**Кратко описание на по-важните постижения**

(основни приноси в трудовете)

чл. кор. проф. дхн Тони Георгиев Спасов

участник в конкурса за академици на БАН 2021 г.

(химически науки)

1. **Научни и научно-приложни приноси**

Представените за участие в конкурс за академик на БАН (химически науки) научни публикации са посветени главно на проблеми свързани с **получаването, (микро)структурното охарактеризиране, термодинамиката и кинетиката на фазови превръщания в неравновесни и метастабилни твърди тела и материали**. Изучаването на редица химични и физични свойства и на връзката между състава, микроструктурата и свойствата на тези системи са също обект на специален изследователски интерес. Поставен е акцент върху **научните направления „Синтез на наноструктурирани материали чрез контролирана кристализация на аморфни прекурсори“ и „Наноматериали за водородно съхранение”, създадени и ръководени от Тони Спасов**.

В настоящата справка ще се спра на онези научни и научно-приложни постижения, които имат значим приносен характер и са станали основа за разработването и утвърждаването на нови методи за синтез на функционални материали (аморфни, наноструктурирани, с подобрени магнитни, химични или механични свойства), както и за подобряване на разбирането на редица техни свойства и на подходите за тяхното подобряване и стабилизаране. Доказателство за стойността на тези постижения са както многобройните цитирания в световната литература в областта на съвременното материалознание, така и **създаването и успешното развитие на две научни направления** и **изследователска група** в Химическия факултет (сега факултет по химия и фармация) на СУ под мое ръководство, състояща се от млади хора (докторанти и млади асистенти), работеща успешно в реално сътрудничество с редица институти на БАН (главно ИОНХ, ИЕЕС, ИМСТ) и други български (ХТМУ, МГУ) и чужди университети (университетите в Дортмунд, Бохум, Барселона, Мичиган, Будапеща, Торино и Кеймбридж). Това сътрудничество е материализирано в многобройни изследователски и инфраструктурни съвместни проекти, както и в създаването на съвместни изследователски лаборатории (напр. Лаборатория по термичен анализ – съвместна между ХФ на СУ и ИОНХ – БАН).

Следват основните постижения с фундаментално-научен и научно-приложен характер:

**А. Фазообразуване, кристален растеж и сумарна кристализация на аморфни материали**

Постиженията на българската Физико-химична школа по фазообразуване и кристален растеж бяха творчески приложени и адаптирани към процесите на кристализация в метални неподредени системи (аморфни сплави, метастабилни наноструктурирани материали). В резултат бяха изведени количествени зависимости отнасящи се до процесите на зародишообразуване, кристален растеж, кинетиката на сумарна кристализация, кинетиката на растеж на нанокристалити. **Създадени бяха редица модели**, описващи тези процеси.

По-значимите конкретни постижения с фундаментален характер могат да се обобщят по следния начин:

(а) Изследванията на кристализационните процеси в метални стъкла при температури над точката на стъклопреход (Тg), проведени с помощта на **специално създаден от нас уникален метод за свръхбързо нагряване, са измежду първите публикувани в световната литература** и са особено важни за изясняване на механизма на кристализация в аморфни метални сплави в широк температурен интервал под и над Тg. (*Работи:* 19,23,25)

(б) Приложен е **оригинален метод за проследяване на кинетиката на зародишообразуване, на кристален растеж, както и на сумарна кристализация** на аморфни сплави, отделящи при кристализацията си феромагнитни кристални фази. Поради своята висока чувствителност, термомагнитният метод позволи прецизно определяне на началото на кристализационния процес и значително разширяване на температурния диапазон за изследване на изотермичната кристализационна кинетика на метални стъкла. (*Работи* 1,6,8,13)

(в) **Установени са експериментално (потвърждавайки теорията на нестационерното зародишообразуване) ефекти на нестационерно зародишообразуване** в кинетиката на кристализация на метални стъкла (едни от първите резултати за такива системи в световната литература). В резултат на това е постигнато едно **по-точно количествено описание на кристализационната кинетика**. Изследвана е температурната зависимост на инкубационните периоди за кристализация на различни аморфни сплави в широк температурен интервал и е получена активиращата енергия за транспорт на вещество към растящия зародиш. (*Работи* 1,6,8,14,15,22).

