

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн МАРИАНА ЙОНОВА МИТЕВА

Факултет по Химия и Фармация на Софийския Университет

на дисертационен труд на редовен докторант за присъждане на образователната и научна степен “доктор” в област на висше образование
4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление **4.2.Химически науки, научна специалност Органична химия (шифър 01.05.03)**.

Автор: ас. ВЕРА Венциславова Денева от ИОХ ЦФ - БАН

Тема: *“Експериментални и теоретични изследвания на тавтомерни системи на основата на азнафтоли и техни изометинови аналози”*

Научен ръководител: проф. дхн Людмил Манолов Антонов – ИОХ ЦФ-БАН

1. Представяне на процедурата и опис на получените за рецензиране материали.

Със заповед № РД 09-91 от 22/07/2013г. на Директора на ИОХ ЦФ – БАН съм определена за член на научното жури по процедураи за защита на дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен “доктор” в област на висше образование **4.Природни науки, математика и информатика**, професионално направление **4.2 Химически науки (Органична химия)**. Автор на дисертационния труд е редовният докторант към ИОХ ЦФ- БАН ас. Вера Венциславова Венева с научен ръководител проф. дхн Людмил Манолов Антонов от същия Институт.

Представеният от докторанта комплект материали на хартиен носител е в съответствие с Правилника за развитие на академичния състав на ИОХ ЦФ – БАН и включва следните документи:

- заявление до Директора на ИОХ - ЦФ за разкриване на процедура за защита на дисертационен труд;
- автобиография в европейски формат;
- 2 копия от дипломи за висше образование (ОКС “бакалавър” и “магистър”)
- заповеди за зачисляване, прекъсване и възстановяване на докторанта;
- протоколи от изпити съгласно индивидуалния план на докторанта;
- дисертационен труд;
- списъци на научните публикации по темата на дисертацията (4 бр. и 1 се подготвя за печат), на доклади, представени на научни конференции (8 бр.) и на забелязани цитати (13 бр);
- копия на научните публикации; /и 4-те публикации по темата на дисертационния труд са публикувани в списания с **импакт фактор**.

Представен е и разделителен протокол за научните приноси в публикация No 1 от съавторите доц.д-р Неделчева /Антонова/ и ас. Денева, в който се декларира, че приносите в областта на масспектралното охарактеризиране на индивидуалните процеси на тавтомерното равновесие в газова фаза принадлежат на доц. Неделчева, а тези в областта на UV-Vis спектралното изследване върху тавтомерните превръщания в течна фаза – на ас. Денева. Аз приемам това разделение, тъй като съм запозната /поне отчасти/ с изследователската компетентност и на двамата автори.

2. Кратки биографични данни за докторанта

Ас. В.Денева е завършила средно образование в 32-ро СОУ – София през 2002 г., а висше - в ХФ на СУ през 2007 г. /ОКС “бакалавър”, специалност “Химия”/ и през 2008 г. /ОКС “магистър” специалност “Органична химия”/. През 2009 г. постъпва като редовен докторант в ИОХ –БАН, а от 16/09/2012 г. е назначена като асистент в същия Институт. През периода октомври 2011 до юни 2012 е била на специализация в Университета във Фрибур – Швейцария с изследователска стипендия отпусната ѝ от Швейцарското правителство.

Трябва да се отбележи, че докт. Денева е млад учен, който досега се е открил със способностите и трудолюбието си. За това говорят както 4-те публикации в реномирани международни списания, така и Наградата на БАН “Иван Евстатиев Гешов” за най-млади учени до 30 години. /представено е копие от грамотата на БАН/.

3. Актуалност на тематиката и целесъобразност на поставените цели и задачи. Характеристика и оценка на получените резултати

Трябва дебело да се подчертае, че темата на дисертационния труд е много актуална, тъй като е свързана със създаването на нови материали за целите на сензориката и т.нар. молекулна електроника, които са едни от най-новите авангардни области на материалознанието. Целта на дисертационния труд е да се разработят нови тавтомерни молекулни превключватели и оптични сензори на базата на тавтомерните свойства на 4-(фенилдиазенил)нафтален-1-ол и и Шифови бази със сходна структура. При изпълнението на изследователската задача са получени нови данни за ефекта на различни заместители в бензеновото ядро върху превключвателните свойства на получените молекулни системи. Специално внимание е отделено на тавтомерните системи към които директно е свързан N-съдържащ макроцикъл и са получени нови данни за влиянието на комплексообразуването върху тавтомерните свойства.

