РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд

за присъждане на образователната и научна степен „доктор”

на Йоана Цветанова Захариева

на тема **„СИНТЕЗ И ИМОБИЛИЗИРАНЕ НА НЯКОИ ОПТИЧНОАКТИВНИ КОМПЛЕКСИ”**

от доц. д-р Илия Манолов Илиев, Фармацевтичен факултет при МУ-София

Интересът към комплексните съединения на лантаноиди с 1,3-дикарбонилни съединения нараства особено през последното десетилетие, поради специфичните им оптични свойства.

По своята същност изследването изисква знания от различни области, т.е то има интердисциплинарен характер. Включва синтез на комплексни съединения на лантаноидни йони с 1,3-дикарбонилни съединения, структурното им охарактеризиране, както и изследване на оптичните свойства на комплексите.

Дисертационният труд на Йоана Захариева съдържа шест обособени части (увод, литературен обзор, цел и задачи, експериментална част, резултати и обсъждане, заключение). Написан е на 114 страници и включва 56 фигури и 18 таблици. Цитирани са 178 литературни източници, а 79 от тях (45 %) са публикувани през периода 2000-2011 г.

В литературния обзор детайлно са обсъдени фотолуминесценцията, същността на фотохимичните процеси, елементи от теорията на излъчвателните процеси, стимулирана абсорбция, спонтанна емисия, елементи от теорията на безизлъчвателните процеси, бимолекулно гасене. Разгледана е и теорията на електронните абсорбционни спектри на координационните съединения, характеристика на електронно възбудени състояния на комплекси, електронни абсорбционни и емисионни спектри на европий. Охарактеризирани са оптичните кислородни сензори с техните специфични особености и оптично активни комплекси с приложение в кислородните сензори. Обсъдени са литературните данни, свързани с изследванията

върху комплексни съединения на тривалентния лантан, проявяващи луминесцентни свойства. Не са пропуснати имобилизационните матрици и изискванията към тях. Разгледани са матрици на основата на силициеви алкоксиди. Показано е, че основните фактори, влияещи върху качествата на матрицата, са pH на зола и природата на изходния силан. Коментират се филми на основата на силициеви алкоксиди, както и полимерни и хибридни матрици. Обсъдено е влиянието на флуоресцентни комплекси върху качествата на хибридната матрица и влиянието на метода на нанасяне на филми върху свойствата им. В обзора се обръща внимание на литературните данни за получаване и свойства на комплекси на Eu с дибензоилметан, тяхното изолиране, пречистване и охарактеризиране. Задълбоченото литературно проучване ми дава основание да приема, че докторантката има сериозни познания в областта на комплексните съединения на редкоземни елементи с 1,3-дикарбонилни съединения, спокойно и уверено ползва чуждестранни литературни източници.

Целта и задачите на дисертационния труд са дефинирани ясно.

Експерименталната част на дисертацията е разработена твърде подробно и акуратно. Става ясно, че основният принос на докторантката е значителен. Тя е овладяла методите за синтез на комплексни съединения, модифицирала ги е подходящо с оглед получаване на стабилни съединения със запазени във времето флуоресцентни свойства.

Обект на изследването в дисертационния труд е синтез, структурни доказателства и евентуално приложение на оптически активни комплексни съединения [предимно 1,3-дикарбонилни съединения с Eu(III) и Ru (II)] като активни елементи на сензори за температура и наличие на кислород.

Изследването включва синтез на комплексни съединения, главно европиеви дибензоилметанати $Eu(DBM)_3$, и влиянието на реакционните условия върху състава, кристалната структура, спектралните характеристики и термохимичното им поведение. При синтеза на комплексните съединения е изследвано влиянието на pH на реакционната среда и температурата и са определени оптималните параметри на тези два фактора.

Известното положително влияние при координирането на втори лиганд върху стабилността и емисионния интензитет на комплексите е повод да се синтезират и изследват комплексни съединения на лантаноидни йони с дибензоилметан и 1,10-фенантролин, както и дибензоилметан и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин. Изследванията са проведени с помощта на утвърдени в литературата синтетични

методи, но модифицирането им е било наложително поради специфичните особености на конкретните комплексни съединения.

Чувствителността на синтезираните комплексни съединения спрямо температурата, както и взаимодействията, които протичат между тях и компонентите на матрицата при вграждането им, е наложило някои ограничения в процеса на синтез на композитите с оглед запазване на флуоресцентните им свойства. Подбрани са методите за синтез, молно съотношение на компонентите, pH на средата, количеството на разтворителя (диметилформамид), температурата за стареене на зола.

