка с особености в механизма на ММВ с хроматографските фази. Тази възможност да се проследи до каква степен формулираният QSRR подход отразява нивото на взаимодействията при хроматографското разделяне, обяснява провеждането на настоящото изследване.

13. Moskovkina M., I. Bangov, "Gas Chromatographic Retention Modeling by QSRR Approach. I. Alkylloxazoles", *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски"*, Т. XVI B2, (2006), с.7-15

Резюме:

Настоящото изследване е проведено за група алкилазали с цел разширяване на идентификационните възможности при хроматографско разделяне на хетероциклични съединения. В хемометричното изследване е моделирано газхроматографското *ретентно* свойство на група алкилоксазали при разделяне в колони с различна полярност. За ретентното свойство са използвани експериментални стойности на индекса на *Kovats*, взети от литература [1]. За хемометричен метод е предпочетен корелационен анализ, при което ретентното свойство се представя чрез линейната комбинация на различни молекулни дескриптори. За дескриптори са използвани многобройни

изчислителни и индикаторни молекулни индекси, които обхващат различни глобални или локални характеристики на изследваната серия оксазали.

При теоретични хемометрични подходи (QSRR) се търси връзка между хроматографското задържане и структурата на разделяните вещества с цел да се постигне безеталонно идентифициране на отделни вещества в сложни смеси и да се разкрива механизма на взаимодействие с хроматографски фази на молекулно ниво.

Изследването е извършено за серия от 16 алкилоксазола и 16 алкилтиазола, разделени в три газхроматографски колони с различна полярност: OV-101KF, Triton X-305 и PEG-40M.

14. Makedonski L., M.Moskovkina, M.Stancheva, "Promoted V_2O_5 - TiO_2 catalysts for Selective Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride. I Antimony Doping", *Progress in Catalysis*, Vol.14, 1-2, (2005), p. 55-66

Резюме:

В публикацията се съобщава за получаване на смесен оксиден V_2O_5 – Sb_2O_5 – TiO_2 (анатаз) катализатор в лабораторни условия. Описан е метод за приготвяне на катализатора. Публикуваното изследване бе продължение на един предходен успешен опит по създаване на подобен смесен оксиден катализатор (публ. № 33). В настоящото изследване бе извършено физико-химично охарактеризиране на полученният смесен V_2O_5 – Sb_2O_5 – TiO_2 (анатаз) катализатор чрез ИЧ-спектроскопия и електронна спектроскопия XPS. Селективността на полученият катализатор бе проверена в лабораторни условия при различни обемни скорости на подаване на ксиленово-въздушната смес.

15. Makedonski L., M.Moskovkina, M.Stancheva, "Promoted V_2O_5 - TiO_2 catalysts for Selective Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride. II Lithium and Antimony Oxides Doping", *Progress in Catalysis*, Vol.14, 1-2, (2005), p. 67-72

Резюме:

В състава на смесени оксидни катализатори за селективно окисление и амонолиз на ароматни съединения и алкени често се въвеждат добавки от

диантимонов триоксид. В съвременни промишлени оксидни катализатори за селективно окисление на о-ксилен често присъстват добавки от антимонов оксид. В публикацията се описва опит за получаване на катализатор с промотиращи добавки от диантимонов триоксид и литиев оксид, при което бе установено оптималното количество на добавките. Каталитичната активност бе проверявана за различни условия на провеждане на селективното окисление. Селективността на катализатора бе проследявана чрез он-лайн газхроматографски контрол.

16. Makedonski L., N.Nikolov, M.Stancheva, M.Moskovkina, "Preparation of vanadium-titanium catalyst for partial oxidation of o-xylene to phtalic anhydride from used industrial samples", *Bulgarian Chemical Communications*, Vol. 3 , №2, (2004), p. 96-99, -I.F.- 0.156

Резюме:

Изследването се отнася за изучаване на възможности за получаване на ванадиево-оксиден катализатор чрез регенериране на отработеният катализатор.

