

**РЕЗЮМЕТА НА РЕЦЕНЗИРАНИТЕ НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ
на гл. ас. д-р Иван Любомиров Минков**

представени за участие в конкурс за заемане на академична длъжност „доцент”
по професионално направление 4.2.Химически науки (Физикохимия),
обявен в ДВ брой 64 от 30.07.2024 г.

РЕЗЮМЕТА НА ВСИЧКИ ПУБЛИКАЦИИ
(Приложение 10A.AllPublicationsList.pdf)

1. Tz. Ivanova, **I. Minkov**, I.Panaiotov, P. Saulnier, J.E. Proust, Dilatational properties and morphology of surface films spread from clinically used lung surfactants, *Coll. Polym. Sci.* 282 (2004) 1258-1267, doi:10.1007/s00396-004-1073-8

Abstract

The dilatational properties, structure, and morphology of the surface films spread at the air–water interface from complex lipid/protein systems were studied by measuring the surface pressure–area and surface potential–area isotherms, the surface rheological properties, and AFM images. The commercially available lung surfactants Alveofact, Curosurf, Survanta, and Exosurf were used as examples. The isotherms of the studied lung surfactant surface films are compared with model lipid and protein monolayers spread from bulk solutions. On the basis of a simple rheological model, the values for the elasticity and the specific time of relaxation related to the reorganization processes occurring in the monolayers were calculated. The spread films of natural surfactants Curosurf and Alveofact show a high effectiveness of spreading and respreading under the conditions of this study. These observations were confirmed by AFM imaging.

Резюме

Дилатационните свойства, структурата и морфологията на повърхностните филми, нанесени на границата въздух-вода от сложни липидно-белтъчни системи, бяха изследвани чрез измерване на изотермите повърхностно налягане-площ и повърхностен потенциал-площ, реологичните свойства на повърхността и AFM изображения. Като проби за анализ бяха използвани наличните в търговската мрежа белодробни повърхностноактивни препарати Alveofact, Curosurf, Survanta и Exosurf. Изотермите на изследваните повърхностни филми от белодробни сурфактанти са сравнени с моделни липидни и белтъчни монослоеве, нанесени от обемни разтвори. Въз основа на прост реологичен модел са изчислени стойностите на еластичността и специфичното време на релаксация, свързани с процесите на реорганизация, протичащи в монослоеве. Нанесените филми на естествените повърхностноактивни вещества Curosurf и Alveofact показват висока ефективност на разтичане и повторно разтичан при условията на проведеното изследване. Наблюдения бяха потвърдени и чрез AFM изображения.

2. **I. Minkov**, J. Proust, P. Saulnier, Tz. Ivanova, I. Panaiotov, Behaviour of lipid nanocapsules of a novel class at air – water interface, *Nanoscience & Nanotechnology* 4 (2004) 284-287, E. Balabanova, I. Dragieva (Eds.), издателство: Heron Press, Sofia

Abstract

By measuring the evolution of the surface pressure, relative surface area change and surface potential the behavior of lipid nanocapsules (NC) at air – water interface was investigated. A kinetic approach, describing in details variety of the processes occurring during the formation of a surface film, was proposed and the corresponding kinetic constants were estimated.

Резюме

Чрез измерване на еволюцията на повърхностното налягане, промяната на относителната повърхностна площ и повърхностния потенциал е изследвано поведението на липидни нанокapsули (NC) на границата въздух - вода. Предложен е кинетичен подход, описващ в детайли разнообразни процеси, протичащи по време на образуването на повърхностен филм, и са оценени съответните кинетични константи.

3. **I. Minkov**, Tz. Ivanova, I. Panaiotov, J. Proust, P. Saulnier, Role of the lipid content on the interfacial stabilisation of lipid nanocapsules, *Nanoscience & Nanotechnology* 5 (2005) 250-253, E. Balabanova, I. Dragieva (Eds.), издателство: Heron Press, Sofia

Abstract

By measuring the evolution of the surface pressure, relative surface area change and surface potential, the behaviour at air-water interface of three compositions lipid nanocapsules (LNC) with different phospholipid amount was studied and compared. The kinetic approach developed in [1] was successfully applied for all samples and the corresponding kinetic constants were estimated. The comparison of the mixed model isotherms with those of LNC as well as the values of their elasticity confirms the formation of a mixed monolayer, after the interfacial disaggregation of LNC.

Резюме

Чрез измерване на еволюцията на повърхностното налягане, промяната на относителната повърхностна площ и повърхностния потенциал е изследвано и сравнено поведението на границата въздух-вода на три вида липидни нанокapsули (LNC) с различно количество фосфолипиди. Кинетичният подход, разработен в [1], беше успешно приложен за всички проби и бяха оценени съответните кинетични константи. Сравнението на изотермите на смесения модел с тези на LNC, както и стойностите на тяхната еластичност, потвърждават образуването на смесен монослой, след разпадане на LNC върху повърхността.

4. **I. Minkov**, Tz. Ivanova, I. Panaiotov, J. Proust, P. Saulnier, Reorganization of lipid nanocapsules at air–water interface I. Kinetics of surface film formation, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 45 (2005) 14-23, doi:10.1016/j.colsurfb.2005.03.009

Abstract

The size, the electrical properties and the behaviour at air–water interface of lipid nanocapsules (LNC) with various compositions were investigated. Two populations of LNC are presented in

the suspension after the preparation: with (LNC II) and without (LNC I) phospholipid molecules. After the spreading at air–water interface, a rapid disaggregation of LNC I, located in the vicinity of interface, occurs leading to formation of surface film. The phospholipid molecules stabilize the structure of nanocapsules and LNC II are more stable at the interface in comparison with LNC I. The formation of a surface film was followed after by measuring the evolution of the surface pressure, relative surface area change and surface potential. A kinetic approach describing the various processes during the surface film formation was proposed. The corresponding kinetic constants were estimated.

Резюме

Изследвани са размерът, електрическите свойства и поведението на границата въздух-вода на липидни нанокapsули (LNC) с различен състав. В суспензията след приготвянето са представени две популации LNC: с (LNC II) и без (LNC I) фосфолипидни молекули. След нанасянето им на границата въздух-вода се наблюдава бързо разпадане на LNC I, разположен в близост до границата, което води до образуване на повърхностен филм. Фосфолипидните молекули стабилизират структурата на нанокapsулите и LNC II са по-стабилни на повърхността в сравнение с LNC I. Формирането на повърхностния филм е проследено чрез измерване на еволюцията на повърхностното налягане, промяната в относителната повърхностна площ и повърхностният потенциал. Предложен е кинетичен подход, описващ различните процеси по време на образуването на повърхностния филм. Оценени са съответните кинетични константи.

5. **I. Minkov**, Tz. Ivanova, I. Panaiotov, J. Proust, P. Saulnier, Reorganization of lipid nanocapsules at air–water interface Part 2. Properties of the formed surface film, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 44 (2005) 197-203, doi:10.1016/j.colsurfb.2005.07.001

Abstract

The state, electrical and dilatational rheological properties of surface films formed at air–water interface from lipid nanocapsules (LNC) with various compositions as well as model monolayers formed by the LNC constituents – Labrafac[®], Solutol[®] and Lipoid[®] are investigated. These nanocapsules constitute potential drug delivery systems where lipophilic drug will be loaded in their core. The study of the model Labrafac[®]/Solutol[®] (Lab/Sol) mixed monolayers shows behavior close to the ideal. Small negative deviations in the mean molecular areas „ a “ and dipole moments „ μ “, are observed. All studied monolayers have elastic behavior during the small continuous compressions. The comparison between the properties of surface films formed from LNC with those of the model monolayers confirms the idea developed in the kinetic study [I. Minkov, Tz. Ivanova, I. Panaiotov, J. Proust, P. Saulnier, Reorganization of lipid nanocapsules at air–water interface: 1. Kinetics of surface film formation, *J. Colloids Surf. B: Biointerfaces*, submitted for publication.] that the surface films formed after a rapid disaggregation of the unstable nanocapsule fraction (LNC I) contains mainly Labrafac and Solutol. The Labrafac molar part (x_{Lab}) in the formed Lab/Sol mixed layer is established.

Резюме

Изследвани са състоянието, електрическите и дилатационните реологични свойства на повърхностни филми, образувани на границата въздух-вода от липидни нанокapsули (LNC) с различен състав, както и на моделни монослоеви, образувани от съставките на LNC – Labrafac[®], Solutol[®] и Lipoid[®]. Тези нанокapsули представляват потенциални системи за доставяне на лекарства, при които в ядрото им ще бъде разтворено липофилно лекарство. Изследването на моделните смесени монослоеви Labrafac[®]/Solutol[®] (Lab/Sol)

показва поведение, близко до идеалното. Наблюдават се малки отрицателни отклонения в средните молекулни площи „ a “ и диполните моменти „ μ “. Всички изследвани монослоеве имат еластично поведение по време на малки непрекъснати компресии. Сравнението между свойствата на повърхностните филми, образувани от LNC, с тези на моделните монослоеве потвърждава идеята, развита в кинетичното изследване [I. Minkov, Tz. Ivanova, I. Panaiotov, J. Proust, P. Saulnier, Reorganization of lipid nanocapsules at air–water interface: 1. Kinetics of surface film formation, *J. Colloids Surf. B: Biointerfaces*, submitted for publication.], че повърхностните филми, образувани след бързото разпадане на нестабилната фракция нанокапсули (LNCI), съдържат основно Labrafac и Solutol. Установена е моларната част на Labrafac (x_{Lab}) в образувания смесен слой Lab/Sol.

