

РЕЦЕНЗИЯ

от д-р Деница Янчева Панталеева, проф.

в Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН

на дисертационен труд 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“
докторска програма „Органична химия“

Автор: СИЛВИЯ ХРИСТОВА ХРИСТОВА

Тема: ТАВТОМЕРИЯТА КАТО ЕЛЕМЕНТАРЕН МЕХАНИЗЪМ ЗА ПРЕНОС НА СИГНАЛ ПРИ МОЛЕКУЛНИТЕ УСТРОЙСТВА

Научен ръководител: проф. дхн Людмил Антонов, ИОХЦФ-БАН

1. Общо описание на представените материали

Автор на дисертационния труд е Силвия Христова Христова – докторант в редовна форма на обучение към лаборатория „Органичен синтез и стереохимия“ на ИОХЦФ-БАН, с научен ръководител проф. дхн Людмил Антонов от ИОХЦФ-БАН.

Представеният от Силвия Христова комплект материали на хартиен носител е в съответствие с Правилника за развитие на академичния състав на ИОХЦФ, и отговаря на критериите на ИОХЦФ-БАН за придобиване на научната и образователна степен „доктор“. Докторантът е приложил автобиография, дисертационен труд, проект за автореферат на български и английски език, списък и публикации по дисертацията, списъци със забелязани цитати върху статиите, включени в дисертацията, представяния на научни форуми, участие в научни проекти и съответните доказателствени материали към тях, както и отчет за цялостната ѝ работа като докторант и събраните кредити. Документите са оформени ясно и прегледно, като представят добре научно-образователна дейност, извършена в хода на докторантурата.

2. Кратки биографични данни за докторанта

Докторант Силвия Христова е завършила висшето си образование във Факултет по химия и фармация на Софийски университет „Св. Климент Охридски“. През 2015 г. тя се дипломира като „бакалавър“ по специалността „Химия“, след което продължава специализацията си в магистърска програма по „Съвременни методи за синтез и анализ на органични съединения“. През 2016 г. придобива магистърската си степен с отличен успех. От 2017 г. С. Христова е докторант в редовна форма на обучение в ИОХЦФ-БАН, под ръководството на проф. дхн Людмил Антонов. В периода 2016-2019 г. тя е активен участник в 8 научни проекта, финансирани от български и чуждестранни източници, което

довежда и до активна публикационна дейност – С. Христова е съавтор в общо 12 научни публикации по дисертацията и извън нея.

3. Актуалност на тематиката и целесъобразност на поставените цели и задачи

Целта на дисертационния труд на Силвия Христова за придобиване на образователната и научна степен „Доктор“ е изясняване на възможността за проявяване на тавтомерия и нейния ефект върху превключващото действие на две групи съединения: нафтален-2-олови азобагрила, с възможна контролируема тавтомерия от типа молекулен кран, и β -дикетонни арилхидразони – в ролята на молекулни роторни превключватели. Структурата и тавтомерните превръщания при двете групи съединения са охарактеризирани с набор от експериментални техники (УВ спектроскопия, ЯМР спектроскопия, рентгеноструктурен анализ) и квантово-химични изчисления. Възможностите за контролирано отместване на тавтомерното равновесие в резултат от външни стимули (промени в рН и концентрационен ефект) са изяснени чрез молекулна спектроскопия.

Тематиката на изследванията е актуална и значима, предвид постоянно нарастващото търсене на нови подходи за подобряване на ефективността на електронните устройства и намаляване на размера на техните компоненти. В контекста на тези технологични нужди, разработването на молекулни устройства представлява една обещаваща насока с широки възможности за оптимизация на желаните свойства чрез модификация на молекулната структура.

4. Познаване на проблема

Представеният литературен обзор към дисертационния труд дава ясна представа за задълбочените познания на докторанта по проблема и способността ѝ да систематизира литературните данни. В дисертацията са цитирани над 190 литературни източника, обхващащи и най-съвременните разработки в областта – 135 от тях са цитирани в литературния обзор, а останалите – при дискусията на резултатите. Актуалното състояние на изследванията в областта е добре очертано от докторанта, заедно със специфичните насоки, които определят целта на докторската теза.

5. Методика на изследването

Методиката на изследване е правилно подбрана и позволява постигане на поставената цел. Използваните аналитични методи - спектроскопските техники и рентгеноструктурният анализ, са осигурили надеждна информация за структурата в кристално състояние и разтвор, тавтомерните форми на съединенията и влиянието на външни стимули върху тях. Комбинацията от функционал M06-2X и базисен набор TZVP, използвана при квантово-химичните изчисления, е подбрана въз основа на вече демонстрираната ѝ надеждност за предсказване на структурата и тавтомерните форми на сходни съединения. Използваното теоретично ниво е достатъчно високо и е довело до надеждно описание на наблюдаваните спектрални промени в разтвор.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на 190 страници и е организиран по следния начин: Въведение, Литературен обзор, Цел и задачи, Експериментална част, Резултати и обсъждане, Изводи, Приноси и Литература. Цитираните литературни източници са

представени общо като 193, но в действителност дори надвишават този брой, тъй като част от тях се отнасят към няколко статии. Дисертацията включва значителен брой фигури (над 70) и схеми (над 30), както и 15 таблици.