Отработените ванадиево оксидни катализатори, които не са загубили напълно своята активност, могат да се използват за повторна употреба. Настоящата работа представя една възможност за получаване на нов катализатор от частично дезактивиран промишлен ванадиево оксиден катализатор за окисление на о-ксилен. Приложена е киселинна екстракция за извличане на активната фаза на катализатора. Каталитичната активност и селективност на получените образци е определена в лабораторни условия при използване на поточна апаратура и условия, близки до промишлените.

17. Московкина М., И. Бангов, "Изучаване на механизма на хроматографско задържане чрез създаване на модели, *Сборник научни трудове "Природни науки-2004", Химия, ШУ"Еп. К.Преславски"*, (2004), с.159-165

Резюме:

Целта на настоящото изследване е установяване на възможност чрез модели да се оценява механизма на ММВ, в който встъпват разделни се-фенолни молекули с неподвижните фази.

Настоящото изследване е продължение на изучаване на възможностите за моделиране на хроматографски *ретенни свойства* с помощта на корелационен анализ.

Ценността на един модел не е само в това, че чрез него могат да се обясняват известни факти. Един модел е продуктивен, когато не само може да опише вече известни факти, но и нещо досега неизвестно.

При успешно създаване на математически модели за изчисляване на хроматографско задържане е възможно да се извърши *безеталонно* *квантиране* и *идентифициране на ретенното свойство*. Хемометричния анализ на линейните регресионни модели позволява да се търси връзка с механизма на междумолекулни взаимодействия (ММВ) с хроматографските фази.

В публикация [1] са представени основните видове линейни регресии, които могат да се създават за моделиране на газхроматографско задържане на акнифеноли, разделени върху фази с различна полярност.

18. Николов Н., М.Московкина, „Технологична възможност за по-пълно оползотворяване на ванадиево-титанов катализатор”, *Сборник научни трудове "Природни науки-2004", Химия, ШУ "Еп. К.Преславски", (2004), с. 423-428*

Резюме:

1. Изследвана е възможността за провеждане на парциално окисление на о-ксилен до фталов анхидрид върху промишлен катализатор чрез размина на катализаторните слоеве без спиране на технологичния процес. Промислата се осъществява чрез периодична смена на подаването на кислород-въздушната смес от горния и долния катализаторен слой.

2. Сравнена е каталитичната активност и селективност при работа на катализатора по изследвания метод на подаване на реагентите и по повсеместно предложен.

3. Установено е, че при повсеместно предложенния метод на експлоатация на катализатора се наблюдава постоянство в параметрите на изследвания процес и не се наблюдава влошаване на качеството на катализатора, характерно за класическия метод на експлоатация.

19. Московкина М., АВТОРЕФЕРАТ на дисертация за присъждане на научната и образователната степен „Доктор” по научната специалност „Аналитичната химия”, София, (2004), 47 стр

20. Николов Н., М.Московкина, „Получаване на V_2O_5 - TiO_2 катализатор за селективно окисление на о-ксилен до фталов анхидрид в присъствие на Sb_2O_3 ”, *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски", Т. XV В, (2003), 47-51*

Резюме:

Изследването е проведено с цел получаване на ванадиево-титанов нанесен катализатор, промотиран с антимоновооксидна добавка. Изучаване на влиянието на количеството диантимоновият триоксид върху качеството на полученият катализатор бе проверявано при вариране на условия на каталитичното окисление.

Ванадиевите и антимонови оксиди са важни компоненти в някои промишлени катализатори за селективно окисление на заместени ароматни вещества до съответните анхидриди (Makedonski, 1996) и за селективно окисление на парафини до съответните наситени киселини и нитрили (Schubert, 1997).

Катализаторите за получаване на фталов анхидрид най-често представляват ванадиеви оксиди нанесени във вид на монослой върху титанов оксиден носител. Наред със целевия продукт на реакцията - фталов анхидрид, в крайната смес присъстват и други странични продукти на парциално окисление - малеинов анхидрид, фталид, о-толуилов алдеhid, бензоена киселина и др. Въвеждането на антимоновооксидна добавка, повишава селективността на окисление до фталов анхидрид (US Patent, 1983). Въвеждането на такива добавки като фосфор, калий, антимон и др. цели регулиране на активността по дължина на каталитичния слой, която се следи чрез температурата в горещата зона. Така например в (US Patent, 1982) окислението на о-ксилен се провежда върху ванадиево-титанови катализатори промотирани с антимон. Въвеждането на тази добавка осигурява регулиране на температурата в горещата зона, което позволява да се осигурят по-мек условия на работа на катализатора. Намаляването на температурата в горещата зона дава възможност за по-голямо натоварване на катализатора с о-ксилен (от $40g \cdot m^{-3}$ до $100g \cdot m^{-3}$) (US Patent, 1975)