6. **I. Minkov**, Tz. Ivanova, I. Panaiotov, J. Proust, R. Verger, Reorganization of lipid nanocapsules at air–water interface 3. Action of hydrolytic enzymes HLL and pancreatic PLA₂, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 45 (2005) 24-34, doi:10.1016/j.colsurfb.2005.07.002

Abstract

The action of the hydrolytic enzymes humicola lanuginosa lipase (HLL) and pancreatic phospholipase A₂ (PLA₂) on monolayers formed from lipid nanocapsules (LNC) and model monolayers containing their components, Labrafac[®], Solutol[®] and Lipoid[®], is studied by simultaneous measuring the changes in the film area and the surface potential in the “zero order” trough at constant surface pressure (π). The kinetic models describing the hydrolysis by HLL of the Labrafac, Solutol and their mixtures have been proposed. By using the developed theoretical approach together with the experimental results the surface concentrations of the substrates, hydrolysis products and values of the global kinetic constants were obtained. The comparison between the global kinetic constants in the case of HLL hydrolysis of pure Labrafac, Solutol monolayers and those of the model mixed Labrafac/Solutol monolayers, shows that the rates of hydrolysis are of the same order of magnitude, i.e. an additivity of the HLL enzyme action is observed. The composition of the mixed Labrafac/Solutol monolayer, formed after the interfacial LNC destabilization, was estimated.

Резюме

Действието на хидролитичните ензими humicola lanuginosa липаза (HLL) и панкреатична фосфолипаза A₂ (PLA₂) върху монослоеве, образувани от липидни нанокапсули (LNC), и моделни монослоеве, съдържащи техните компоненти, Labrafac[®], Solutol[®] и Lipoid[®], е изследвано чрез едновременното измерване на промените в площта на филма и повърхностния потенциал в Ламюировата вана от „нулев порядък“ при постоянно повърхностно налягане (π). Предложени са кинетични модели, описващи хидролизата чрез HLL на Labrafac, Solutol и техните смеси. С помощта на разработения теоретичен подход заедно с експерименталните резултати са получени повърхностните концентрации на субстратите, продуктите на хидролизата и стойностите на глобалните кинетични константи. Сравнението между глобалните кинетични константи в случай на хидролиза на HLL на чисти монослоеве Labrafac, Solutol и тези на моделни смесени монослоеве Labrafac/Solutol показва, че скоростите на хидролиза са от един и същи порядък, т.е. наблюдава се адитивност в действие на ензима HLL. Оценен е съставът на смесения монослой Labrafac/Solutol, образуван след междуфазовата дестабилизация на LNC.

7. K. Mircheva, I. Minkov, Tz. Ivanova, I. Panaiotov, J.E. Proust, R. Verger, Comparative study of lipolysis by PLA₂ of DOPC substrates organized as monolayers, bilayer vesicles and nanocapsules, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 67 (2008) 107-114, doi:10.1016/j.colsurfb.2008.08.007

Abstract

The water-soluble lipolytic enzymes act at the interface of insoluble lipid substrates, where the catalytic step is coupled with various interfacial phenomena as enzyme penetration, solubilization of reaction products, loss of mechanical stability of organized assemblies of phospholipids molecule, etc. One biologically relevant example is the enzymatic hydrolysis of DOPC by PLA₂, which results in cleavage of phospholipids molecules into water insoluble lipolytic products, namely oleic acid and lysophospho-lipid. In general, the enzymatic activity depends on the substrate organization and molecular environment of the catalytic reaction. The lipolysis by phospholipase A₂ of dioleoylphosphatidylcholine substrates organized as monolayer, bilayers vesicles and lipid nanocapsules was studied by measuring the decrease of the surface area at constant surface pressure or increase of the surface pressure at constant area at air–water interface. A kinetic model describing the coupling of the catalytic act with corresponding interfacial phenomena was developed. By using the kinetic model the values for the global hydrolytic kinetic constants were obtained. The obtained value for the monolayer is five orders of magnitude higher than this obtained with small unilamellar vesicles and six orders of magnitude higher than those obtained with lipid nanocapsules. The comparison shows that the enzymatic catalytic act occurring in the lipid environment of the monolayer is more efficacious than at the vesicle and nanocapsules interfaces.

Резюме

Водноразтворимите липолитични ензими действат на границата между неразтворими липидни субстрати, където каталитичната стъпка е свързана с различни междуфазови явления като проникване на ензимите, разтваряне на реакционни продукти, загуба на механична стабилност на агрегати от фосфолипидни молекули и др. Един от биологично значимите примери е ензимната хидролиза на DOPC от PLA₂, която води до разпадане на фосфолипидните молекули на неразтворими във вода липолитични продукти, а именно олеинова киселина и лизофосфолипид. Като цяло ензимната активност зависи от организацията на субстрата и молекулярната среда на каталитичната реакция. Липолизата от фосфолипаза A₂ на диолеилфосфатидилхолинови субстрати, организирани като монослой, бислойни везикули и липидни нанокapsули, е изследвана чрез измерване на намаляването на повърхностната площ при постоянно повърхностно налягане или увеличаването на повърхностното налягане при постоянна площ на границата въздух-вода. Разработен е кинетичен модел, описващ връзката на каталитичното действие със съответните междуфазови явления. С помощта на кинетичния модел са получени стойностите на глобалните хидролитични кинетични константи. Получената стойност за монослоя е с пет порядъка по-висока от тази, получена при малки унламарни везикули, и с шест порядъка по-висока от тази, получена при липидни нанокapsули. Сравнението показва, че ензимният каталитичен акт, протичащ в липидната среда на монослоя, е по-ефективен, отколкото на повърхността на везикулите и нанокapsулите.

8. **I. Minkov**, Tz. Ivanova, I. Panaiotov, J.E. Proust, P. Saulnier, Kinetics of reorganization of lipid nanocapsules at air–water interface, *Ann. Univ. Sofia* 101 (2009) 45-62

Abstract

The kinetics of diffusion, disaggregation and formation of Labrafac[®] surface films from aqueous dispersions of lipid nanocapsules (LNC) at flat, concave and convex air-water interfaces was investigated. The evolution of surface pressure was measured by means of Langmuir balance, pendant drop and rising bubble methods. Kinetic approach, which describes the consecutive processes of LNC I, diffusion, disaggregation and formation of a surface film is proposed and confronted with the experimental data. The kinetics is diffusion or film formation limited depending on the LNC I bulk concentration, surface saturation of the formed monolayer and the geometry of the system. The obtained values of the kinetic constant of LNC I disaggregation are in agreement with the previous results obtained after LNC deposition at the air-water interface and confirm the idea that the way of delivery of the capsules and the shape of the interface do not affect the mechanism of their disaggregation and surface film formation.

Резюме

Изследвана е кинетиката на дифузия, дезагрегация и образуване на повърхностни филми на Labrafac[®] от водни дисперсии на липидни нанокapsули (LNC) при плоски, вдлъбнати и изпъкнали фазови граници въздух-вода. Еволюцията на повърхностното налягане е измерена чрез методите на Лангмуиоровата везна, на висящата капка и на издуващо се мехурче. Предложен е кинетичен подход, който описва последователните процеси на дифузия на LNC I, дезагрегацията им и образуването на повърхностен филм, и е съпоставен с експерименталните данни. Кинетиката е дифузионно ограничена или ограничена от кинетиката на образуване на филма в зависимост от обемната концентрация на LNC I, степента на насищане на повърхността на образувания монослой, както и от геометрията на системата. Получените стойности на кинетичната константа на дезагрегация на LNC I са в съгласие с предишни резултати, получени след отлагане на LNC на границата въздух-вода, и потвърждават идеята, че начинът на доставяне на капсулите и формата на границата не влияят върху механизма на тяхната дезагрегация и образуване на повърхностен филм.

9. **I. Minkov**, Tz. Ivanova, J. Proust, P. Saulnier, Influence of the phospholipid type on the interfacial stability of a lipid nanocapsules spread at air – water interface, *Nanoscience&Nanotechnology* 9 (2009) 221-224, редактор/и: E. Balabanova, I. Dragieva (Eds.), издателство: Heron Press

Abstract

The interfacial reorganization of nanocapsules containing triglyceride core, phospholipid layer and outer layer from short polyethylen glycol (PEG) molecules leads to formation of mixed films at the air/water interface. Kinetic scheme and model describing the variety of processes occurring during the formation of surface film were previously proposed. In the present study, the influence of phospholipid type on nanocapsules stability is examined. Four phospholipids with different acyl chain length and degree of saturation were used during the nanocapsules formulation – dipalmitoylphosphatidylethanolamine (DPPE), distearoylphosphatidylethanolamine (DSPE), dioleoylphosphatidylcholine (DOPC), dilauroylphosphatidylcholine (DLPC). The kinetic model was applied and corresponding kinetic constants, characterizing the nanocapsules stability, were found. The comparison reveals that phospholipids with unsaturated chains (DOPC) and this with longest acyl chain (DSPE) stabilize the dispersions to a greater extent than DPPE. In the case of

DLPC obtained nanocapsules were polydispersed and unsuitable for quantitative characterization.