(г) Проведено е **математическо моделиране на кинетиката на кристализация** на различни аморфни сплави с отчитане на възможността за едновременно протичане на две и повече кристализационни реакции, например хомогенно и/или хетерогенно зародишообразуване и последващ растеж по три направления с постоянна скорост и едновременно растеж на готови атермични зародиши с постоянна скорост. В редица случаи при моделирането е взет предвид нестационерния характер на процеса на зародишообразуване.

**Предложени са нови кинетични модели**, описващи количествено по-точно от общоприетия и широко използван модел на Jonson-Mehl-Kolmogorov-Avrami кристализационната кинетика на изследваните метални стъкла и позволяващи изясняване на механизма на кристализационния процес. Получени са оценки за скоростите на зародишообразуване и на растеж, както и за времената на нестационерно зародишообразуване и активиращите енергии на тези процеси. Тези кинетични параметри са в съгласие с получените с помощта на директни микроскопски методи. (*Работи* 10,15,20,22). Намерено е също така, че предварително съществуващите комплекси с подзародишев размер влияят съществено върху началните стадии на зародишообразуването и особено върху индукционните периоди на зародишообразуване. Установено е, че скоростта на закалка също оказва съществено влияние върху концентрацията на атермични кристализационни центрове с под- и надзародишев размер и по този начин влияе върху скоростта на зародишообразуване.

(д) **Развит е и обратният на математическото моделиране подход за количествено изследване на кристализацията на аморфни сплави**. От директни металографски наблюдения (с оптичен и електронен микроскопи) на частично кристализирали аморфни сплави са определени линейните скорости на растеж и скоростите на хомогенно и/или хетерогенно зародишообразуване, концентрацията на замразените зародиши, както и времената на нестационерно зародишообразуване. Използвайки така определените кинетични параметри са генерирани кинетични криви на сумарна кристализация, които са сравнени с експериментално получените. Установено е много добро съответствие между предсказаните по модела (едновременно хомогенно и хетерогенно зародишообразуване и последващ растеж по три направления с постоянна скорост) и опитните кинетични криви. (*Работи* 20,25).

(е) **Доказани са различни кристализационни механизми** (първична, полиморфна или евтектична кристализация) в зависимост от общия състав на бързозакалените аморфни сплави, водещи до **формирането на различни равновесни и метастабилни кристални фази**. (*Работи:* 35,38,40,44,46,47,49,51,52,53)

Установено е формиране на нанокристална *fcc* Mg6Niфаза в Mg-Ni сплави. Тази **нанокристална фаза, с голямо практическо значение, е описана и структурно охарактеризирана за първи път от нас** и е влязла в световната база кристалографски данни JCPDS - International Centre for Diffraction Data. (*работи* 40,45,47)

(ж) Установено е, че в повечето случаи **нанокристалната микроструктура се формира вследствие на висока начална скорост на зародишообразуване (хомогенно или хетерогенно върху активни за зародишообразуване места с висока плътност) и дифузионно контролиран растеж по три направления**. При особено фини нанокристални микроструктури (среден размер на кристалитите 5-7 nm) е наблюдаван и взет предвид процеса на припокриване на дифузионните полета на растящите нанокристалити. Изследвано е и получаването на метастабилни нанокристални материали с подобрени свойства. (*главно работа 44*)

(з) Систематично е изследвано **влиянието на водорода върху кристализацията на различни метални стъкла** в широк интервал от концентрации на водорода и е анализирана ролята му върху термичната стабилност и микроструктурата на тези сплави. Установено е съществено влияние на водорода върху кристализационните процеси. В редица системи води до драстично понижаване на термичната устойчивост, дължащо се на фазово разслояване в аморфно състояние и до образуване на нано-кристална структура след кристализация (размер на кристалитите 3-5 nm, непостижим по конвенционален път). **От изучаването на кристализационната кинетика на метални стъкла абсорбирали водород е получена съществена информация относно този нов механизъм на формирането на уникални нанокристални структури.** (*Работи* 27,35, 36,37, 38,40,44,52, 92,94).

(и) Изследвана е термичната стабилност, кристализацията и вискозитета на метални стъкла на Zr основа. Установено е, че формирането на квазикристална фаза понижава съществено термичната стабилност на стъклото. **Оценена е стъклообразуващата способност на сплавите** на база на параметри определени от сравняване на експериментално измерените вискозитети и теоретичен модел основаващ се на свободния атомен обем. Намерена е връзка между специфичната топлина на преохладената стопилка и стабилността на аморфната фаза.

