

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Вера Венциславова Денева „Експериментални и теоретични изследвания на тавтомерни системи на основата на азо-нафтоли и техни азометинови аналози”, представен за получаването на образователната и научна степен „доктор” по научната специалност „Органична химия” (шифър 01.05.03.)
от доц. д-р Илияна Иванова Тимчева – Институт по органична химия с Център по фитохимия при БАН

Вера Денева е родена на 7 юли 1983 г. Получава висше образование в периода 2002 - 2008 г. в Химическия факултет на Софийски университет "Климент Охридски" и завършва като Магистър по химия по програма “Органична химия”. От началото на 2009 г. до септември 2012 г. е редовен докторант в Лаборатория ФОИХ към ИОХЦФ – БАН под ръководството на проф. дхн Людмил Антонов. Докторантурата е прекъсвана за осем месеца и половина – от 1.10.2011г. до 15.06.2012 г., поради специализация със стипендия от Швейцарското правителство по темата на дисертацията в Университета във Фрибург. От месец октомври 2012 година Вера Денева заема длъжността асистент в ИОХЦФ. Тя е представила всички необходими документи съгласно Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ).

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд е озаглавен „Експериментални и теоретични изследвания на тавтомерни системи на основата на азо-нафтоли и техни азометинови аналози”. Написан е на 86 страници и е структуриран както следва: увод, в който са включени целта и задачите – 3 страници, литературен обзор – 36 страници, резултати и обсъждане – 34 страници, експериментална част – 3 страници, изводи – 2 страници. На различни места в дисертацията са цитирани общо 142 литературни източника.

Основната цел на дисертационния труд е да бъде показана принципната възможност за разработване на нови тавтомерни молекулни превключватели и оптични сензори чрез структурни модификации на 4-(фенилдиазенил)нафтален-1-ол и на Шифови бази със сходна структура, основаваща се на тавтомерния пренос на протон и обратимостта на тавтомерните равновесия. Процесите на пренос на протон при тези съединения и обратимостта на тавтомерните равновесия са изследвани основно с UV-Vis абсорбционна и флуоресцентна спектроскопия, както и с помощта на квантово-химични

пресмятания. В някои случаи за тази цел са използвани също ЯМР спектроскопия и рентгеноструктурен анализ.

Актуалността на проведените в рамките на дисертационния труд изследвания се определя от факта, че разработването на нови молекулни превключватели и оптични сензори е с потенциално практическо приложение в молекулната електроника.

Литературният обзор е структуриран в две части. В първата част се прави прецизен преглед на теоретичните и експериментални изследвания на тавтомерията при азо-багрила и шифови бази, както и на факторите, оказващи влияние върху отместването на тавтомерното равновесие към една от двете форми – структура на съединенията, природа на разтворителите, температура, концентрация. Във втората част на обзора се акцентира върху практическото приложение на тавтомерията при молекулните превключватели и оптичните сензори. Достиженията в литературата са систематизирани по начин, който прави литературния обзор много информативен и показва по безспорен начин способността на докторантката да борави успешно с научната литература.

В качеството на моделни структури за изучаване на контролираното отместване на тавтомерното равновесие са изследвани пиперидинови производни на азо-багрилата 4-фенилдиазенил-фенол и 4-фенилдиазенил-нафтален-1-ол – съответно 2-(пиперидин-1-илметил)-4-фенилдиазенил-фенол - съединение **2.3.** и 2-(пиперидин-1-илметил)-4-фенилдиазенил-нафтален-1-ол – съединение **2.4.** Анализът на резултатите, получени с помощта на UV-Vis абсорбционна спектроскопия в различни разтворители и на квантово-химични пресмятания показва, че вкарването на пиперидинов фрагмент в случая на съединения **2.3.** и **2.4.** води до отместване на тавтомерното равновесие към енолната форма в резултат от образуването на вътрешномолекулна водородна връзка с пиперидиновия водороден атом. Показано е, че протонирането на азотния атом в пиперидиновия фрагмент на съединение **2.4.** води до контролирано „превключване” на тавтомерното равновесие от чиста етолна към чиста кето форма. По аналогичен начин е проследено и контролираното отместване на тавтомерното равновесие при 4((фенилимино)метил)нафтален-1-ол – съединение **2.6.** Чрез абсорбционна и флуоресцентна спектроскопия, и квантово-химични пресмятания е доказано, че протонирането на пиперидиновия азотен атом и в случая на съединение **2.6.** отмества равновесието към кето тавтомерната форма.

Изследвана е и комплексобразуващата способност на 4-(фенилдиазенил)-2-(пиперидин-1-илметил)нафтален-1-ол и 2-((1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)метил)-4-(фенилдиазенил)нафтален-1-ол с метални йони. Показано е, че

комплексообразуващата способност на второто съединение е по-висока в сравнение с тази на класическите хромофор съдържащи коронни етери.