21. Московкина М., И.Бангов, „Моделиране на количествена връзка между структура и задържане. I. Разделяне на 1,4-бензодиазепини в адсорбционна течна хроматография“, *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски"*, Т. XV В, (2003), с.52-58 .

Резюме:

Моделирането на хроматографското задържане цели разширяване на възможностите за безоталочно идентифициране на компоненти в сложни хроматографски смеси и за обясняване на механизма на хроматографско разделяне.

В настоящата работа е моделирано задържането на 1,4-бензодиазепини (БДЗ) върху силикагел като неподвижна фаза във високоефективна течна хроматография (НФ-ВЕТХ).

Разделянето в течна хроматография с нормална фаза се определя от различна способност на анализирани вещества да се адсорбират върху силикагела от една страна и от друга страна да се разтварят в подвижната фаза. Разтварянето в подвижната фаза се осъществява чрез дисперсионни взаимодействия и различни полярни взаимодействия. Една от целите на химометричните изследвания е установяване на количествени характеристики на тези взаимодействия.

22. Московкина М., И.Бангов, „Моделиране на количествена връзка между структура и задържане. II. Разделяне на 1,4-бензодиазепини във ВЕТХ с обърната фаза“, *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски"*, Т. XV В, (2003), с.59-64

Резюме:

В настоящата работа, която е част от обширно химометрично изследване на задържане на 1,4- бензодиазепини (БДЗ) в различни хроматографски техники (Dimitov, Moskovkina, 1991; Московкина, Бангов, 2000, 2001), се разглежда разделяне на БДЗ във високоефективна течна хроматография с обърната фаза. Целта на това изследване е установяване на количествена връзка между структурни изчислителни параметри на серия от 12 бензодиазепина и тяхното задържане при разделянето им в течна хроматография с обърната фаза ВЕТХ(об.ф.).

Разделянето в течна хроматография с обърната фаза се определя от различно разтваряне на анализирани вещества в неполярна неподвижна фаза и полярна подвижна фаза. Разтварянето в неполярната фаза се обуславя от скаларни дисперсионни взаимодействия между молекулите на анализирани вещества и тези на фазата. Разтварянето в полярната подвижна фаза се осъществява чрез дисперсионни взаимодействия и полярни взаимодействия от различен тип. Една от целите на химометричните изследвания е установяване на количествени характеристики на тези взаимодействия.

Молекулните свойства на серия диазепини са представени с над 20 изчислени от нас индекси - физико-химични, топологични, стерични, електронни и др., които са описани подробно в началото на изследването. Като и в предходното изследване, и за тази хроматографска техника сме проверили за дескриптор нов молекулен тополого-електронен индекс CTI (Charge-relative Topological Index), въведен от един от авторите (Demirev, 1991; Dimitov, 1989, 1990).

23. Московкина М., И.Бангов, „Моделиране на количествена връзка между структура и задържане. III. Разделяне на 1,4-бензодиазепини в тънкослойна хроматография върху силикагел, *Годишник на ШУ "Еп. К.Преславски"*, Т. XV В, (2003), с.65-71

Резюме:

С направеното изследване се завършва разглеждане на задържане на БДЗ в различни хроматографски техники (Dimov, Moskovkina, 1991; Moskovkina, Бангов, 2000; 2001).