Резюме

Междуфазовата реорганизация на нанокapsули, съдържащи триглицеридна сърцевина, фосфолипиден слой и външен слой от къси молекули полиетиленгликол (ПЕГ), води до образуване на смесени филми на границата въздух/вода. По-рано бяха предложени кинетична схема и модел, описващи разнообразието от процеси, протичащи по време на образуването на повърхностен филм. В настоящото изследване е разгледано как влияе вида на фосфолипидите върху стабилността на нанокapsулите. По време на формулирането на нанокapsулите са използвани четири фосфолипида с различна дължина на ацилната верига и различна степен на насищане - дипалмитоилфосфатидилханоламин (DPPE), дистеарилфосфатидиетаноламин (DSPE), диолеоилфосфатидилхолин (DOPC), дилауроилфосфатидилхолин (DLPC). Приложен е кинетичният модел и са намерени съответните кинетични константи, характеризиращи стабилността на нанокapsулите. Сравнението показва, че фосфолипидите с ненаситени вериги (DOPC) и тези с най-дълга ацилна верига (DSPE) стабилизират дисперсиите в по-голяма степен от DPPE. В случая на DLPC получените нанокapsули са полидиспергирани и неподходящи за количествено характеризирани.

10. E. Tsankova, D. Lazarova, A. Tsanova, Ts. Marinova, P. Jotovski, **Iv. Minkov**, G. Zlateva, Application of Innovation Methods at Foreign Students in Medicine for Optimization of Learning Process in Pre-clinical Education, *Trakia Journal of Sciences* 8(3) (2010) 373-375

Abstract

PURPOSE: Purpose of this study is to follow the necessity of creation of terminological reference book in Bulgarian and English language, including terms and phrases, common in the specialized literature. These terms and phrases have to be explained easily in comprehensive way, without reducing their scientific value, in part of the studied pre-clinical disciplines: human biology, cytology and histology, physics and biophysics, chemistry and biochemistry, and human anatomy. **METHODS:** Anonymous inquiry was conducted among foreign students, regarding necessity of creation of terminological reference book in Bulgarian and English language and preferred design of educative handbook. **RESULTS:** Most of the students approve the idea of creating such handbook, finding it useful in assimilation of knowledge in pre-clinical disciplines. **CONCLUSIONS:** Based on the analysis of the pedagogical experiment, it could be concluded that inquiry results completely match the direct observation of lecturers in different disciplines and strengthen their opinion regarding the need of creating such handbook and implementation of additional forms of education.

Резюме

ЦЕЛ: Целта на настоящото изследване е да се проследи необходимостта от създаване на терминологичен справочник на български и английски език, включващ термини и фрази, които се срещат в специализираната литература. Тези термини и фрази трябва да бъдат обяснени лесно и изчерпателно, без да се намалява научната им стойност, в част от изучаваните предклинични дисциплини: биология на човека, цитология и хистология, физика и биофизика, химия и биохимия и анатомия на човека. **МЕТОДИ:** Проведено е анонимно допитване до чуждестранни студенти относно необходимостта от създаване на терминологичен справочник на български и английски език и предпочитания дизайн на учебното помагало. **РЕЗУЛТАТИ:** Повечето от студентите одобряват идеята за създаване

на такъв справочник, като го намират за полезен при усвояването на знанията по предклиничните дисциплини. **ЗАКЛЮЧЕНИЯ:** Въз основа на анализа на педагогическия експеримент може да се заключи, че резултатите от допитването напълно съвпадат с преките наблюдения на преподавателите по различни дисциплини и затвърждават мнението им относно необходимостта от създаване на такъв наръчник и прилагане на допълнителни форми на обучение.

11. **Ivan Minkov**, Emil Manev, Svetla Sazdanova, Kiril Kolikov, Tests of the modified device for studying osmotic processes and analysis of the results obtained at varied experimental conditions, *IV International conference of young scientists, Plovdiv* (2012) 97-100

Abstract

Osmotic processes in aqueous solutions of sucrose was studied under varied experimental conditions: constant and variable solution volume; different concentrations (0.05 – 0.3 mol/L) and temperatures (22 – 42°C). The obtained experimental dependences are in a reasonable agreement with the theoretical calculations through the so-called “Van’t Hof Law”.

Резюме

Осмотичните процеси във водни разтвори на захароза са изследвани при различни експериментални условия: постоянен и променлив обем на разтвора; различни концентрации (0,05 - 0,3 mol/L) и температури (22 - 42°C). Получените експериментални зависимости са в разумно съответствие с теоретичните предсказания на така наречения „закон на Ван'т Хоф“.

12. **Ivan Minkov**, Georgi Krustev, Emil Manev, Kiril Kolikov, Average hydrostatic pressure on smooth solid surfaces. Application to membrane osmometry, *40 Years Shumen University 1971-2011* (2012) 359-367

Abstract

Hydrostatic pressure is an unusual physical parameter, related to numerous applications in science and industry. This work examines the average hydrostatic pressure exerted upon some frequent for the practice types of planar (rectangular and circular) and corresponding non-planar smooth surfaces of solid bodies immersed in a homogeneous liquid. The results obtained here are applied for the estimation of the osmotic pressure in colloidal and low molecular substance solutions, using semipermeable membranes. Further on, the maximal absolute and relative errors in the calculation of the osmotic pressure are assessed for the different cases. We expect the results obtained in our work to be applicable in colloid science, molecular biology, medicine, etc.

Резюме

Хидростатичното налягане е универсален физически параметър с множество приложения в науката и практиката. Статията изследва средното хидростатично налягане върху някои често срещани в практиката типове повърхности на твърди тела, потопени в хомогенна течност, а именно плоски (правоъгълни и кръгли) и съответстващи неплоски, гладки повърхности. Получените резултати са приложени за оценяване на осмотичното налягане във водни разтвори на колоиди и нискомолекулни вещества, като се използват полупропускливи мембрани. Определени са съответно и максималните абсолютна и относителна неточности в оценката на осмотичното налягане за различни случаи.

Очакваме нашите резултати да намерят приложение в колоидната наука, молекулярната биология, медицината и т. н.

13. **I. Minkov**, K. Mircheva, N. Grozev, Tz. Ivanova, I. Panaiotov, Properties of mixed monolayers of clinical lung surfactant, serum albumin and hydrophilic polymers, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 101 (2013) 135-142, doi:10.1016/j.colsurfb.2012.05.038

Abstract

It is now established that the surface activity of the clinically used lung surfactant is reduced by serum Proteins and can be restored by adding the hydrophilic polymers. The mechanisms of lung surfactant inactivation by serum proteins and restoring effect by the hydrophilic polymers remain not completely understood. In this paper the state and rheological dilatational properties of surface films formed from clinical lung surfactant Exosurf, Survanta, Curosurf and Alveofact in the presence of serum albumin (BSA) and hydrophilic polymers polyvinylpyrrolidone (PVP), polyethylene glycol (PEG) and Dextran were studied. The obtained results suggest that the lung surfactant and BSA mixtures spread at air–water interface form a DPPC/BSA mixed monolayers with lower content of DPPC. The presence of hydrophilic polymers PVP, PEG and Dextran restore the DPPC content in the surface film. The effectiveness of the DPPC spreading and formation of better compacted film increases in order Exosurf, Survanta, Curosurf, Alveofact. The obtained results are in accordance with the generally admitted ideas about the mechanisms of serum protein inactivation and restoring effect of hydrophilic polymers based on the previously studies of the lung surfactant adsorption rate.

Резюме

Понастоящем е установено че повърхностната активност на клинично използвания белодробен сърфактант се понижава от серумните протеини и може да бъде възстановена чрез добавяне на хидрофилни полимери. Механизмите на инактивиране на белодробния сърфактант от серумните протеини и възстановяването на ефекта от хидрофилните полимери все още не са напълно изяснени. В тази статия са изследвани състоянието и реологичните дилатационни свойства на повърхностни филми, образувани от клиничните белодробни сърфактанти Exosurf, Survanta, Curosurf и Alveofact в присъствието на серумен албумин (BSA) и хидрофилни полимери поливинилпиролон (PVP), полиетиленгликол (PEG) и декстран. Получените резултати показват, че смесите от белодробен сърфактант и BSA нанесени на границата въздух-вода, образуват смесени монослое DPPC/BSA с по-ниско съдържание на DPPC. Наличието на хидрофилни полимери PVP, PEG и декстран възстановява съдържанието на DPPC в повърхностния филм. Ефективността на разстилане на DPPC и образуването на по-добре уплътнен филм се увеличава в реда Exosurf, Survanta, Curosurf, Alveofact. Получените резултати са в съответствие с общоприетите представи за механизмите на инактивиране на серумните протеини и възстановяващия ефект на хидрофилните полимери, основани на предишни изследвания на скоростта на адсорбция на белодробния сърфактант.

14. **I. Minkov**, E. Manev, S. Sazdanova, K. Kolikov, Influence of the experimental conditions on the osmotic pressure in aqueous solutions, *Ann. Shumen Univ.*, vol. XXII B1 (2013) 17-27

Abstract

Kinetics of the osmotic process in aqueous sucrose solutions was studied at two different regimes (constant and variable solution volume) in a wide range of solute concentrations 0.02 – 1.0 mol/L. The obtained experimental dependences are in agreement with the expected acceleration of the osmosis upon raising the solute concentration. Yet, they reveal striking divergence in the rates of the process at constant and variable solution volume. The rise of pressure is much slower at variable volume, although the osmotic process occurs at a markedly faster rate of solvent influx.

Резюме

Кинетиката на осмотичния процес във водени разтвори на глюкоза е изследвана при два различни режима (постоянен и променлив обем) в широк концентрационен интервал: 0.02 – 1.0 мол/л. Получените експериментални зависимости са в съгласие с очакваното ускоряване на осмозата при повишаване на концентрацията, но същевременно показват драматични разлики в скоростите на процеса при постоянен и променлив обем. Налягането се повишава много по-бавно при променлив обем, макар водният поток към разтвора да е много по-голям.