На базата на направения подробен преглед на известните от литературата данни е предложена една основна водеща /"концептуална"/ идея за конструиране на молекулен превключвател, базиращ се на тавтомерен пренос на протон, т.е. изследването е подчинено на принципа "от общото към частното". Това е наложило първо да се провери верността на идеята. За целта са подбрани и изследвани подходящи моделни системи. Това изследване, както и всички следващи са проведени с подходящи модерни експериментални /UV-Vis/ и квантовохимични методи /*Ab initio* и /DFT//. Полученото добро съвпадение между теоретичните и експериментални резултати при наличие на т.нар. "антена" /постигнато с включването на пиперидинов остатък/ се наблюдава "контролирано" превключване на тавтомерното равновесие, което от своя страна потвърждава правилността на първоначалната концептуална идея. Като продължение на тези представи е изследвано и контролираното отместване на тавтомерното равновесие и на друго производно, а именно на 4-((фенилимино)метил)-нафтален-1-ол, за което се е очаквало то да проявява и флуоресцентни свойства, тъй като е Шифова база. Както е добре известно от теоретична гледна точка наблюдаването на флуоресценция при азобагритата е невъзможно. И в този случай експериментално и теоретично /с квантовохимични методи/ е доказано "превключването" на тавтомерното равновесие". Експериментално е доказана и флуоресценцията на съединението.

В допълнение към тези изследвания с метода на импулсната фотолиза е показано, че с включването на пиперидинов фрагмент в молекулата на използваните моделни съединения се ускорява протонният пренос, т.е. именно този фрагмент прехвърля протона от О- към N-атоми, което е съществен принос към изясняването на механизма на тавтомерния процес.

Специално внимание е отделено и на влиянието на аниона върху тавтомерното равновесие. За първи път с помощта на съвременните аналитични техники /метода на рентгенова дифракция и ЯМР-спектроскопия/ и квантовохимични изчисления, за 2 от моделните системи е доказано формирането на вътреномолекулна мостова структура с участието на аниона, което води до стабилизиране на кето формата.

Сами по себе си описаните до тук експериментални и теоретични резултати, които потвърждават хипотезата за контролирано отместване на тавтомерното равновесие в резултат на пренос на протон, и по обем и по научно значение са достатъчни за присъждането на образователната и научна степен "доктор". Докторантът, обаче е разширил изследванията си като е проверена и възможността за отместване на тавтомерното равновесие и чрез комплексообразуване. За целта, наред с пиперидиновите производни са използвани и други моделни системи, в които пиперидиновият фрагмент е заменен със серия аза-коронни етери. Последните са добри комплексообразуватели за алкални и алкалоземни йони, като термодинамичната стабилност на комплексите зависи от размера на кухината. В резултат на задълбоченото и детайлно изследване върху няколко моделни системи и 6 метални йона $/Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}/$ е показано не само наличието и в тези случаи на тавтомерно отместване, но е доказано експериментално и възможното им практическо приложение в сензориката. Най-вече това се отнася за едно от съединенията, при което се наблюдават отчетлив батохромен и хиперхромен ефекти.

В заключение трябва да се подчертае, че с помощта на подходящо избрани съвременни експериментални методи /количествената аналитична UV-Vis спектроскопия, флуоресцентна спектроскопия, импулсна фотолиза, ЯМР-спектроскопия, рентгенова дифракция на монокристали/ и квантовохимични изчисления ас.Денева е получила многобройни и много интересни научни резултати, представляващи съществен научен принос.