В настоящата работа е моделирано задържане на 1,4- бензодиазепини разделени върху силикагел като неподвижна фаза в тънкослойна хроматография. За подвижната фаза са използвани разтвори с различна киселинност (неутрална и алкална среда) и полярност. Варирането на подвижната фаза води до промени в сили, обуславящи задържането. Една от целите на това изследване е да се сравнят получените математически модели, които описват задържането на серия съединения в рамките на един и същ хроматографски метод, но с участие на различни сили, осигуряващи задържането. Тълкуване на различията в получените модели позволява характеризиране на междумолекулни взаимодействия между изследваните вещества и хроматографската фаза, т.е. показва наличие на количествена връзка между задържането и молекулните свойства на изследваните вещества.

24. Московкина М., И.Бангов, „Моделиране на задържане на феноли в течна хроматография с обрната фаза С-18”, *Сборник научни трудове ” Природни науки-2003”, Химия, ШУ”Еп. К.Преславски”, 2003, с. 61-65*

Резюме:

Фенолът е широко разпространен в природата и в околната среда. Повечето от замесените феноли имат в голяма степен приоритетни замърсители на околната среда [1], са екологичски вредни и опасни за човешкото здраве.

Един от най-широко развити лабораторни методи за идентифициране на фенолът е хроматографията с обратна фаза (ОФХ). Хроматографските методи за анализирателно на сложни органични смеси имат редица ограничения, изисквайки наличие на прецизна селективност и са свързани с изпитаване на серия от стандартни вещества - свидетели.

При теоретичния хроматографски подход се търси връзка между хроматографското задържане и структурата на разглежданите вещества с цел да се постигне безвременно идентифициране на отделни вещества в сложни смеси и да се разкрие механизма на взаимодействията с хроматографски фази на молекулно ниво.

В настоящата работа е моделирано задържане на серия от 21 фенолни съединения с различни заместители (алкилни, халоген и нитро-заместители), разделени във ОФХ с различна състав на подвижната фаза. В настоящата работа е продължено изследване, започнато в [2], като в дадена серия за дескриптори са използвани широк набор от молекулни параметри, изчислени от нас за идентифицираната серия.

Чрез сравняване на получените уравнения с различни дескриптори могат да се избере оптимални молекулни свойства, които имат най-съществено влияние хроматографското поведение на веществата и да се търси връзка с механизма на задържането на молекулно ниво.

25. Московкина М., И.Бангов, Моделиране на задържане на феноли в газова хроматография, *Сборник научни трудове ” Природни науки-2003”, Химия, ШУ”Еп. К.Преславски”, 2003, с. 66-71*

Резюме:

Разделяне на алкил- и диалкилфенолни съединения е сложен аналитичен проблем. Съединенията в изучаваната серия включват няколко позиционни изомери, които имат близки физико-химични свойства и ниска селективност в хроматографски системи. При хроматографския подход теоретично се търси връзка между хроматографското задържане и структурата на разделените

вещества с цел да се постигне безеталонно идентифициране на отделни вещества и да се разкрие механизма на взаимодействие с неподвижните фази на молекулно ниво. В настоящата работа е моделирано задържането на серия от 25 алкилфенола. Чрез сравняване на получените уравнения с различни дескриптори могат да се изберат онези молекулни свойства, които влияят най-съществено върху хроматографското поведение на веществата и да се търси връзка с механизма на задържането на молекулно ниво. Изследваната серия алкилфеноли, в които заместителите присъстват в различни позиции спрямо хидроксилната група. Фенолите са разделени в три различни хроматографски колони: PS-255, OV-1701 и GTCB.

26. Nikolov N., M. Moskovkina, "Preparation of Vanadium-titanium catalyst aluminium oxide promoted", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy XXXVIII*, 2, (2003), p. 465-470.

Резюме:

Промотиране на оксидни ванадиеви катализатори за селективно окисление на о-ксилен се прави често с цел повишаване на каталитичната активност и селективност. В настоящата разработка е докладвано промотиране на ванадиевият катализатор с внасяне на алуминиев оксид. Полученият промотиран катализатор бе проверяван в каталитичната инсталация при различни обемни скорости и при вариране на температуриите. Резултатите се сравняваха по показатели с стандартни промишлени катализатори.