15. **Ivan L. Minkov**, Emil D. Manev, Svetla V. Sazdanova, Kiril H. Kolikov, Equilibrium and dynamic osmotic behaviour of aqueous solutions with varied concentration at constant and variable volume, *The Scientific World Journal* (2013), doi:10.1155/2013/876897

Abstract

Osmosis is essential for the living organisms. In biological systems the process usually occurs in confined volumes and may express specific features. The osmotic pressure in aqueous solutions was studied here experimentally as a function of solute concentration (0.05 - 0.5 M) in two different regimes: of constant and variable solution volume. Sucrose, a biologically active substance, was chosen as a reference solute for the complex tests. A custom made osmotic cell was used. A novel operative experimental approach, employing limited variation of the solution volume, was developed and applied for the purpose. The established equilibrium values of the osmotic pressure are in agreement with the theoretical expectations and do not exhibit any evident differences for both regimes. In contrast, the obtained kinetic dependences reveal striking divergence in the rates of the process at constant and varied solution volume for the respective solute concentrations. The rise of pressure is much faster at constant solution volume, while the solvent in flux is many times greater in the regime of variable volume. The results obtained suggest a feasible mechanism for the way in which the living cells rapidly achieve osmotic equilibrium upon changes in the environment.

Резюме

Осмозата е от съществено значение за живите организми. В биологичните системи процесът обикновено протича в ограничени обеми и може да има специфични характеристики. Осмотичното налягане във водни разтвори е изследвано експериментално като функция на концентрацията на разтвореното вещество (0,05 - 0,5 M) в два различни режима: на постоянен и променлив обем на разтвора. Като референтно разтворено вещество за комплексните тестове беше избрана захарозата, биологично активно вещество. Използвана е специално изработена осмотична клетка. За целта беше разработен и приложен нов оперативен експериментален подход, който използва

ограничено изменение на обема на разтвора. Установените равновесни стойности на осмотичното налягане са в съответствие с теоретичните очаквания и не показват отчетливи разлики за двата режима. За разлика от това, получените кинетични зависимости разкриват поразително разминаване в скоростите на процеса при постоянен и променлив обем на разтвора за съответните концентрации на разтвореното вещество. Нарастването на налягането е много по-бързо при постоянен обем на разтвора, докато потокът на разтворителя е многократно по-голям в режима на променлив обем. Получените резултати подсказват възможен механизъм за начина, по който живите клетки бързо постигат осмотично равновесие при промени в околната среда.

16. Tonya D. Andreeva, Sashka B. Krumova, **Ivan L. Minkov**, Mira Busheva, Zdravko Lalchev, Stefka G. Taneva, Protonation-induced changes in the macroorganization of LHCII monolayers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 460 (2014) 196-203, doi:10.1016/j.colsurfa.2013.12.044

Abstract

The major light-harvesting complex of photosystem II (LHCII) is an important regulatory protein in photosynthetic membranes. In vivo LHCII forms stable trimers and is found either associated to photosystem II or in LHCII-only containing domains. It was suggested that in native thylakoid membrane LHCII changes its conformation and macroorganization upon switching from light-harvesting to photoprotective state. Herein we have analyzed LHCII Langmuir monolayers at different subphase salt composition and in two different states – partly deprotonated (LHCII), at low basic pH 7.8, and highly protonated (p-LHCII), at pH 5.2, mimicking the functional light-harvesting and light-protective states of the protein, respectively. We have found strong difference in the supramolecular organization of the protein in these two functional states, the protonated monolayer exhibiting higher order of organization and significantly higher stability compared to the partly deprotonated one. Both LHCII and p-LHCII monolayers are composed of trimers self-assembling in aggregates with different packing density – loosely packed compiling homogeneous well-ordered monolayer areas and tightly packed organized in heterogeneous disordered phase. These two types of macroorganization are found in different proportions in protonated and partly deprotonated LHCII monolayers, the p-LHCII monolayer being much more heterogeneous than LHCII one.

Резюме

Основният светосъбиращ комплекс на фотосистема II (ЛНСII) е важен регулаторен протеин във фотосинтетичните мембрани. In vivo ЛНСII образува стабилни тримери и се намира или свързан с фотосистема II, или в домейни, съдържащи само ЛНСII. Предполага се, че в нативната тилакоидна мембрана ЛНСII променя конформацията и макроорганизацията си при преминаване от състояние на събиране на светлина към фотозащита. Тук анализирахме монослое от ЛНСII на Лангмюрова везна при различен солеви състав на обемната водна фаза и в две различни състояния - частично депротониран (ЛНСII), при ниско основно рН 7.8 и силно протониран (р-ЛНСII), при рН 5.2, имитиращи съответно функционалните състояния на белтъка за събиране на светлина и за защита от светлина. Открихме съществена разлика в надмолекулната организация на протеина в тези две функционални състояния, като протонираният монослой показва по-висок порядък на организация и значително по-висока стабилност в сравнение с частично депротонирания. И двата монослоя ЛНСII и р-ЛНСII са съставени от тримери, самоорганизиращи се в агрегати с различна плътност на опаковката – слабо опаковани, съставлящи хомогенни добре подредени области на монослоя, и плътно опаковани, организирани в хетерогенна

разстроена фаза. Тези два типа макроорганизация се срещат в различни пропорции в протонираните и частично депротонираните ЛНСII монослоевете, като р-ЛНСII монослоеве са много по-хетерогенни от ЛНСII.

17. Emil D. Manev, Kiril H. Kolikov, **Ivan L. Minkov**, Boryan P. Radoev, Modeling of osmotic kinetics in aqueous solutions, based on experimental data, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 460 (2014) 454-459, doi:10.1016/j.colsurfa.2014.01.006

Abstract

Osmotic kinetics in aqueous glucose solutions was investigated at two distinct experimental regimes: of constant solution volume and of controlled volume variation. Although osmotic equilibrium is considered to be well understood from thermodynamic viewpoint and does not pose serious ambiguities, the dynamic aspects of the process often exhibit new and even surprising effects, which are difficult to explain within the frames of the traditional kinetic models. Such a non-trivial effect is the appearance of maxima in the rates of solvent transfer, as derived from the obtained kinetic dependence 'osmotic pressure vs. time'. The attempt to interpret such maxima brought the hypothesis of a polarization effect in the near-membrane space: local dilution of solution, due to the influx of solvent, which in its turn raises a diffusion flux from the bulk. Obviously, at the end (at equilibrium) the concentration should be again homogeneously distributed, after passing through a minimum, which could be the cause for the osmotic rate maxima.

Резюме

Осмотичната кинетика във водни разтвори на глюкоза е изследвана в два различни експериментални режима: на постоянен обем на разтвора и на контролирано изменение на обема. Въпреки че осмотичното равновесие се счита за добре разбрано от термодинамична гледна точка и не поражда сериозни неясноти, динамичните аспекти на процеса често показват нови и дори изненадващи ефекти, които е трудно да се обяснят в рамките на традиционните кинетични модели. Такъв нетривиален ефект е появата на максимуми в скоростите на пренос на разтворители, както се вижда от получената кинетична зависимост „осмотично налягане като функция от времето“. Опитът да се интерпретират такива максимуми доведе до хипотезата за т. нар. поляризационен ефект в близкото до мембраната пространство: локално разреждане на разтвора, дължащо се на притока на разтворител, който от своя страна повишава дифузионния поток от обема. Очевидно е, че в края (при равновесие) концентрацията трябва отново да бъде хомогенно разпределена, след като е преминала през минимум, което би могло да бъде причина за максимумите на осмотичната скорост.

18. Tz. Ivanova, K. Mircheva, K. Balashev, **I. Minkov**, P. Saulnier, I. Panaiotov, Interfacial behavior of lipid nanocapsules spread on model membrane monolayers, *Colloid and Polymer Science* 292(6) (2014) 1307-1318, doi:10.1007/s00396-014-3180-5

Abstract

The lipid nanocapsules (LNCs) spread at the air–water interface (A/W) undergo destabilization and disaggregation leading to formation of a triglyceride (TG) surface film. The kinetics of reorganization and formation of TG surface film were followed by measuring either the change

of surface pressure at constant area or the surface area at constant surface pressure. From the obtained experimental data were determined the effectiveness of TG spreading and the rate of LNC disaggregation at A/W interface covered with preformed model membrane monolayers of DPPC, Curosurf®, and mucus. Partial LNC stabilization due to their interaction with the model membrane monolayers was observed and characterized by atomic force microscopy (AFM). The obtained results demonstrated that the LNCs spread on mucus surface layer, which models the epithelial surface were more stable than if they were spread either on DPPC or Curosurf® surface layers, which emulate the alveolar surface.

Резюме

Липидните нанокapsули (LNCs), разпръснати на границата въздух-вода (A/W), претърпяват дестабилизация и дезагрегация, което води до образуване на повърхностен филм от триглицериди (TG). Кинетиката на реорганизация и образуването на повърхностен филм от TG беше проследена чрез измерване на промяната на повърхностното налягане при постоянна площ или на повърхностната площ при постоянно повърхностно налягане. На базата на получените експериментални данни бяха определени ефективността на разтичане на TG и скоростта на дезагрегация на LNC на фазовата граница A/W, покрит с предварително формирани моделни мембранни монослое от DPPC, Curosurf® и мукус. Частичното стабилизиране на LNC, дължащо се на взаимодействието им с моделните мембранни монослое, беше наблюдавано и характеризирано чрез атомно-силова микроскопия (AFM). Получените резултати показваха, че LNC, разпръснати върху повърхностен слой от мукус, който моделира епителната повърхност, са по-стабилни, отколкото ако са разпръснати върху повърхностни слоеве от DPPC или Curosurf®, които имитират алвеоларната повърхност.