За пръв път са проведени изследвания за изясняване ролята на аниона върху тавтомерното равновесие при съединения, съдържащи електроноакцепторни заместители (нитро и циано група) във фенилното ядро, а именно 4-((4-нитрофенил)дiazенил)-2-(пиперидин-1-илметил)нафтален-1-ол и 4-((4-цианофенил)дiazенил)-2-(пиперидин-1-илметил)нафтален-1-ол. Чрез рентгено-структурен анализ, ЯМР-спектроскопия и квантово-химични пресмятания е доказано, че анионът формира вътрешномолекулна мостова структура, с което стабилизира кето тавтомера.

Представените резултати и тяхната интерпретация показват много добро познаване от страна на докторантката на техниките и методиките на UV-Vis абсорбционната и флуоресцентна спектроскопия, както и на използваните теоретични подходи за изследване на процесите на пренос на протон и на контролираното отместване на тавтомерното равновесие при изучените съединения.

Единствената ми забележка се отнася до липсата на достатъчно информация за резултатите от експериментите с импулсна фотолиза, чиято интерпретация е база за втория извод в дисертацията: ”Чрез импулсна фотолиза е показано, че добавянето на пиперидинов цикъл в съединения 4-(фенилдiazенил)фенол и 4-(фенилдiazенил)нафтален-1-ол води до повишаване на скоростта на протонен пренос. Пиперидиновият фрагмент играе ролята на протонен „кран“, който прехвърля протона от кислородния към азотния атом на тавтомерния скелет”. Резултатите от изследванията с импулсна фотолиза се ограничават до една кинетична крива, измерена при 500 nm за съединение **2.4.**, показана на Фигура 2.8., без да е посочена времевата скала и Таблица 2.3, съдържаща скоростните константи на съединения **2.1.**, **2.2.**, **2.3.** и **2.4.** Няма данни какви са основанията краткоживущия междинен продукт на Фигура 2.8. да бъде приписан на кето тавтомерната форма, а стабилния фотопродукт – на наличието на кето и енолна форма, които са в равновесие. Не е коректно кинетичната крива на Фигура 2.8. да се нарича типична, защото такава при импулсната фотолиза няма. Кинетичните криви на дадено съединение се различават, в повечето случаи съществено една от друга, в зависимост от дължината на вълната, при която са измерени.

Бих искала да подчертая, че тази забележка по никакъв начин не променя отличните ми впечатления от представения от Вера Денева дисертационен труд, който е написан и онагледен много добре.

Авторефератът на дисертацията съдържа всички основни приноси.

Резултатите, получени при разработването на дисертацията са включени в четири научни статии, публикувани в реномирани международни списания - *Angewandte Chemie International Edition*, *Tetrahedron*, *Spectroscopy Letters* и *Journal of Molecular Structure*. Една публикация е в подготовка за печат. Публикациите в *Angewandte Chemie International Edition* и *Tetrahedron*, които са от 2009-та и 2010 година, са цитирани общо 13 пъти в специализираната литература. Тези цитати са доказателство както за качеството на публикациите, така и за актуалността на дисертационния труд като цяло. Част от резултатите включени в дисертацията са представени на 8 международни и национални конференции под формата на доклади и постери.

Вера Денева е положила кандидатски минимум по специалността с отлична оценка. По време на обучението си тя е посещавала специализираните курсове за докторанти „Квантово-химични методи“, „Приложение на математични методи в инженерната химия“ и „Приложна абсорбция и емисионна спектроскопия в ултравиолетовата и видимата област“ и е получила сертификати за успешното им завършване.

През 2011г. Вера Денева е отличена с наградата на БАН „Иван Евстратиев Гешов“ за млад учен без докторска степен в областта на химическите науки.

Заклучение

Със своя дисертационен труд Вера Денева се представя като отлично подготвен млад учен, който може да провежда самостоятелно изследвания на процесите на пренос на протон и на обратимостта на тавтомерни равновесия, насочени към разработването на нови тавтомерни молекулни превключватели и оптични сензори с потенциално практическо приложение. Получени са оригинални резултати, които обогатяват значително съществуващите знания в тази област. По моя преценка представената дисертация отговаря напълно, а даже и надхвърля значително изискванията на ЗРАСРБ за получаване на образователната и научна степен “доктор”. Всичко това ми дава основание да препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури да гласуват за присъждане на образователната и научна степен “доктор” на Вера Венциславова Денева.

София, 30.08.2013 г.

Рецензент:

Доц. д-р Илияна Тимчева