Обобщено е уравнението на Фогел-Фулчер-Таман, описващо температурната зависимост на вискозитета на стоплики, чрез въвеждане на критичен експонент, с принос към изясняването на природата на стъклопрехода. (*Работи 127,154, 155*)

(й) Изучена е **кристализационната кинетика на клатрати** от типа „циклодекстрин/газ (N2, N2O)“ при различни условия на синтез. Определени са линейните скорости на кристален растеж и е оценена скоростта на зародишообразуване за някои от изследваните клатрати. (*основно работа* 124).

**Б.** **Синтез на метастабилни и неравновесни (аморфни и нанокристални) функционални материали с предварително зададени атрактивни химични и физични свойства**

Усъвършенствани са известни методи (бърза закалка от стопилка, механохимия) за насочен синтез на аморфни и нанокристални материали и едновременно с това са **развити нови подходи и методи (напр. контролирана кристализация на аморфни прекурсори) за получаване на наноструктурирани материали с голямо практическо значение**. За разработването на метода на контролираната кристализация са използвани постиженията (наши научни резултати) върху процесите на фазообразуване и кристалализация на аморфни сплави, представени в точка А. от настоящите приноси.

**Разработена е технология за получаване на бърозакалени сплави (1986 г.)**

**Изградени са 3 нови синтетични лаборатории** с необходимото оборудване и инфраструктура (**вкл. една полупромишлена установка за получаване на аморфни и нанокристални сплави**). Важно е да се отбележи, че създаването на възможности за получаване на наноструктурирани материали с помощта на 3 различни метода в рамките на една научна група позволи задълбочено изследване на влиянието на микроструктурата на материала върху неговите функционални свойства и създаването на материали с уникални характеристики.

Следват някои конкретни примери на по-важни **синтетични постижения:**

(а) **Получен е значителен брой различни по състав дву- и многокомпонентни аморфни сплави от различен тип**: “метал (Fe, Co, Cu, Ni, Pd) – металоид (B, Si, P)”, “метал-1 (Fe, Co, Ni, Cu) – метал-2 (Ti, Zr, Mg)” чрез бърза закалка от стопилка и механично сплавяване (механо-активиране). Оптимизирани са параметрите на закалъчния процес (скоростта на охлаждане, температура на стопилката, газова атмосфера) с цел получаване на напълно аморфни (хомогенни) сплави, някои от които са използвани като изходни вещества за синтез на нанокристални материали. **Изследвана е връзката между скоростта на закалка и близкия атомен порядък на получените сплави**. (*Работи:* 1,6-11,13,14,19,20,25,29,36,38,40,41,49,51,53,56,65,94,106,107,110,111,117,122, 154,157,167)

По механохимичен път (чрез механично сплавяване, МА) са получени различни по състав аморфни сплави. **Изучена е връзката между количеството на аморфната (неподредена) фаза и условията на механично сплавяване** (интензитет и продължителност на смилане, газова атмосфера, тип мелница). (*Работи*: 49,50,51,56)

(б) **Оптимизирани са експерименталните условия за синтез на наноструктурирани материали чрез бърза закалка от стопилка и механично сплавяване**. Изследвани са условията за провеждане на контролирана кристализация, причините за формиране на нанокристални фази, както и термичната стабилност на получените нанокристални материали. Получена е съществена информация за магнитните, механичните и химичните свойства на този нов клас материали, като свойствата са сравнени с тези на аморфните и на поликристалните материали. **Проведените изследвания допълват и задълбочават знанията за връзката между микроструктурата и свойствата в нанокристални материали**, която е особено важна при дизайна на нови материали, притежаващи свойства првъзхождащи тези на конвенционалните.

За получаването на **нанокристални и нанокристално-аморфни** материали са използвани основно три метода:

(I) *Метод на бързата закалка от стопилка* (*Работи:* 7,18,40,53,108,109)

(II) *Механично сплавяване* (Работи 49,50,55-59,62-64,66,70,72,75,84,88,97,102,118)

(III) *Контролирана кристализация на аморфни прекурсори* (*Работи:* 7,17,19,21,25,29,32,33,38,40,42,44,47,53,79,80,90,92)

Развитието на последния метод за синтез на нанострутурирани материали е плод на задълбоченото изучаване на термодинамиката и кинетиката на кристализационните процеси в аморфни системи (принос А.) и доведе до **утвърждаването на ново научно направление в ХФ на СУ „Синтез на наноструктурирани материали чрез контролирана кристализация на аморфни прекурсори”, разпознаваемо и признато в световната научна общност**.