19. Boryan P. Radoev, **Ivan L. Minkov**, Emil D. Manev, Kinetics of the osmotic process and the polarization effect, *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education* 24(6) (2015) 930-942

Abstract

Osmosis, i.e. the transport of fluids through a semipermeable membrane, has been investigated for more than a century, using open and closed osmotic devices. We have developed now a novel operative experimental approach, based on a controlled volume variation, to modify the rate of the osmotic process. The new method has been applied for the experimental studies of the evolution of osmotic pressure in aqueous solutions of low molecular weight solutes. Quantitative data about the solvent osmotic rate dependence on the relative solution volume variation have been generated. The dynamic aspects of the process frequently exhibit new specific effects. Such non-trivial effects are the maxima in the rates of solvent transfer established in the experiments. The attempt to interpret such maxima brought in the concept of a polarization effect in the near-membrane space: local dilution of solution, due to the influx of solvent, which in its turn raises a diffusion flux from the bulk. We consider the effects established here by using artificial semipermeable membranes to be of relevance for the biological processes, taking place in the real living cells and tissues.

Резюме

Осмозата, т.е. преносът на течности през полупропусклива мембрана, се изследва повече от век, като се използват отворени и затворени осмотични устройства. Сега ние разработихме нов оперативен експериментален подход, основан на контролирано изменение на обема, за да променяме скоростта на осмотичния процес. Новият метод е приложен за експериментални изследвания на еволюцията на осмотичното налягане във

водни разтвори на разтворени вещества с ниско молекулно тегло. Получени са количествени данни за зависимостта на скоростта на осмотичното действие на разтворителя от относителното изменение на обема на разтвора. Динамичните аспекти на процеса често показват нови специфични ефекти. Такива нетривиални ефекти са например експериментално установените максимуми в скоростите на пренос на разтворител. Опитът да се интерпретират такива максимуми доведе до концепцията за т. нар. поляризационен ефект в пространството близо до мембраната: локално разреждане на разтвора, дължащо се на притока на разтворител, което от своя страна повишава дифузионния поток от обема. Считаме, че ефектите, установени тук чрез използване на изкуствени полупропускливи мембрани, са от значение за биологичните процеси, протичащи в реалните живи клетки и тъкани.

20. I. Panaiotov, Tz. Ivanova, K. Balashev, N. Grozev, **I. Minkov**, K. Mircheva, Interfacial reorganization of molecular assemblies used as drug delivery systems, *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education* 24 (6) (2015) 891-921

Abstract

The number of potential applications of nanosized molecular assemblies such as vesicles, nanocapsules, biodegradable polyester matrix and more complex structures in drug research and nanomedicine is rapidly increasing with the developed technologies to tune and control their bulk and mainly surface properties. For a better understanding of nanoparticle behavior at the membrane interfaces an *in vitro* study of the mechanisms of loss of mechanical stability and their reorganization on various membrane systems seems indispensable. By using the simplest convenient monolayer models the mechanisms of destabilization and reorganization of various classical or modified nanosized molecular assemblies spread or adsorbed on pure air/water interface or at the preformed model membrane were studied.

Резюме

Броят на потенциалните приложения на наноразмерни молекулни агрегати като везикули, нанокапсули, биоразградими полиестерни матрици и по-сложни структури в областта на изследванията на лекарствата и наномедицината бързо нараства благодарение на разработените технологии за регулация и контрол на техните обемни и най-вече повърхностни свойства. За по-доброто разбиране на поведението на наночастиците върху мембранните повърхности е необходимо *in vitro* изследване на механизмите на загуба на механична стабилност и реорганизацията им върху различни мембранни системи. С помощта на най-простите и удобни монослойни модели бяха изследвани механизмите на дестабилизация и реорганизация на различни класически или модифицирани наноразмерни молекулни ансамбли, разпръснати или адсорбирани върху повърхността въздух/вода или върху предварително изготвена моделна мембрана.

21. T.V. Peshkova, **I.L. Minkov**, R. Tsekov, R.I. Slavchov, Adsorption of ions at uncharged insoluble monolayers, *Langmuir* 32 (2016) 8858-8871, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02349

Abstract

A method is proposed for the experimental determination of the adsorption of inorganic electrolytes at a surface covered with insoluble surfactant monolayer. This task is complicated

by the fact that the change of the salt concentration alters both chemical potentials of the electrolyte and the surfactant. Our method resolves the question by combining data for the surface pressure versus area of the monolayer at several salt concentrations with data for the equilibrium spreading pressure of crystals of the surfactant (used to fix a standard state). We applied the method to alcohols spread at the surface of concentrated halide solutions. The measured salt adsorption is positive and has nonmonotonic dependence on the area per surfactant molecule. For the liquid expanded film, depending on the concentration, there is one couple of ions adsorbed per each 3–30 surfactant molecules. We analyzed which ion, the positive or the negative, stands closer to the surface, by measuring the effect of NaCl on the Volta potential of the monolayer. The potentiometric data suggest that Na^+ is specifically adsorbed, while Cl^- remains in the diffuse layer, i.e., the surface is positively charged. The observed reverse Hofmeister series of the adsorptions of NaF, NaCl, and NaBr suggests the same conclusion holds for all these salts. The force that causes the adsorption of Na^+ seems to be the interaction of the ion with the dipole moment of the monolayer.

Резюме

Предложен е метод за експериментално определяне на адсорбцията на неорганични електролити върху повърхност, покрита с монослой от неразтворимо повърхностноактивно вещество. Тази задача се усложнява от факта, че промяната на концентрацията на солите променя химичните потенциали на електролита и повърхностноактивното вещество. Нашият метод решава въпроса, като комбинира данните за повърхностното налягане в зависимост от площта на монослоя при няколко концентрации на сол с данните за равновесното налягане на разтичане на кристали от повърхностноактивното вещество (използвани за фиксиране на стандартно състояние). Приложихме метода към алкохоли, разтичащи се на повърхността на концентрирани разтвори на халогениди. Измерената адсорбция на соли е положителна и има немонотонна зависимост от площта на молекула повърхностноактивно вещество. За монослое в течно разтегнато състояние, в зависимост от концентрацията, има една двойка адсорбирани йони на всеки 3-30 молекули повърхностноактивно вещество. Анализирахме кой йон, положителният или отрицателният, стои по-близо до повърхността, като измерихме ефекта на NaCl върху Волта потенциала на монослоя. Потенциометричните данни показват, че Na^+ е специфично адсорбиран, докато Cl^- остава в дифузияния слой, т.е. повърхността е положително заредена. Наблюдаваната обратна серия на Хофмайстер на адсорбциите на NaF, NaCl и NaBr предполага, че същото заключение важи за всички тези соли. Силата, която предизвиква адсорбцията на Na^+ , изглежда е взаимодействието на йона с диполния момент на монослоя.

22. Radomir I. Slavchov, **Ivan L. Minkov**, Dimitrinka Arabadzchieva, Elena Mileva, Barrier desorption from sparingly soluble alkanol monolayers on water under constant surface tension, *Nanoscience and Nanotechnology* 18(1) (2017) 21-33, редактор/и: E. Balabanova, E. Mileva, издателство: Bulgarian Academy of Sciences (BAS).

Abstract

The isobaric desorption of decanol and dodecanol monolayers is shown to proceed under mixed barrierdiffusion control; the role of the convective diffusion is also discussed. The rate of desorption is determined as a function of the compression of the monolayer, the surfactant structure and the salt concentration. It is shown that the desorption rate increases as the monolayer approaches the collapse point (in contrast to the existing literature models). For the liquid expanded state of the monolayer, the dependence of the average desorption time of a surfactant

molecule is a linear function of the area per molecule. The desorption rate changes with the salt concentration and the structure of the amphiphile, correlating with the respective alteration of the solubility of the alcohol crystals. A new method for determination of the solubility in water of crystals of non-ionic amphiphiles is devised, which uses the combined data from 3 experiments: spreading pressure of surfactant crystals, surface pressure vs. area isotherm and desorption isobars.

Резюме

Показано е, че десорбцията на монослое от деканол и додеканол в изобарни условия протича под смесен бариерно-дифузен контрол; обсъдена е и ролята на конвективната дифузия. Скоростта на десорбция се определя като функция на компресията на монослоя, структурата на повърхностноактивното вещество и концентрацията на солта. Доказано е, че скоростта на десорбция се увеличава с приближаването на монослоя към точката на колапс (за разлика от съществуващите литературни модели). За течното разтегнато състояние на монослоя зависимостта на средното време за десорбция на молекула повърхностноактивно вещество от площта на молекула е линейна функция. Скоростта на десорбция се променя в зависимост от концентрацията на солта и структурата на амфифила, което корелира със съответната промяна на разтворимостта на алкохолните кристали. Разработен е нов метод за определяне на разтворимостта във вода на кристали на нейонни амфифили, който използва комбинирани данни от 3 експеримента: налягане на разтичане на кристали от ПАВ, изотерма на повърхностното налягане спрямо площта на молекула и изобара на десорбция.

23. **I. L. Minkov**, E. D. Manev, S. V. Sazdanova, K. H. Kolikov, Effect of controlled volume variation on the osmotic rate in aqueous solutions, *Bulgarian Chemical Communications* 50(1) (2018) 63-68.