27. Moskovkina M., I. Bangov, R. Aleksandrov, "The modeling of Alkylphenol's Retention in Thin Layer Chromatography by QSRR Approach", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy XXXVIII*, 3, (2003), p. 931-936

Резюме:

Серия от 19 алкилфенолни структурни аналога, разделени в тънкослойна хартиена хроматография (целулоза импрегнирана с формалдехид), бяха подложени на хеометричен анализ. Наред с изчислените стандартни молекулни глобални и локални индекси за построяване на многопараметричните регресии, бе проверяван и тополого-електронният индекс СТІ. Анализът на получените уравнения показва, че в тях се отразяват силите на междумолекулните взаимодействия с хроматографските фази.

28. Makedonski L., M.Stancheva, N.Nikolov, M.Moskovkina "Extraction of the Vanadium Component from Used Industrial V_2O_5 - TiO_2 (anatase) catalysts for Partial Oxidation of o-Xylene in an Ultrasonic Field", *Progress in Catalysis, Vol.11, noember 1-2*, (2002), p. 39-45 .

Spent vanadium oxide catalysts are still not completely exhausted and can be utilized as regenerated catalysts. The present paper reports data on the extraction of vanadium from used industrial vanadium oxide catalysts for partial oxidation of ortho-xylene. The effect of various factors affecting the extraction (extracting agent concentration, temperature, time of extraction, solid/liquid phase ratio, ultrasonic field) and the optimum conditions for V_2O_5 extraction by $H_2C_2O_4$ has been investigated. A vanadium extraction degree of 82% using $H_2C_2O_4$ as extracting agent in the presence of ultrasonic treatment has been achieved.

29. Moskovkina M., I. Bangov, "Gas Chromatographic Retention Modeling of Alkylphenols by QSSR Approach", *Bulgarian Chemical Communications*, 34, 2, (2002), 145 – 161, I.F. – 0.156

Серия от 54 алкилфенолни структурни аналога, разделени в газова хроматография в колона с 5% -ен НРЕ, нанесен върху хроматрон, бяха подложени на хемометричен анализ. Наред с изчислените стандартни молекулни глобални и локални индекси за построяване на многопараметричните регресии, бе проверяван и тополого-електронният индекс СТІ. Анализът на получените уравнения показва, че в тях се отразяват силите на междумолекулните взаимодействия с хроматографските фази.

30. Moskovkina M., И.Бангов, "Моделиране на газхроматографско задържане на заместени феноли с помощта на хемометричен подход. Газова хроматография", *Русенски Университет "Ангел Кънчев"*, *Научни трудове*, Т. 39, серия 10, (2002), с.220-224

Резюме:

Проблемите, свързани с идентифициране на фенолни съединения засилват своята актуалност през последните години, тъй като мнозина от заместените феноли влизат в групата на приоритетни замърсители на околната среда.

При хемометричният подход теоретично се търси връзка между хроматографското задържане и структурата на разделените вещества с цел да се постигне безеталонно идентифициране на отделни вещества. В настоящата работа е проведено хемометрично моделиране на ретенното свойство на заместените феноли, разделени в газова хроматография върху три колони с различна полярност: неполярната SE-30, и полярните OV-225 и NGA. Полярните фази се различават по своите донорно-акцепторни свойства. Едно от предизвикателствата при моделиране е да се открие връзката между молекулните дескриптори и механизма на междумолекулните взаимодействия.

В статията са показани резултати от подобнихемометрични анализи.

31. Moskovkina M., И.Бангов, "Моделиране на задържане на заместени феноли в течна хроматография с помощта на хемометричен подход", *Русенски Университет "Ангел Кънчев"*, *Научни трудове*, Т. 39, серия 10, (2002), с.225-229.

Резюме:

Проверена е възможност за моделиране на ретенното свойство при разделяне на група от 21 фенолни съединения разделени във високоефективна течна хроматография (ВЕТХ). Повечето от заместените феноли влизат в група „приоритетни заместители” и са особено опасни за човешкото здраве. Хроматографските методи за установяване на количествен и качествен състав на сложни органични смеси имат редица ограничения, изискват наличие на прецизна скъпопоструваща техника и са свързани с използване на серии от стандартни вещества – свидетели. При хеометричният подход теоретично се търси връзка между хроматографското задържане и структурата на разделените вещества с цел да се постигне безеталонно идентифициране на отделни вещества. В настоящата работа е проведено хеометрично моделиране на ретенното свойство на заместените феноли, като за базов глобален дескриптор е използван тополого-електронният индекс СТІ. Сравнителен анализ на получените многопараметрични регресионни уравнения показва възможности индексът СТІ да се използва за моделиране на ретенното свойство на фенолите.