(в) **Синтез на метал-органични микропорести материали (MOFs)**. Солвотермичен синтез на MOFs при различни условия (пресищане, температура, pH), варирайки металния йон и лиганда и характеризиране на водород-сорбционните им свойства. (*Работи:*  87,95,105)

**В. Водородно съхранение в аморфни и наноструктурирани материали**

Богатият опит на ръководената от мен група, натрупан в продължение на десетки години в синтеза на аморфни и наноструктурирани материали, както и установените от нас количествени зависимости отнасящи се до кинетиката на кристализация на аморфни материали създадоха необходимата база за постигане **на международно признати успехи в областта на разработването (синтез и комплексно характеризиране) на наноструктурирани материали за Н-съхранение**. Научните публикции излезли през 1998-2000 г. са пионерни в тази област и са многократно цитирани (5 публикации са цитирани над 100 пъти). Те станаха причина за спечелване на международен проект по 5-та рамкова програма на ЕС на тема „нано- Mg сплави за Н-съхранение”, както и за множество поканени доклади на международни конференции и симпозиуми, поканени лекции, 10 успешно защитени дисертации (вкл. и на 2-ма докторанти от чужбина) в областта на материалите за съхраняване на водород. Наскоро спечеленият и вече изпълняван проект по 7-ма рамкова програма на ЕС на стойност близо 8 млн. лева за развитие на изследователския потенциал на ХФ в областта на фунционалните материали, чийто ръководител съм, отделя също важно място на **наноматериалите за съхранение на енергия**. Без преувеличение може да се каже, **че създаденото и ръководено от мен научно направление в областта на наноматериалите за водородно съхранение**, включващо група от млади колеги от ХФ, ИЕЕС, ХТМУ и изградена съвременна лабораторна база за синтез и комплексно характеризиране на нови материали е утвърдено в световен мащаб. (*Работи:* 27,34,38,39,43,44,50,53,55-73,75,77,81,84-89,91,94-98,101,102,103,104,105,107, 108 109,110, 111,113,115,116,117,118,119,121,123,125,133,134,148,160-162,166,169,172)

По-съществените научни и научно-приложни наши постижения в тази област, намерили широк международен отзвук могат да се обобщат както следва:

а) Установено е, че **Нанокристални и нанокристално-аморфни** (размер на кристалитите около 10 nm) **сплави на магнезиева основа** проявяват значително **подобрена водород-сорбционна кинетика при несъществено понижен капацитет на водородно съхранение**. Установено е, че при размер на нанокристалитите около 10 nm температурата на десорбция се понижава с около 100К в сравнение с тази при едрокристалните сплави.

Намерена е силна зависимост на водород-сорбционния капацитет и сорбционна кинетика от състава на магнезиевите сплави. Наличието на аморфна фаза допълнително подобрява сорбционната кинетика. (*основно в работи 34,35,40,43,50,53,59,70,77,119*)

б) **Разтворимостта на водород в аморфни и нанокристално-аморфни сплави на титанова и магнезиева основа е силно повишена** в сравнение с тази в поликристални (едрокристални) материали. Комбинираното въздействие на водородна абсобция/десорбция и термична обработка предлага перспективна възможност за синтез на **нанокристални материали с уникалнен фазов състав и микроструктура**. (*основно в 27,40,43,61,72,73*)

в) Систематично са изучени електрохимичните водород-сорбционни свойства и електродни характеристики на голяма серия от Mg, Ti и La сплави и композити като **материали за отрицателни електроди в метал-хидридни акумулатирни батерии**. Оптимизиран е съставът и микроструктурата за постигане на висок електрохимичен капацитет и стабилност при многократно циклиране. (*Работи:*60,66,67,71-73,84-86,88,91,98,103,104,108,123,133, 148,169)

г) Доказана е **подобрена електрокаталитична активност на нанокристални сплави** на циркониева основа по отношение на водордоната реакция, дължаща се на благоприятна микроструктура (по-висока плътност на дефектите) и **по-слаба водородна абсорбция в нанокристалния материал в сравнение с аморфната сплав (***Работа 109***)**.