Abstract

The evolution of the osmotic pressure in aqueous solutions was studied experimentally as a function of time in two different regimes: of constant and variable solution volume. Quantitative dependence of the solvent osmotic rate on the relative solution volume variation was established as well. Glucose, a biologically active substance, was chosen as a reference solute for the complex tests. A custom made osmotic cell was used. A novel operative experimental approach, employing controlled limited variation of the solution volume was developed and applied for the purpose. First of all, the obtained kinetic dependencies reveal strong divergence in the rates of the process at the two experimental regimes. The rise of pressure is much faster at constant solution volume, while the solvent influx is many times greater in the regime of variable volume. Moreover, the rate of the osmotic process is being modified by varying the solution volume. We consider the effects established here by means of an artificial semipermeable membrane to be of relevance for the processes taking place in the real living cells and tissues.

Резюме

Еволюцията на осмотичното налягане във водни разтвори е изследвана експериментално като функция на времето в два различни режима: на постоянен и променлив обем на разтвора. Установена е и количествена зависимост на осмотичната скорост на разтворителя от относителната промяна на обема на разтвора. Глюкозата, биологично активно вещество, беше избрана като референтен разтворител за комплексните тестове. Използвана е специално изработена осмотична клетка. За целта е разработен и приложен нов оперативен експериментален подход, който използва контролирано ограничено

изменение на обема на разтвора. На първо място, получените кинетични зависимости разкриват силно разминаване в скоростите на процеса при двата експериментални режима. Нарастването на налягането е много по-бързо при постоянен обем на разтвора, докато притокът на разтворител е многократно по-голям в режим на променлив обем. Нещо повече, скоростта на осмотичния процес се променя чрез промяна на обема на разтвора. Смятаме, че установените тук ефекти с помощта на изкуствена полупропусклива мембрана са от значение за процесите, протичащи в реалните живи клетки и тъкани.

24. **Ivan L. Minkov**, Dimitrinka Arabadzhieva, Ibrahim Salama, Elena Mileva, Radomir I. Slavchov, Barrier kinetics of adsorption-desorption of alcohol monolayers on water under constant surface tension, *Soft Matter* 15 (2019) 1730-1746, doi: 10.1039/c8sm02076k

Abstract

The desorption of spread decanol and dodecanol monolayers at controlled constant surface tension is shown to proceed under mixed barrier-diffusion control; the role of the convective diffusion is also discussed. The desorption rate is measured as a function of the density of the monolayer and the temperature. The rate of barrier desorption increases as the monolayer approaches the collapse point, reaching an infinite value. The average desorption time of an adsorbed dodecanol molecule increases linearly with the area per molecule, and is phase-specific – it is higher for the liquid condensed state of the monolayer than for the liquid expanded. The desorption rate increases with temperature; the activation energy for desorption is independent of the compression and the surface phase. The increase of the intensity of convection is shown to produce a vanishingly thin diffusion layer and causes the desorption to proceed under pure barrier control. A schematic map of the adsorption–desorption regimes acting as a function of time and intensity of the convection is constructed. General expressions for the rate of adsorption and desorption of alcohols are formulated.

Резюме

Демонстрирано е че десорбцията на монослое от деканол и додеканол в режим на постоянно повърхностно напрежение протича при смесен бариерно-дифузионен контрол; обсъдена е и ролята на конвективната дифузия. Скоростта на десорбция се измерва като функция на плътността на монослоя и температурата. Скоростта на бариерната десорбция се увеличава с приближаването на монослоя към точката на колапс, като достига безкрайна стойност. Средното време за десорбция на адсорбирана молекула додеканол нараства линейно с площта на молекула и е фазово специфично – по-високо за течно кондензирано състояние на монослоя, отколкото за течното разтегнато състояние. Скоростта на десорбция се увеличава с температурата; Активиращата енергия за десорбция не зависи от компресията и фазата на повърхността. Показано е, че увеличаването на интензивността на конвекцията води до образуването на пренебрежимо тънък дифузионен слой и кара десорбцията да протича при чисто бариерен контрол. Построена е схематична карта на режимите на адсорбция-десорбция, действащи като функция на времето и интензивността на конвекцията. Формулирани са общи изрази за скоростта на адсорбция и десорбция на алкохоли.

25. **Ivan L. Minkov**, Iglia M. Dimitrova, Dimitrinka Arabadzhieva, Elena Mileva, Radomir I. Slavchov, The cause of accelerated desorption of sparingly soluble dodecanol monolayers: Convection or leakage?, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 629 (2021) 127414, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127414>

Abstract

The dissolution of sparingly soluble surfactants from spread monolayers is a complex multi-staged process. The desorption of dodecanol from the surface of water follows mixed barrier/diffusion kinetics only in the first stages of the dissolution. Significant acceleration of the desorption has been observed experimentally after this initial period, which has been hypothesized to be due to onset of convective diffusion; the source of convection, however, has never been identified. The goal of this work is to investigate the question through desorption experiments under controlled convection and respective modeling of the process under mixed barrier/convective diffusion control. Several hypotheses for the cause of the accelerated desorption have been tested. The analysis has shown that natural convection, Marangoni convection, convection due to the motion of the mechanical barrier of the Langmuir trough, and artificial convection caused by an electromagnetic stirrer cannot produce desorption rates of the observed magnitude. These findings convincingly prove for the first time that the convective diffusion has less of a role in the transport process than previously thought. The most likely reason for the acceleration is identified as leakage through the movable barrier. The rate of this leakage is estimated from the experimental data. Implications for the use of adsorption isobars to study desorption kinetics are discussed.

Резюме

Разтварянето на слабо разтворими повърхностноактивни вещества от монослоеве е сложен, многоетапен процес. Десорбцията на додеканол от повърхността на водата следва смесена бариерна/дифузионна кинетика само в първите етапи на разтварянето. Експериментално е наблюдавано значително ускоряване на десорбцията след този начален период, за което се предполага, че се дължи на появата на конвективна дифузия; източникът на конвекция обаче така и не е идентифициран. Целта на настоящата работа е да се изследва този въпрос чрез експерименти за десорбция чрез контролирана конвекция и моделиране на процеса при смесен бариерен/конвективен дифузионен контрол. Бяха проверени няколко хипотези за причината за ускорената десорбция. Анализът показва, че естествената конвекция, конвекцията на Марангони, конвекцията, дължаща се на движението на механичната бариера на Лангмюровата вана, както и изкуствената конвекция, предизвикана от електромагнитна бъркалка, не могат да предизвикат скорост на десорбция с наблюдаваната величина. Тези констатации за първи път убедително доказват, че конвективната дифузия има по-малка роля в процеса на пренос, отколкото се смяташе досега. Като най-вероятна причина за ускорението се посочва изтичането през подвижната бариера. Скоростта на това изтичане е оценена въз основа на експерименталните данни. Обсъдени се последиците от използването на адсорбционни изобари за изследване на кинетиката на десорбцията.

26. Dimitrinka Arabadzhieva, Anna Y. Gyurova, **Ivan Minkov**, Alexander Chinarev, Elena Mileva, Fine-Tuning of Bulk and Interfacial Characteristics of Two-Antennary Oligoglycines in Aqueous Solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 630 (2021) 127591, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127591>

Abstract

The structure of the two-antennary oligoglycines molecules presumes a complex interplay of their bolaamphiphilic nature and the possibility for the onset of Polyglycine II structural motifs in aqueous solutions. These tendencies lead to the appearance of various supramolecular self-assemblies (tectomers). The complex fluid formulations, which contain them, exhibit high potential for the application of easy fine-tuning procedures. In the present study the possibility for smart regulation of the properties of aqueous solutions of $C_8H_{16}(-CH_2-NH-Gly_5)_2(T_2-C_8-Gly_5)$ is investigated through the variations of pH and changes of the initial incubation time of the systems. A combined investigation protocol, including Dynamic Light Scattering, Profile Analysis Tensiometry, and microscopic Thin-Liquid-Film techniques is developed. The key results are: (i) the size distribution is bimodal in acidic conditions ($pH \leq 6.0$) and becomes visibly mono-modal for $pH \geq 7.1$; (ii) upon increase of the solution pH the dimensions of the tectomers is shifted towards larger structural entities. These tendencies are enhanced with the raise of the initial incubation time of the aqueous systems. The study permits to draw essential conclusions about the possible coupling mechanism of bulk and interfacial phenomena, and gives key grounds for further fine-tuning of the tectomer-formation phenomena. The obtained results add important new knowledge about the nature of these new materials in view of possible applications in the development of e.g. drug nanocarriers, for extraction of various impurities from water media, etc.

Резюме

Структурата на молекулите на двуантенните олигоглицини предполага сложна взаимовръзка между тяхната болаамфилна природа и възможността за възникване на Полиглицин II структури във водни разтвори. Тези тенденции водят до появата на различни надмолекулни агрегати (тектомери). Сложните течни формулировки, които съдържат тектомери, показват значителен потенциал за фина настройка, чрез прилагане на сравнително прости експериментални процедури. В настоящото изследване е проучена възможността за интелигентно регулиране на свойствата на водните разтвори на $C_8H_{16}(-CH_2-NH-Gly_5)_2(T_2-C_8-Gly_5)$ чрез вариации на pH и промени в началното време на инкубация на системите. Разработен е комбиниран протокол за изследване, включващ динамично разсейване на светлината, тензиометрия за анализ на профилите и микроскопски техники за тънки течни филми. Основните резултати са: (i) разпределението на размерите на агрегатите е бимодално в киселинни условия ($pH \leq 6,0$) и става видимо мономодално за $pH \geq 7,1$; (ii) при увеличаване на pH на разтвора размерите на тектомерите се изместват към по-големи структурни единици. Тези тенденции се засилват с увеличаване на първоначалното време на инкубиране на водните системи. Изследването позволява да се направят съществени изводи за възможните взаимовръзки между обемните и междуфазовите явления и дава основата за по-нататъшно прецизиране на явленията свързани с образуване на тектомерите. Получените резултати добавят нови знания за природата на тези нови материали с оглед на възможните им приложения при разработването на лекарствени наноносители, за извличане на различни примеси от водни среди и др.