32. Московкина М., И.Бангов, „Сравнителен анализ на моделиране на задържане на 1,4- бензодиазепини в течна хроматография”, *Сборник научни трудове “Природни науки, Химия, ШУ ”Еп. К.Преславски”*, 2002, с.99-106 .

Структурни аналози – 1,4-бензодиазепини, разделени във ВЕТХ с нормална и обърната фази, бяха подложени на хеометричен анализ за построяване на многопараметрични линейни регресионни уравнения. При благоприятни резултати става възможно да се моделира хроматографско поведение на компоненти в общи смеси, подлагани на хроматографско разделяне с цел прогнозиране на ретенните свойства. Като отделно изследване се проверяваше и описателният потенциал на тополого-електронният индекс СТІ. Резултатите от моделиране бяха подложени на анализ.

33. Николов Н., М.Московкина, “Получаване на V_2O_5 - TiO_2 катализатор промотиран с оксидите на лития и антимона”, *Сборник научни трудове “Природни науки, Химия, ШУ ”Еп. К.Преславски”*, (2002), с. 107-114

Ванадиево-титановите оксидни катализатори показват превъзходни качества като катализатори за парциално окисление на арени. Системата $V_2O_5 - TiO_2$ (анатаз) е в основата на съвременните, модерни катализатори за селективно окисление на о-ксилен до фталов анхидрид [1, 2, 3]. Промотиращото влияние на оксидите на лития и антимона водят до регулиране на киселинно-основните характеристики на катализатора. Ионите на алкалните метали стабилизират ванадиевия компонент във висшата му степен на окисление в сравнение с непромотирания катализатор. Установено е, че йоните на алкал-

ните метали частично неутрализират киселинните центрове на повърхността на катализатора върху които протича адсорбция на о-ксилен с които се намалява неговото деструктивно (крайно) окисление [4].

Наред със целевия продукт на реакцията – фталов анхидрид, в крайната смес присъстват и други странични продукти на парциално окисление – малеинов анхидрид, фталид, о-толуилов алдехид, бензоена киселина и др. Въвеждането на антимоновооксидна добавка, повишава селективността на окисление до фталов анхидрид [5]. Въвеждането на такива добавки като фосфор, калай, антимон и др. цели регулиране на активността по дължина на каталитичния слой, която се следи чрез температурата в горещата зона [6, 7].

1. Получен е високоселективен $V_2O_5 - TiO_2$ (анатаз) катализатор за окисление на о-ксилен до фталов анхидрид, промотиран с оксидите на лития и антимона.

2. Определено е оптималното количество на промоторашите добавки.

3. Селективността на получения полипромотиран катализатор по отношение на целевия продукт – фталов анхидрид превъзхожда тази на непромотирания катализатор при обемни скорости 1200 – 3000 h^{-1} .

4. Наблюдава се пълно отсъствие на страничните продукти на реакцията (бензоена киселина и фталид) при обемни скорости до 2400 h^{-1} , с което се повишава чистотата на фталовия анхидрид.

34. Московкина М., И.Бангов, “Моделиране на газхроматографско задържане на бензодиазепини върху неполярна фаза”, *Сборник доклади на Юбилейна научна конференция ”40 години Сливенски колеж”*, Т. 1, (2001), с. 46-51

Моделиране на качествена връзка между структурата на 1,4-бензодиазепини и тяхното задържане върху неполярна фаза SE-30 в газова хроматография е направено с помощта на химиметричен подход. Изчислени са над 20 молекулни индекси за петнадесет 1,4-бензодиазепини, които са протирани за дескриптори при моделиране на газхроматографско задържане. Химиметричните модели включват дескриптори, описващи скалярни адитивни свойства на молекулите и тези, описващи полярни взаимодействия. Модели с най-добри статистически характеристики включват топологичен индекс, квантови или молекула-електронни индекси. Индексите, включени в моделите, могат да служат за обяснение механизмите на газхроматографското задържане на дибензодиазепините върху неполярна фаза.