д) Прилагайки високоразделителна рентгенова дифракция е установена еволюцията на микроструктурата (среден кохерентен кристален размер, и разпределение на кристалитите на хидридите по размер) при водородна сорбция в Mg-Ni сплави. Получена е количествена информация за относителното съдържание на хидридните фази по време на водородната десорбция **(***Работа* 113**)**.

е) Установено е, че водородната сорбция в аморфна Mg-Ni-Ag-Y сплав е с по-висока енталпия на десорбция в сравнение с частично и напълни кристалните сплави със същия състав. Показано е, че **локалната атомна структура на стъклото е отговорна за подобрената водородна десорбция**, като температурата на водордна десорбция съвпада много точно с интервала на преохладената стопилка на сплавта. **(***Работа 117***)**.

**Г. Свойства на аморфни и нанокристални сплави. Връзка “микроструктура-свойства”**

(*Работи:* 9,16-18,24,27,28,30,31,34,35,38-41,43,45,50,53,54,58-64,68,70,72,73,75,84,85,88,91, 98,101,108, 114, 120, 127, 141,148,160-162,167)

Изследвани са различни свойства **(химични, магнитни, механични) на синтезираните нанокристални и нанокристално-аморфни материали**, които са сравнени с тези на аморфните и конвенционалните поликристални сплави със същия състав. Изследвана е **връзката между микроструктурата и свойствата** на тези материали. Ще се спра на някои доказани от нас по-интересни свойства на нанокристални материали, с важно практическо значение:

а) **Нанокристални Fe-(Cu,Nb)-Si-B сплави**, състоящи се от α-Fe(Si) нанокристалити (10-20 nm) разположени в аморфна матрица, получени чрез контролирана кристализация от аморфно състояние, притежават **отлични меко магнитни свойства**. Добавките от Cu и Nb понижават температурата на Curie (TC) на аморфните Fe-B-Si сплави с около 50-60 К. Добавянето на Cr за сметка на Si води до значително понижаване на ТC в аморфните Fe-Si сплави. Eфектът е сравнен с тези при сплави на Fe основа, в които Cr замества Fe атоми. Измененията в намагнитването на насищане (σ) при легиране с Cr са по-слабо изразени, отколкото промените в TC. Въведеният по електрохимичен път водород повишава температурата на Curie на Fe79B14Si7 метални стъкла. Зависимостта на TC от количеството абсорбиран водород минава през максимум. (*основно в 17,24,29*)

б) **Нанокристални Fe-Nd-B сплави** (100-500 nm), получени чрез бърза закалка от стопилка с подходяща скорост на охлаждане, проявяват **много добри постоянно магнитни свойства**. При средна скорост на закалка (скорост на въртене на диска 10-15 m/s) се постига значителна анизотропия на сплавта без съществени загуби в коерцитивността (*работи 18,30*).

в) **Нанокристално-аморфни магнезиеви сплави**, получени чрез бърза закалка или чрез контролирана кристализация на аморфни материали, показват по-висока микротвърдост в сравнение с аморфни и поликристални сплави, като твърдостта зависи от размера на нанокристалитите. Установено бе повишаване на микротвърдостта до 50% с увеличаване на степента на кристалност α от аморфно до около α≈30%. Редуцирането на размера на α-Мg кристалити в частично кристализиралите сплави от 100 nm до 50 nm води до повишаване на Hv с около 10%. В заключение, показано е, че чрез бърза закалка, водеща до аморфни и нанокристални материали, могат да се синтезират магнезиеви сплави с подобрени механични свойства. **Нанокристалните Mg-Ni-Y сплави показват значително по-висока микротвърдост в сравнение с едрокристалните им аналози**. (*работа 41*)

г) **Нанокристални циркониеви сплави (10-100 nm) показват по-висока устойчивост на високо-температурно окисление от съответните им аморфни аналози.** Нанокристалното състояние, локалната структура на което е по-плътно опакована и подредена в сравнение с аморфната фаза, но има голяма обемна част нанокристалитни граници, показва поведение на окисление подобно на това на равновесната поликристална и се различава значително от кинетиката на окисление на аморфната сплав.

д) Аморфни и нанокристални магнезиеви сплави (100 nm) притежават **значително по-висока корозионна устойчивост** в сравнение с поликристални сплави със същия състав.