27. Boyan Peychev, Dimitrinka Arabadzhieva, **Ivan Minkov**, Elena Mileva, Stoyan K. Smoukov, Radomir I. Slavchov, Measuring the Adsorption of Electrolytes on Lipid Monolayers, *J. Phys. Chem. Letters* 14 (2023) 4652-4656, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c00795>

Abstract

The interactions between ions and lipid monolayers have captivated the attention of biologists and chemists alike for almost a century. In the absence of experimentally accessible concentration profiles, the electrolyte adsorption remains the most informative quantitative characteristic of the ion-lipid interactions. However, there is no established procedure to obtain the electrolyte adsorption on spread lipid monolayers. As a result, in the literature, the ion-lipid monolayer interactions are discussed qualitatively, based on the electrolyte effect on more easily accessible variables, e.g., surface tension. In this letter, we demonstrate how the electrolyte adsorption on lipid monolayers can be obtained experimentally. The procedure requires combining surface pressure versus molecular area compression isotherms with spreading pressure data. For the first time, we report an adsorption isotherm of NaCl on a lipid monolayer as a function of the density of the monolayer. The leading interactions seem to be the osmotic effect from the lipid head groups in the surface layer and ion-lipid association.

Резюме

Взаимодействията между йоните и липидните монослое привличат вниманието на биолози и химици вече почти век. При липсата на експериментално достъпни концентрационни профили, електролитната адсорбция остава най-информативната количествена характеристика на йонно-липидните взаимодействия. Въпреки това няма установена процедура за получаване на адсорбцията на електролит върху липидни монослое. В резултат на това в литературата йонно-липидните монослойни взаимодействия се обсъждат качествено, въз основа на ефекта на електролита върху по-лесно достъпните променливи, като например повърхностното напрежение. В настоящата работа демонстрираме как адсорбцията на електролит върху липидни монослое може да бъде изследвана експериментално. Процедурата изисква комбиниране на данни за изотерми на повърхностното налягане спрямо молекулната площ и данни за равновестното налягане на разтичане на ПАВ. За първи път показваме адсорпционната изотерма на NaCl върху липиден монослой като функция на плътността на монослоя. Изглежда, че водещите взаимодействия са осмотичният ефект от липидните главни групи в повърхностния слой и йонно-липидната асоциация.

28. Anna Gyurova, Dimitrinka Arabadzhieva, **Ivan Minkov**, Ljubomir Nikolov, Elena Mileva, Impact of Temperature Variations on the Entrapment of Bacterial Endotoxins in Aqueous Solutions of Four-Antennary Oligoglycines, *Colloids and Interfaces* 7(4) (2023) 62, doi: <https://doi.org/10.3390/colloids7040062>

Abstract

Specific self-assembly is registered in aqueous solution formulations based on four-antennary oligoglycines (T4), namely a spontaneous onset of highly ordered nanostructures – tectomers. This phenomenon is initiated by the action of hydrogen-bonding interactions that promote molecular recognition propensities involving Polyglycine-II-type non-canonical architecture. The result is the formation of positively charged supramolecular entities. These have high potential to capture bacterial endotoxins, like lipopolysaccharides (LPSs). By now, it has been established that the overall properties of these systems can be precisely regulated and gradually changed through fine-tuning the parameters in the aqueous environment (composition, pH, etc.).

One unexplored option is to clarify the impact of temperature variations. The aim of the present study is to implement systematic investigations on how changes in temperature influence the various options for the removal of trace LPS quantities, captured by the T4 tectomers. The additional goal is to verify the possibility to develop consecutive paths of recovering the extra T4 quantities that have not participated in the formation of T4+LPS complexes. Some prospects for further applications, e.g., in medicine and pharmaceuticals, are also generally outlined.

Резюме

Установено е специфична самоорганизация във водни разтвори на основата на четири-антенни олигоглицини (Т4), а именно спонтанно възникване на високопоредени наноструктури – тектомери. Този феномен се инициира от действието на водородни връзки, които подсилват склонността към молекулно разпознаване и образуването на неканонична структура тип полиглицин II. Резултатът е образуване на положително заредени надмолекулни комплекси. Те имат висок потенциал да улавят бактериални ендотоксини, като например липополизахариди (LPS). Досега е установено, че общите свойства на тези системи могат да бъдат прецизно регулирани и постепенно променени чрез фина настройка на параметрите на водната среда (състав, рН и др.). Една от неизследваните възможности е да се изясни влиянието на температурните промени. Целта на настоящото изследване е да се проведе систематично изследване за това как промените в температурата влияят върху различните варианти за отстраняване на ниски концентрации от LPS във воден разтвор, чрез улавяне от тектомерите Т4. Допълнителна цел е да се провери възможността за разработване на пътища за възстановяване на количествата Т4, които не са участвали в образуването на комплексите Т4+LPS. Като цяло са очертани и някои перспективи за по-нататъшни приложения, например в медицината и фармацевтиката.

29. Ivo Grabchev, Albena Ivanova, Evgenia Vasileva-Tonkova, **Ivan Minkov**, Sensing and Microbiological Activity of a New Blue Fluorescence Polyamidoamine Dendrimer Modified with 1,8-Naphthalimide Units, *Molecules* 29(9) (2024), doi:10.3390/molecules29091960

Abstract

A novel second-generation blue fluorescent polyamidoamine dendrimer peripherally modified with sixteen 4-N,N-dimethylaninoethoxy-1,8-naphthalimide units was synthesized. Its basic photophysical characteristics were investigated in organic solvents of different polarity. It was found that in these solvents, the dendrimer is colorless and emitted blue fluorescence with different intensities depending on their polarity. The effect of the pH of the medium on the fluorescence intensity was investigated and it was found that in the acidic medium, the fluorescence is intense and is quenched in the alkaline medium. The ability of the dendrimer to detect metal ions (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , and Al^{3+}) was also investigated, and it was found that in the presence of Fe^{3+} , the fluorescent intensity was amplified more than 66 times. The antimicrobial activity of the new compound has been tested in vitro against Gram-positive *B. cereus* and Gram-negative *P. aeruginosa*. The tests were performed in the dark and after irradiation with visible light. The antimicrobial activity of the compound enhanced after light irradiation and *B. cereus* was found slightly more sensitive than *P. aeruginosa*. The increase in antimicrobial activity after light irradiation is due to the generation of singlet oxygen particles, which attack bacterial cell membranes.

Резюме

Синтезиран беше нов синьо флуоресцентен полиамидоаминов дендример от второ поколение, модифициран по периферията с шестнадесет 4-N,N-диметиланиноетилокси-1,8-нафталамидни остатъци. Основните му фотофизични характеристики бяха изследвани в органични разтворители с различна полярност. Беше установено, че в тези разтворители дендримерът е безцветен и излъчва синя флуоресценция с различна интензивност в зависимост от тяхната полярност. Изследвано е влиянието на рН на средата върху интензивността на флуоресценцията и е установено, че в кисела среда флуоресценцията е интензивна, докато в алкална среда се наблюдава гасене. Изследвана е и способността на дендримера да открива метални йони (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , и Al^{3+}) и е установено, че в присъствието на Fe^{3+} интензитетът на флуоресценцията се усилва повече от 66 пъти. Антимикробната активност на новото съединение е тествана *in vitro* срещу грам-положителни бактерии *V. cereus* и грам-отрицателни бактерии *P. aeruginosa*. Тестовите са проведени на тъмно и след облъчване с видима светлина. Антимикробната активност на съединението се засилва след облъчване със светлина и се установява, че *V. cereus* е малко по-чувствителен от *P. aeruginosa*. Увеличаването на антимикробната активност след облъчването със светлина се дължи на генерирането на синглетни кислородни частици, които атакуват мембраните на бактериалните клетки.

30. Boyan Peychev, Dimitrinka Arabadzhieva, **Ivan Minkov**, Elena Mileva, Radomir Slavchov, Quantifying the Hydrophobic Effect per CF_2 Moiety from Adsorption of Fluorinated Alcohols at the Water/Oil Interface, *Molecules* 29(7) (2024) 1421-0, doi:10.3390/molecules29071421

Abstract

Amphiphilic fluorocarbon substances are a trending topic of research due to their wide range of applications accompanied by an alarming environmental and health impact. In order to predict their fate in the environment, use them more economically, develop new water treatment methods, etc., a better understanding of their physicochemical behavior is required. Their hydrophobicity in water/oil systems is particularly sensitive to one key thermodynamic parameter: the free energy of transfer of a perfluoromethylene group from oil to water. However, for the $-\text{CF}_2$ – moiety, the transfer energy values reported in the literature vary by more than $\pm 25\%$. Due to the exponential relationship between this energy and the adsorption constants or the partition coefficients, such an uncertainty can lead to orders of magnitude error in the predicted distribution of fluorinated species. We address this problem by presenting an experimental determination of the hydrophobic effect of a $-\text{CF}_2$ – moiety with a greater certainty than currently available. The transfer energy is determined by measuring the interfacial tension of water | hexane for aqueous solutions of short-chained fluorotelomer alcohols. The obtained results for the free energy of transfer of a $-\text{CF}_2$ – moiety from oil to water are $1.68 \pm 0.02 \times RT_0$, $1.75 \pm 0.02 \times RT_0$, and $1.88 \pm 0.02 \times RT_0$ at 288.15 K, 293.15 K, and 303.15 K, respectively.