35. Николов Н., М.Московкина, Получаване на ванадиево-титанов катализатор промотиран с литиев фосфат”, *Сборник доклади на Юбилейна научна конференция ”40 години Сливенски колеж”*, Т. 1, (2001), с. 52-55

Получен е $V_2O_5-TiO_2$ (анатаз) манесен катализатор за селективно окисление на о-ксилен до фталов анхидрид. Изследвано е промотиращата дейност на Li_2PO_4 върху селективността на катализатора. Установено е оптималното количество на промотиращата добавка. Проверено е качеството на катализатора при вариране на работните скорости. Продуктите на каталитичното окисление са характеризирани с хроматографски. Резултатите са сравнени с тези на аналогични промишлени образци.

36. Московкина М., И.Бангов, “Моделиране на количествена връзка между структура и задържане на алкилфеноли в газова хроматография”, *Русенски Университет “Ангел Кънчев” Научни трудове*, Т. 38, серия 10, (2001), с. 138-142

Една от задачите на съвременния химически анализ е идентифицирането на малки количества вещества в смес с целен продукт. Въпреки разширени експериментални възможности за детектиране на веществата в следи, прилагането на химически подход може да донесе спомагателна информация, облекчаваща решението.

Моделиране на хроматографското задържане се използва широко през последните години за разширяване възможности за безотпадно идентифициране на компоненти в сложни хроматографски смеси.

В настоящата работа е моделирано гадхроматографското задържане за серия от десет многозаместени алкилфеноли върху фази с различна полярност – не-полярната фаза НРЕ и полярната OV-225 неподвижна фаза. Структурите на анализираната серия вещества и експерименталните данни за задържане взети от литература [1,2], са показани в Таблица 1.

37. Николов Н., М.Московкина, Промотиране на ванадиево-титанов катализатор за окисление на о-ксилен до фталов анхидрид с оксидите на кобалта и никела”, *Русенски Университет “Ангел Кънчев” Научни трудове*, Т. 38, (2001), с.134-137

Ванадиево-оксидните катализатори показват презъходни качества като катализатори за парциално окисление на арени. Системата $V_2O_5 - TiO_2$ (анатаз) е в същата на съвременните модерни катализатори за селективно окисление на о-ксилен до фталов анхидрид [1,2,3].

Кобалтовият и никеловия оксиди са важни компоненти в някои промишлени катализатори за селективно окисление на заместени ароматни вещества до съответните анхидриди [4] и за селективно окисление на парафини до съответните наситени киселини и нитрили [5].

Наред със целевия продукт на реакцията - фталов анхидрид, в крайната смес присъстват и други странични продукти на парциално окисление - малеинов анхидрид, фталид, о-толуолон алдехид, бензойна киселина и др.

Въвеждането на 3d металите и в частност на кобалта и никела цели промотиране на системата $V_2O_5 - TiO_2$ (анатаз), което довежда до промяна на селективността на катализатора [6, 7, 8]. Качеството на целевия продукт (фталов анхидрид) изисква минимално съдържание на фталид (<0,1%). Въвеждането на промотиращите добавки (кобалт и никел) намалява каталитичната селективност спрямо фталид, с което чистотата на фталовия анхидрид се повишава.

38. Николов Н., М.Московкина, “Получаване на ванадиево-титанов оксиден катализатор от отработен промишлен образец”, *Сборник от доклади на научна конференция - ВВВУ”Г.Бенковски”*. Долна Митрополия, Т. 1, (1998), с. 231 -234.