е) На базата на систематични комплексни изследвания са установени зависимости на термодинамична стабилност на водорода, кинетика на водородна сорбция, капацитета на водородно съхранение, стабилност при електрохимично заряд/разрядно циклиране от състава и микроструктурата на голям брой аморфни и наноструктурирани сплави. Тези резултати, имащи реално практическо значение, са станали основа за **разработването на полезни модели на водороден абсорбер и метал-хидридна акумулаторна батерия, позволяващи изпитване на синтезираните от нас материали за водородно съхранение в реални условия на експлоатация.**

ж) Доказано е, че комбинацията от измервания на термичното поведение и на вискозитета около температурата на застъкляване Tg осигурява **ценна информация за способността за образуване на стъкла и термичната стабилност на многокомпонентните метални сплави на Zr основа**.

**Д. Синтез и свойства на мезо- и нанопорьозни материали**

(*Работи:* 112, 122, 129, 130, 132, 135, 137, 140, 144, 145, 146,156,153,157,167,170,173)

През последните 5-6 години в групата под мое научно ръководство бе развита нова тематика посветена на получаването на микро-, мезо- и нанопорьозни метални структури чрез селективно химично и електрохимично разтваряне на аморфни и нанокристални сплави. **Нашите работи в тази област са едни от първите в световната литература, които експлоатират идеята за използването на метални стъкла (аморфни метални сплави) като прекурсори за получаване на тези важни за практиката порьозни материали** (с приложения в електроди, катализатори, филтри). Основни предимства на металните стъкла като прекурсори са тяхната химическа еднородност, липса на дефекти, както и възможност за широко вариране на състава определящ различна порьозна структура.

Изследвани са и порьозни материали на въглеродна основа, характеризиращи се със силно развита повърхност и атрактивни каталитични свойства.

**По-важни приноси**:

а) Получени са **тримерни микро- и нанопорьозни структури** чрез електрохимично селективно разтваряне на аморфни и нанокристални сплави на Zr основа. **Предложен е механизъм на селективно разтваряне както в аморфните, така и в нанокристалните сплави**: първоначално се образуват частично разтворени зони, които впоследствие „нарастват“ със скорост ~200 nm/s (скоростта за аморфната сплав е по-ниска от тази за нанокристалния материал). Установено е, че процесът на опорозяване се развива с еднаква скорост в три измерения, ясна индикация за **повърхностно контролирана реакция**.

Установено е, че наличието на метали, разтварящи се много по-лесно от останалите компоненти на сплавта има значителен ефект върху динамиката на процесите на атомен транспорт и кристализация и по този начин определя крайната микроструктура на порьозния материал.

б) Установена е **подобрена електрокалитичната активност по отношение на водордната реакция** (HER) на аморфните и нанокристалните ленти след селективно разтваряне в сравнение с изходните аморфни сплави.

в) Мезо-/макропорьозни NiO/g-C3N4 и CuO/g-C3N4 хетероструктури са успешно синтезирани чрез повърхностно амонячно-индуциран синтетичен подход. Полученият хибриден материал показва повишена фотокаталитична активност в сравнение с чистия NiO и g-C3N4 при разграждането на органични замърсители при облъчване с видима светлина. Установено е, че това се дължи главно на подходящата микроструктура на порьозния хибриден материал и по-ниска рекомбинационна ефективност на фотоиндуцираните електрони двойки. Предложено е ново разбиране на микроструктурата на 3D композитен фотокатализатор с голям потенциал в областта на деградацията на органични замърсители.

Синтезирани и характаризирани са също ефективни мезопорьозни CuO/Cu(OH)2 катализатори за термично разлагане на аномиев перхлорат.

**Е. Комплекси на включване на основата на циклодекстрини и нишестета**

(*Работи*: 124, 126, 128, 136, 138, 139,152,156,159,171)

Изучена е възможността за създаване на нов тип пенообразуватели, базирани на клатрати от типа „циклодекстрини-газ“ и „нишесте-газ“, които са стабилни при стайна температура.

Един от проблемите при получаването на клатрати е, че те кристализират, образувайки големи кристални агрегати, които след това подлежат на изситняване за да се получи функционален пенообразувател. Тъй като процесът на кристализация се състои от зародишообразуване и последващ кристален растеж, броят и размерът на агрегата могат да бъдат контролирани чрез използване на модификатори на кристализационния процес (например малтодекстрини или други полизахариди, които взаимодействат с циклодекстрини). По подобен начин, броят на зародишите може да се контролира чрез използване на други комплекси на включване на циклодекстрини (напр. с липиди). Поради това **кристализационната кинетика и идентифицирането на ключови параметри на процеса на кристализация бяха обект на системно изследване**. Прилагането на този подход надхвърля сегашното приложение на тези материали и открива нови приложения в хранително-вкусовата и фармацевтичната индустрии.