4. Познаване на проблема

Още запознаването с литературния преглед и списъка с литературните източници говори за отлично познаване не само на проблематиката, но и за добрата

общохимическа подготовка на докторанта. Тя се е справила успешно с трудната задача да представи стегнато, в обобщен вид огромния брой научни съобщения, теоретични представи и аналитични подходи, свързани с тавтомерията на азобагирила и Шифови бази. Разгледани са всички по-важни аспекти и влияния върху тавтомерното равновесие. Специално внимание е обърнато на практическото приложение на тафтомерията, най-вече в областта на молекулната електроника, в която област е работила и докторантката. Цитирани са 112 литературни източника, като повечето от половината са публикувани през последните 20 години. Като цяло впечатлението е отлично, но все пак ще си позволя една малка забележка: в края на литературния преглед /според мене/ липсва едно кратко обобщение.

Стильт на изложението на собствените резултати и обсъждането им също говори за много добро познаване на проблематиката. Дисертационният труд е написан ясно, логично и последователно, пестеливо и лаконично, на места /според мене/, прекалено лаконично, но разбираемо!

5. Приноси към науката и практиката

Както вече бе посочено в дисертационния труд са описани множество значими приноси, които имат както теоретичен, така и научно-приложен характер в областта на съвременната физична органична химия и фотохимия, както и в областта на материалознанието и по-специално в една от най-новите му области – молекулната електроника.

В заключение трябва да се подчертае, че в хода на изработването на дисертационния си труд, докторантът ас. В.Денева се е развила успешно като добре подготвен и ерудиран учен химик-органик и спектроскопист получила е голям брой интересни и важни научни резултати и напълно заслужава да ѝ се присъди образователната и научна степен “доктор”. Нещо повече, тъй като изследването е с подчертан интердисциплинарен характер, тя вече е доказала, че е придобила необходимите умения за работа в такъв екип.

6. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Както вече бе споменато по-горе и 4-те научни статии са публикувани в реномирани международни **научни списания с импакт фактор**. Несъмнено най-ярко впечатление прави публикацията в **Angewandte Chemie, International Edition** с импакт фактор **13.45**. Другите 3 публикации също са представени в реномирани списания /Tetrahedron, Spectrosc.Lett., J.Mol.Str. Убедена съм, че и 5-тата публикация,

която в момента на предаване на дисертацията е била подготвяна за печат също ще бъде публикувана в реномирано научно списание.

7. Лично участие на докторанта

Макар и бегло, познавам лично докторанта и съм убедена, че получените резултати са нейно лично дело. За това говорят не само личните ми впечатления, а най-вече впечатлението от ясения, лакониен научен стил на текстовете на дисертацията и автореферата.

Успешното изпълнение на целите и задачите на дисертационния труд, който е част от едно интердисциплинарно изследване ми дава основание да считам, че докторантът може да работи успешно в научно-изследователски колектив и е способна да решава сложни научни проблеми.

8. Автореферат

Авторефератът отразява най-съществените резултати от изследването, илюстриран е с достатъчен брой графични зависимости и таблици. Езикът и стилът са строго научни. /Разбира се, могат да се забележат и някои технически грешки/. Начинът на оформяне отговаря на стандартните изисквания прилагани в областта на химическите науки.

9. Критични забележки и препоръки

Към работата на докторанта нямам съществени критични забележки. Бих й препоръчала в бъдеще, запазвайки ясения и логичен стил на изложение на най-важните и трудни за възприемане от по-широка научна публика идеи, описания на експерименти и изводи, да се представят по-подробно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд **съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката** и отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на ИОХ – ЦУ – БАН.

Дисертационният труд показва, че докторантът ас. **Вера Венциславова Денева** притежава задълбочени теоретични познания и професионални умения по научната специалност **Органична химия**, като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване.

На основата на всичко гореизложено, давам своята *положителна оценка* за проведеното изследване, представено в дисертационния труд и автореферата и *предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор”* на

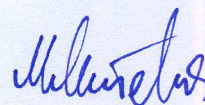
ВЕРА ВЕНЦИСЛАВОВА ДЕНЕВА

в област на висше образование: **4. Природни науки, математика и информатика**, професионално направление **4.2 Химически науки (Органична химия)**.

16/09/2013 г.

София

Рецензент:



/проф. дхн Мариана Митева/