Регенерирането или повторното използване на промишлените катализатори в последните години намира все по-голямо практическо приложение. Това се налага както от финансови съображения висока цена на катализаторите, така и от сериозни научни постижения в тази насока. В редица страни загубиата активност каталитична контактна маса се връща в завода производител и се използва за производство на нов катализатор. Напоследък се натрупаха значителни количества от дезактивиран, промишлен $V_2O_5 - TiO_2$ (анатаз) катализатор за окисление на о-ксилен до фталов анхидрид. Установено е [1], че под влияние на високите температури и редукционната среда TiO_2 преминава от анатазна в рутилова модификация, в резултат на което, активността на катализатора рязко намалява. След експлоатация от 2 години в промишлени условия, катализаторът трябва да бъде подменен. Интерес представлява ванадиевата съставка от контактната маса, която може да се регенерира и повторно да се използва за приготвяне на нов катализатор [2].

Целта на настоящото изследване е синтезиране на оксиден ванадиево-титанов катализатор, като ванадиевият компонент е извлечен от отработен промишлен катализатор за окисление на о-ксилен до фталов анхидрид под формата на ванадил оксалат. От литературните данни [3, 4, 5] се вижда, че най-добра каталитична активност и селективност проявява катализатор със състав: 7% $V_2O_5 - 93\% TiO_2$ (анатаз), поради което приготвената от нас каталитична маса е с такъв състав. Селективността на получения катализатор е сравнена с тази на промишлен образец F 04-25 (BASF).

39. Николов Н., М.Московкина, “Извличане на ванадиев компонент от отработен промишлен катализатор в ултразвуково поле”, *Сборник от доклади на научна конференция - ВВВУ”Г.Бенковски”*. Долна Митрополия, Т. 1, (1998), с. 235 –238

Ванадиево-оксидните катализатори след експлоатация от няколко години постепенно губят своята активност и селективност, поради което е нужна тяхната подмяна.

Отработените промишлени катализатори все още не се използват изцяло за преработка или регенерация, въпреки че ванадият е скъп и дефицитен метал. Методите за извличане на ванадиевия компонент включват предимно химична обработка с киселини - H_2SO_4 , HCl , $H_2C_2O_4$ [1,2,3,4], алкални хидроксиди [5,6,7], амоняк [8] и др.

Техни недостатъци са основно високата температура - над $100^\circ C$ и големата продължителност - от 2 до 5 часа, при които се извършва извличането.

Предложеният и разработен преди от нас метод [9] за отделяне на отработената каталитична маса от инертния носител в ултразвуково поле (УЗ) се доразви и с едновременното извличане на ванадиевата съставка от отработен $V_2O_5 - TiO_2$ (анатаз) катализатор в присъствие на оксалова киселина. Направено е сравнително разглеждане на степента на извличане с и без ултразвук.

40. Dimov N., M.Moskovkina, “New Aspects of Quantitative Structure-Retention Relationships in chromatography”, *Journal of Chromatography*, Vol. 552, 1991, p. 59-69, I.F.- 4.36

Резюме:

Публикация, в която са формулирани основните аспекти за всички последвали хеометрични изследвания. Изследвана е група от 16 структурни аналога -1,4-бензодиазепини, разделени в 5 различни хроматографски техники: ГХ, ТХ(адс), ВЕТХ, ТСХ(норм) и ТСХ(адс). За всички хроматографски системи бяха създадени математични модели (във вид на многопараметрични линейни регресии); беше извършен хеометричен анализ; бяха посочени т.нар.

«структурни фрагменти с *хроматофорно влияние*». Беше показано, че за създаване на адекватни математични модели е необходимо в тях да бъдат включени структурни молекулни дескриптори с хроматофорно действие.

41. Dimov N., M. Moskovkina, O. Mekenyay "Discrimination of the Contribution to the Total Gas-Chromatographic Retention of Monobenzene Substituted Derivatives", *Communications of the Department of Chemistry*, Vol. 24, 1991, № 2, p. 251-256, I.F. -0.156

Резюме:

Първата публикация е от периода на зараждането QSRR-изследвания и се отнася към прилагане на хеометричен подход към група от 10 кислород-съдържащи бензенови съединения разделени в газхроматографска колона с ниска полярност (OV-101). Данните за задържане (Индексите на *Kovats*) бяха получени и изчислени като собствен хроматографски експеримент и корелирани със структурни молекулни индекси, проверяване за дескриптори с цел получаване на уравнения за безеталонноизчисляване на задържането.

Изготвил:

Гл.ас.д-р. Марина Московкина