Свързана тема бе проучването на възможността за създаване на комплекси на включване между газови молекули и лекарства с циклодекстрини и нишестета от различен произход.

**По-важни приноси:**

а) Клатрати от типа „циклодекстрин-газ" са получени чрез кристализация от воден разтвор на а-, β- и γ-CD под налягане на газа, който трябва да бъде включен в молекулите на CDs. Получените клатрати са стабилни при стандартни условия (температура и налягане) и се дисоциират при повишена температура (40-60оС), което ги прави приложими като пенообразуватели в хранителната промишленост и в други отрасли. Установено е, че при тези условия α-CD формира клатарати с всички използвани газове (N2, N2O, CO2, Ar), докато β- и γ-CD образуват клатрати само с N2. Най-високи стойности от около 2 тегловни % са получени за α-CD-N2O, като газът се освобождава в интересния за практически приложения температурен диапазон от 40-60°С.

б) Даден е отговор на въпроса може ли ефективно да се хидрира хидрофобната кужина на α-циклодекстрина. Както експерименталните, така и теоретичните резултати показват, че въпреки хидрофобността на вътрешната кухина на α-CD тя може да се свърже и с полярните вещества, по-специално с водните молекули. Водата, свързваща се с външната страна на молекулата на гостоприемника изглежда енталпийно по-малко благоприятна. Установено е, че алфа-циклодекстринът може да настани до шест молекули вода в своята кухина. Водните клъстери в кухината на αCD се стабилизират чрез сложна мрежа от водородни връзки между самите водни молекули и взаимодействия между водните молекули и стените на циклодекстрина. Идентифицирани бяха два ключови фактора, които са от решаващо значение за процеса на хидратация: (1) тесният пръстен, структуриран във формат "глава-опашка", осигурява среда с висока електронна плътност, благоприятна за свързване на първата молекула вода; (2) първата водна молекула служи като „котва“ за последващо свързване с водни молекули. Нашите резултати предполагат, че стабилността на водните клъстери вътре в кухината на гостоприемника се дължи главно на формираните водородни връзки между водните молекули, докато взаимодействията вода-α-CD (стена) играят по-малка роля. Поетапното индивидуално свързване на водата, в противовес на общата хидратация чрез предварително оформени водни клъстери, изглежда е предпочитаният начин на вътрешно хидратиране на α-CD. Освен това, повишаването на диелектричната константа на средата намалява печеленето на енергия от хидратацията на α-CD, въпреки че процесът все още е енергийно благоприятен.

в) Беше **разработен модифициран механохимичен метод за формиране на комплекси на ибупрофен и напроксен в β-CD** **и γ-CD**. Новият метод бе сравнен с методите на „омесване“ и „твърда дисперсия“ използвани за комплекси на включване на основата на циклодекстрини. Определена е количествено ефективността на образуването на IBU/β-CD комплекс и Naproxen/ γ-CD**.** Най-високият добив се постига чрез модифицираната техника на твърда дисперсия, като се използва алкализиращ агент амоняк и на второ място чрез смилане в присъствието на подходящо количество разтворител (Н20 / С2Н5ОН = 1: 1).

Важен извод от това изследване е, че всяка молекула на ибупрофен замества практически всичките 7 молекули на водата, заемащи първоначално кухината на β-CD.

Установено бе, че стабилноста на комплексите зависи силно от ориентацията на включващата се молекула-гост. Доказано бе също, че молекулата на напроксена навлиза в кухината на циклодекстрина със своята карбоксилна група откъм по-тесния му ринг и участва във водородни връзки с хидроксилните групи.

Комбинирането на експериментални методи (главно DSC, DTG, NMR, XRD), използвани за доказване на формирането на комплексите, с квантово-химични пресмятания на стабилността на комплексите и факторите, контролиращи тяхното образуване бе отговорено на следните въпроси: (1) Каква е най-благоприятната ориентация, която лекарствената молекула заема в кухината на гостоприемника? (2) Как размерът на гостоприемника влияе върху процеса на свързване на лекарството? (3) До каква степен разтворителят и водородните връзки са важни за стабилността на комплекса?