Литературният обзор обширно представя тавтомерията и факторите влияещи върху тавтомерните равновесия, възможностите на молекулната спектроскопия за изследване на тези процеси и различни видове молекулни превключватели, въз основа на широк диапазон от научни изследвания, включително такива от научната група, в която е разработена дисертацията.

За изпълнението на поставената цел и задачи, докторантът се е насочил към две групи съединения: нафтален-2-олови азобагрила и β -дикетонни арилхидразони. Изследванията върху молекулното превключване при първата група съединения са позволили изясняване на ролята на допълнителна група върху тавтомерните им равновесия в разтвор и разработване на стратегия за контролиране на положението на тавтомерното равновесие. При втората група съединения – производни на 2-(2-(2-хидрокси-4-нитрофенил)хидразоно)-1-фенилбутан-1,3-дион, е уточнена склонността на съединенията към конформационни и йонни превръщания в неполярни и полярни разтворители, както и влиянието на разтворителя, температурата, концентрацията, наличието на вода и база. Макар и с малък брой моделни структури, за тази група съединения по теоретичен път е изследван и ефектът от увеличаването на броя на кондензираните ядра в статора.

Резултатите от собствените изследвания са добре систематизирани и придружени с набор от фигури, схеми и таблици. Дискусията на резултатите е обстойна и в добър научен стил, Проявено е критично отношение към съществуващите в литературата интерпретации на експериментални данни и е намерен подход за обогатяването и уточняването им.

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Дисертационният труд съдържа научни приноси (разработване на подход за стимулиран пренос на протон чрез въвеждане в молекулата на неспрегна функционална група; допълване и уточняване на интерпретацията на известни научни данни) и научно-приложни приноси (предлагане на подход за разграничаване на изомерите на β -дикетонни арилхидразони в разтвор чрез използване на 2J константи), с възможност за приложение в науката и практиката.

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Изследванията по дисертационния труд са отразени в четири публикации, в международни списания с висок импакт фактор. Във всички от тях, както и при докладите от конференциите, Силвия Христова е водещ автор, което показва и водещата ѝ роля в изследванията.

9. Лично участие на докторанта

Представеният дисертационен труд и научни публикации не оставят никакво съмнение в същественния принос на докторант С. Христова в изпълнението на поставените цели и задачи. В хода на изработването на дисертационния труд тя е натрупала задълбочени познания, както в областта на органичните материали за разработване на

молекулни устройства, така и при прилагането на различни съвременни аналитични и изчислителни методи.

10. Автореферат

Авторефератът отразява изчерпателно съдържанието, изводите и научните приноси на дисертационния труд.

11. Критични забележки и препоръки

По мое мнение илюстративният материал (фигури и схеми) в главата „Резултати и обсъждане” би могъл да се представи в по-обобщен вид – обширният брой фигури и схеми донякъде утежнява проследяването на материала. Част от представените фигури биха могли да се дадат като отделни компоненти на една фигура или да се потърси някакъв друг обобщен начин на представяне.

Интерпретацията на експерименталните данни в разтвор и отнасянето на наблюдаваните абсорбционни максимуми към възможните изомерни, тавтомерни и йонни форми, предсказани чрез квантово-химичните пресмятания, биха могли да се допълнят успешно и с други спектрални методи, позволяващи изводи за структурните промени, като например ИЧ спектроскопия в разтвор.

12. Лични впечатления

Личните ми впечатления от докторант Силвия Христова, придобити по време на докладванията ѝ пред Научния колоквиум „Функционални материали, компютърно моделиране и технологии” на ИОХЦФ и дискусиата в хода на тези представяния, са отлични. Смятам докторант С. Христова за надежден млад учен с изграден подход на лична инициатива и задълбоченост при изследванията.

13. Препоръки за бъдещо използване на дисертационните приноси и резултати

Като се има предвид актуалността на тематиката и обещаващите резултати, получени в хода на изследванията по дисертацията, препоръчвам изследванията по отношение на молекулните ротори да бъдат продължени за получаването и охарактеризирането на нови производни от този клас съединения с други електроакцепторни групи в структурата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд *съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката* и отговарят на всички изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ на БАН. Представените материали и дисертационни резултати **напълно** съответстват на специфичните изисквания на Правилник на ИОХЦФ-БАН за приложение на ЗРАСРБ.

Дисертационният труд показва, че докторантката Силвия Христова **притежава** задълбочени теоретични знания и професионални умения по научна специалност “Органична химия” като **демонстрира** качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване.

Поради гореизложеното, убедено давам своята **положителна оценка** за проведеното изследване, представено от рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат, постигнати резултати и приноси, и **предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен ‘доктор’** на Силвия Христова в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. „Химически науки“, докторска програма „Органична химия“

10.08.2020 г.

Деница Панталеева,
СОА, ИОХЦФ-БАН,
София, България
Рецензент:

Проф. д-р Деница Панталеева