Резюме

Амфифилните флуоровъглеродороди са актуална тема за изследване поради широкия им спектър от приложения, а също и от негативното им въздействие върху околната среда и здравето на хората. За да се предвиди съдбата им в околната среда, как да се използват по-икономично, да се разработят нови методи за пречистване на води и т.н., е необходимо по-добро разбиране на физикохимичното им поведение. Тяхната хидрофобност в системите вода/масло е особено чувствителна към един ключов термодинамичен параметър:

свободната енергия на пренос на перфлуорометиленова група от маслото към водата. Стойностите на енергията на пренос за $-CF_2$ – остатък, посочени в литературата, варират с повече от $\pm 25\%$. Поради експоненциалната зависимост между тази енергия и константите на адсорбция или коефициентите на разпределяне, подобна вариация в стойностите може да доведе до грешки от цял порядък при предсказаното разпределение на флуорираните молекули. Ние предлагаме решение на този проблем, чрез са $1,68 \pm 0,02 \times RT_0$, $1,75 \pm 0,02 \times RT_0$ и $1,88 \pm 0,02 \times RT_0$ съответно при 288,15 K, 293,15 K и 303,15 K.

31. Boyan Peychev, Dimitrinka Arabadzhieva, **Ivan L. Minkov**, Iglia M. Dimitrova, Elena Mileva, Stoyan K. Smoukov, Radomir I. Slavchov, Measuring the Equilibrium Spreading Pressure — A Tale of Three Amphiphiles, *Molecules* 29(17) (2024), doi: <https://doi.org/10.3390/molecules29174004>

Abstract

A surfactant's equilibrium spreading pressure (ESP) is the maximum decrease in surface tension achievable at equilibrium below the Krafft point. Difficulties in measuring the ESP have been noted previously but no well-established experimental protocols to overcome them exist. We present a case study of three solid amphiphiles with different propensities to spread on the air–water interface. Starting with the partially water soluble n-dodecanol ($C_{12}H_{25}OH$), which spreads instantaneously. The strong Marangoni flows associated with the spreading result in the dislocating of the Wilhelmy plate or crystals attaching to it. A temporary mechanical barrier in front of the spreading crystals mitigates the flows disturbing the plate. Presaturating the subphase with the amphiphile prevents the establishment of dynamic steady states, reduces the standard error by a factor of three and causes faster equilibration. The perfluoroalkylated analog of dodecanol (11:1 fluorotelomer alcohol, $C_{11}F_{23}CH_2OH$) is slow spreading. With surfactant crystals on the interface, the surface pressure reaches a pre-equilibrium plateau within an hour, followed by equilibration on day-long timescales. We show that it is better to estimate the ESP by averaging the values of multiple pre-equilibrium plateaus rather than waiting for equilibrium to be established. Finally, the nonspreading amphiphile DPPC exhibits a large barrier for the mass transfer from the DPPC crystal to the aqueous surface. This was overcome by introducing a volatile, water-immiscible solvent deposited on the surface next to the crystals to facilitate the spreading process and leave behind a monolayer.

Резюме

Равновесното налягане на разтичане на повърхностноактивно вещество (ESP) представлява максималното понижаване на повърхностното напрежение, което може да се постигне в равновесно състояние под температурата на Крафт (Krafft point). Трудностите при измерването на ESP са дискутирани и преди, но не съществуват утвърдени експериментални протоколи за преодоляването им. Представяме изследване на три твърди амфифила с различна склонност да се разтичат на фазовата граница въздух-вода. Частично разтворимия във вода n-додеканол ($C_{12}H_{25}OH$) се разстила мигновено на фазовата граница. Силният Марангони ефект, свързан с разтичането, води до изместване на пластинката на Вилхелми или до прикрепяне на кристали повърхностноактивно вещество (ПАВ) към нея. Поставянето на временна механична преграда пред разтичащите се кристали намаляват потоците, които изместват пластината. Предварителното насищане на водната подложка с ПАВ, предотвратява появата на различни стационарни състояния, намалява до три пъти стандартната грешка на експеримента и води до по-бързото достигане на равновесие.

Перфлуороалкилираният аналог на додеканола (флуоротеломер алкохол 11:1, $C_{11}F_{23}CH_2OH$) се разтича бавно. След нанасянето на кристали от ПАВ на фазовата граница, повърхностното налягане достига квази-равновесно плато в рамките на един час, а след около едно денонощие се достига и равновесие. Показваме, че е по-добре да се оцени ESP чрез осредняване на стойностите на множество квази-равновесни плато, отколкото да се изчаква установяването на равновесие. И накрая, неразтичащият се липид DPPC, който демонстрира голяма енергетична бариера за пренос на единични молекули от кристала на DPPC към водната повърхност. Проблемът с липсата на разтичане е преодолян чрез добавяне на летлив, несмесващ се с вода разтворител, който се нанася върху повърхността на кристалите ПАВ, за да стане възможен процесът на разтичане и да се образува монослой.

32. Radomir Slavchov, Boyan Peychev, **Ivan Minkov**, Electrolytes at Uncharged Liquid Interfaces: Adsorption, Potentials, Surface Tension, and the Role of the Surfactant Monolayer, *Langmuir* 40(33) (2024) 17170-17189, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01388>

Abstract

The article summarizes the results of our research on the behavior of ions at uncharged fluid interfaces, with a focus on moderately to highly concentrate aqueous electrolytes. The ion-specific properties of such interfaces have been analyzed. The ion-specificity series are different for water|air and water|oil; different for surface tension σ , surface $\Delta\chi$ potential and electrolyte adsorption, and they change with concentration. A methodology has been developed that allows to disentangle the multiple factors controlling the ion order. The direct ion-surface interactions are not always the most significant factor behind the observed ion sequences: indirect effects stemming from conjugate bulk properties are often more important. For example, the order of the surface tension with the nature of the anion ($\sigma_{KOH} > \sigma_{KCl} > \sigma_{KNO_3}$ for potassium salts) is often the result of bulk nonideality and follows the order of the bulk activity coefficients ($\gamma_{KOH} > \gamma_{KCl} > \gamma_{KNO_3}$) rather than that of a specific ion-surface interaction potential. The surface $\Delta\chi$ potential of aqueous solutions is, in many cases, insensitive to the ion distribution in the electric double layer but reflects the orientation of water at the surface, through the ion-specific dielectric permittivity ϵ of the solution. Even the sign of $\Delta\chi$ is often the result of the decrement of ϵ in the presence of electrolyte. A whole new level of complexity appears when the ions interact with an uncharged surfactant monolayer. A method has been developed to measure the electrolyte adsorption isotherms on monolayers of varying area per surfactant molecule via a combination of experiments—compression isotherms and surface pressure of equilibrium spread monolayers. The obtained isotherms demonstrate that the ions exhibit a maximum in their adsorption on monolayers of intermediate density. The maximum is explained with the interplay between ion-surfactant complexation, volume exclusion and osmotic effects.

Резюме

В статията са обобщени резултатите от нашите изследвания на поведението на йоните в незаредени течни повърхности, с акцент върху умерено до силно концентрирани водни електролити. Анализирани са йон специфичните свойства на такива повърхности. Йон-специфичните редове са различни за вода|въздух и вода|масло; различни са за повърхностното напрежение σ , повърхностния потенциал $\Delta\chi$ и адсорбцията на електролита и се променят с концентрацията. Разработена е методология, която позволява да се разграничат множеството фактори, контролиращи йонния ред. Преките взаимодействия между йони и повърхности не винаги са най-значимият фактор за наблюдаваните йонни редове: косвените ефекти, произтичащи от съпътстващите свойства

на обема, често са по-важни. Например редът на повърхностното напрежение в зависимост от естеството на аниона ($\sigma_{\text{KOH}} > \sigma_{\text{KCl}} > \sigma_{\text{KNO}_3}$ за калиевите соли) често е резултат от неидеалност на обема и следва реда на коефициентите на активност на обема ($\gamma_{\text{KOH}} > \gamma_{\text{KCl}} > \gamma_{\text{KNO}_3}$), а не този на специфичния потенциал на взаимодействие между йони и повърхност. Повърхностният потенциал $\Delta\chi$ на водните разтвори в много случаи е нечувствителен към разпределението на йоните в двойния електрически слой, но отразява ориентацията на водата на повърхността чрез специфичната за йоните диелектрична проницаемост ϵ на разтвора. Дори знакът на $\Delta\chi$ често е резултат от намаляването на ϵ в присъствието на електролит. Напълно ново ниво на сложност се появява, когато йоните взаимодействат с незареден монослой от повърхностноактивни вещества. Разработен е метод за измерване на изотермите на адсорбция на електролит върху монослое с различна площ на молекула повърхностно активно вещество чрез комбинация от експерименти – компресионни изотерми и повърхностно налягане на равновесни монослое в контакт с кристали на повърхностно активното вещество. Получените изотерми показват, че йоните проявяват максимум в адсорбцията си върху монослое с междинна плътност. Максимумът се обяснява чрез комбинираното влияние от взаимодействията йон-сърфактант, изключването на собствения обем и осмотичните ефекти.

17.09.2024 г.

София

Подпис:

гл. ас. д-р Иван Любомиров Минков