

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн Годор Минков Дудев,
Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Факултет по химия и фармация,
член на научното жури, назначен със заповед РД-09-152/19.06.2020 г.

на дисертационния труд на редовен докторант
Силвия Христова Христова
за присъждане на ОНС „Доктор“ по
професионално направление 4.2. Химически науки, специалност „Органична химия“

Тема на дисертационния труд: **„Тавтомерията като елементарен механизъм за
пренос на сигнал при молекулните устройства“**
научен ръководител проф. дхн Людмил Антонов

Силвия Христова Христова е възпитаник на Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“, където през 2015 г. получава ОКС „бакалавър“ (специалност „Химия“), а през 2016 г. – ОКС „магистър“ (специалност „Съвременни методи за синтез и анализ на органични съединения“). От 2017 г. е редовен докторант по органична химия към Института по Органична Химия с Център по Фитохимия, БАН. По време на докторантурата е провела тримесечна специализация в Университета на Фрибург, Швейцария. Съавтор е на 12 публикации, отпечатани в рецензирани научни издания.

Дисертационният труд е оформен с внимание и ясно и убедително представя постигнатите от докторанта резултати. Написан е на 190 стр. и включва 79 фигури, 37 схеми, 15 таблици и 3 приложения. Цитирани са 193 литературни източници. Базиран е на 4 отпечатани в периода 2017 - 2020 г. научни съобщения (2 статии в *Dyes and Pigments*; Импакт фактор: 3.76; Ранг: Q1 и по една в *Journal of Molecular Liquids*, Импакт фактор: 4.51; Ранг: Q1 и *Chemistry*). Върху тях в научната литература са забелязани 5 цитата. Резултатите от изследванията на докторанта са представени на 15 научни форума под формата на лекции (5 участия) и постерни презентации (10 участия). Приложеният автореферат правилно отразява основните резултати и постижения на докторанта.

Дисертацията е структурирана както следва:

- Въведение (2 стр.)
- Литературен обзор (49 стр.), където са представени основните физико-химични характеристики на различни типове молекулни устройства, базирани на тавтомерни превръщания.
- Цел и задачи на дисертацията (2 стр.)
- Експериментална част (11 стр.), включваща процедурите по синтеза и охарактеризирането на изследваните съединения, спектралните измервания, рентгено-структурните определения и квантово-химичните изчисления.
- Резултати и обсъждане (100 стр.)
- Изводи (2 стр.)
- Приноси (1 стр.)
- Приложения (4 стр.)
- Използвана литература (24 стр.)

Актуалност на изследването: Тематиката на представения дисертационен труд е особено навременна предвид усиленото търсене на нови молекулни електронни компоненти, които, на базата на химически превръщания, могат да се използват като структурни елементи (жици, превключватели, логически елементи, кондензатори) в работещи хардуерни устройства. Дисертацията е фокусирана върху изследвания на молекули с ясно изразена тавтомерия, които могат да играят ролята на роторни превключватели и молекулни кранове.

Резултати: Част от дисертационния труд е посветена на изследването на тавтомерното равновесие в група азобагила. Това е широк клас от органични съединения, които се отличават с висока стабилност и намират приложение в редица области от бита и техниката. Притежават добре изразена енол-азо/кето-хидразо тавтомерия. Техният потенциал за използването им в областта на молекулната електроника, обаче, е слабо изучен. За да хвърли светлина върху този проблем, дисертантът е подбрал серия от представители на тази група азобагила (два от които за пръв път синтезирани и охарактеризирани) и е провел детайлни изследвания върху процесите на тавтомеризация при тях. Чрез комбинирано използване на експериментални (електронна абсорбционна спектроскопия и рентгеноструктурен

анализ) и теоретични (квантово-химични изчисления) методи са изведени основните фактори, управляващи тавтомерното равновесие в тези системи. Това са вътрешни (добавяне на заместител, който е в състояние да образува допълнителна вътрешномолекулна водородна връзка и който пренася ефекта на външните стимули върху тавтомерния остатък) и външни (поляризируемост на разтворителя и рН на средата) фактори. Представените резултати убедително показват, че варирането на тези параметри дава възможност за контролирано манипулиране на тавтомерното равновесие в разтвор. Установено е, че едно от новосинтезираните съединения (2.3 според номенклатурата на дисертацията) е подходящо за използване като тавтомерен превключвател.

Широко място в дисертацията е отделено на изследвания на тавтомеризацията при молекули с потенциално приложение като молекулни роторни превключватели. Вниманието е фокусирано върху роторния превключвател 2-(2-(2-хидрокси-4-нитрофенил)хидразоно)-1-фенилбутан-1,3-дион (съединение 3.1 в дисертацията) и негови производни. Чрез комбинирано използване на state-of-the-art експериментални и теоретични методи е проведен изключително детайлен и задълбочен анализ на процесите на тавтомеризация в тези системи и на факторите, от които те зависят. Въз основа на резултатите от проведените изследвания е опроверган доминиращият в литературата модел за тавтомерни превръщания на съединение 3.1 и е предложен нов такъв, който вече е признат от международната научна общност. Оценено е влиянието на редица фактори (свойства на разтворителя, температура, концентрация, присъствие на вода, базичен агент, брой кондензирани ароматни ядра в статора) върху стабилизирането на конкретните тавтомерни форми на съединенията от таргетната група. Направени са изводи относно приложимостта на някои от изследваните обекти като роторни превключватели.

Приноси на дисертационната разработка:

- Установена е ролята на стимулиран пренос на протон върху тавтомерното равновесие в азобагрила чрез въвеждане в молекулата на неспрегната функционална група, играеща роля на „антена“ за пренасяне на ефекта от външните стимули върху тавтомерната субединица.
- Опровергана е съществуващата в литературата парадигма относно процесите на тавтомеризация в групата изследвани молекулни ротори и е предложен нов модел,

базиран на комбинираното приложение на state-of-the-art теоретични и експериментални подходи.

- Определени са ключовите детерминанти и лостовете за контролиране на процесите на тавтомеризация в изследваните обекти.

Заклучение: Дисертационният труд на докторант Силвия Христова представлява едно многообхватно, задълбочено, добре планирано и качествено изпълнено научно изследване. Темата е актуална и изследването ще намери широк отзвук сред научната общественост. Работата е написана ясно и в логическа последователност. Като изключим някои дребни неточности от техническо естество, към работата нямам принципни забележки. Докторантът е изграден млад изследовател, притежаващ знания и умения за самостоятелно провеждане на научни изследвания. Умело е подбрал и приложил съвременни подходи/техники за решаване на поставените задачи. Извършил е голяма по обем изследователска работа на много високо научно ниво. Постигнатите резултати могат да се отнесат към категорията новости в научното дирене. Дават база за по-нататъшни изследвания на процесите на тавтомеризация в системи с потенциал за приложение в молекулната електроника.

Дисертацията и приложеният автореферат на докторант Силвия Христова отговарят по обем и качество на Закона за развитие на академичния състав в Република България. Изложеното по-горе ми дава основание да дам много висока оценка на дисертационния труд и убедено да предложа на почитаемото научно жури да присъди на Силвия Христова Христова образователната и научна степен „Доктор” в професионално направление 4.2. Химически науки (Органична химия).

27.07.2020 г.

проф. Тодор Дудев