В главата „Резултати и обсъждане" е показано умението на докторантката да обобщава и анализира експерименталните данни. Съставът на комплексните съединения е ползван като ориентир за модифицирането на експерименталните условия за получаването и пречистването им. Инфрачервените спектри дават еднозначни доказателства за комплексообразуване. Характерни са ивиците в далечната инфрачервена област, които се дължат на връзките метал-кислород в комплексите. Ивиците при 519^{-cm} и $420\text{-}430^{-cm}$ липсват в спектрите на лигандите. Данните от рентгенодифрактографските изследвания на комплексните съединения, синтезирани по различни методи (Wang, Melby, Meng), показват, че дифрактограмите на комплексите на различните лантаноиди са подобни една на друга и значително се различават от дифрактограмите на лиганда. Установено е, че междуплоскостните разстояния са големи, предвид размера на молекулата на лиганда. Аморфният характер на комплексните съединения с два органични лиганди се обяснява с размера на лигандите, причина за формиране на подредена кристална структура.

Начинът на координиране на лантаноидния йон с лигандите (един или два различни) е определен на основата на данните на ^{1}H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ^{13}C DEPT. Данните потвърждават структурата и чистотата на синтезираните и пречистени комплекси. Предложени са структурни формули на комплексните съединения $Eu(DMB)_3$, $Eu(DMB)_3$.phen, $Eu(DMB)_3$.dpp. До подобни резултати може да се достигне благодарение на задълбоченото познаване и правилно интепретиране на спектралните данни. Установени са и особеностите при синтеза на комплексните съединения и са отчетени са два важни параметъра (pH и температурата на средата). При синтеза на комплексите на европий с 1,3-дикарбонилни съединения (ß-дикетони) особено важно е pH на реакционната среда да бъде около 6, защото в кисела среда комплексът се разрушава. Средата не бива да бъде алкална, за да се избегне образуването на

хидроксиди. Изучено е в детайли и влиянието на температурата както в реакционната среда, така и при опити за пречистването на получените комплексни съединения.

На основата на термогравиметричните изследвания се установява липсата на вода в структурата на комплексите – загубата на маса започва при около 240 ^{o}C. Разпадането на молекулата протича в четири етапа: 240 ^{o}C - 330 ^{o}C, 330 ^{o}C - 440 ^{o}C, 440 ^{o}C - 540 ^{o}C и над 540 ^{o}C. Тълкуването на термограмите, ендотермичните ефекти е логично и достатъчно професионално.

Изследвани са и флуоресцентните свойства на получените комплексни съединения. Показани и тълкувани са както спектрите на възбуждане, така и спектрите на емисия. Намерено е, че комплексът, получен по метода на Melby, в разтвор на диметилформамид, има най-интензивна емисия от всички синтезирани комплекси с аналогичен състав.

Показано е, че частичната замяна на дибензоилметана в комплексното съединение с хидроксидни групи във вътрешната координационна сфера води до съществено намаляване на интензитета на флуоресценция, без да променя характеристиката на ивиците в съответните спектри.

Проведени са изследвания, свързани с използване на механохимичен метод за синтез на дикетонати на европий(III). Получените данни потвърждават и обогатяват публикуваното в литературата до днес. Предложената процедура води до получаване на смес от съответните комплекси и нереагирали изходни вещества. Въпреки това, продуктът проявява добри флуоресцентни свойства. За получаване на дефинирано по-ясни крайни резултати са необходими допълнителни изследвания. Това е добър знак за качествата на дисертационния труд.

Една от целите на настоящото проучване е използване на свойствата на синтезираните комплексни съединения като активни компоненти в кислородните сензори, както и като компоненти в температурни сензори. За синтезирането на хибридни имобилизационни матрици са използвани няколко метода: чрез спонтанна естерификация и киселинно катализирана хидролиза; чрез спонтанна естерификация и неутрална хидролиза; предварителна частична естерификация и последваща хидролиза. При синтеза на матрицата са изследвани факторите, зависещи от свойствата на комплекса: pH на зола и температурата. Установено е, че когато золът старее при 70 ^{o}C фотолуминесценцията практически изчезва. Показано е, че условията на синтез на композитите оказват силно влияние върху оптичните им свойства. Потвърдена е термичната нестабилност на комплексите. Сушенето на филмите и мембраните не бива

да бъде при температура по-висока от 40 ^{o}C за тънки филми и 50 ^{o}C за мембрани. Повишаването на температурата води до разрушаване на комплекса и загуба на флуоресцентните свойства.

Комплексът, включващ два лиганда, е термично по-устойчив. Влиянието на ултразвуковата обработка с оглед равномерното разпределение на комплекса в матрицата се изразява в гасене на фотолуминесценцията, най-вероятно свързано с разрушаване на комплекса. Поради това докторантката не препоръча използването на ултразвук.

Детайлно е изследвано вграждането на комплекс на рутений (II) в матрици на основата на „SiO_2 – полиестер”. В литературата липсват данни за посочената матрица. Филмите и мембраните получени чрез потапяне и изтегляне и спрей-пиролиза са хомогенни, докато филмите получени по метода на въртене са нехомогенни. Морфологията на филмите е изследвана с помощта на сканираща електронна и атомно-силова микроскопия. Показано е, че морфологията зависи от състава на зола, метода на синтез на зола, начина на нанасяне на филма, както и от скоростта на изтегляне на нанесените чрез потапяне и изтегляне филми. Вграждането на комплекси в изследваните филми не влияе на флуоресцентните свойства на багрилото. Съставът на матрицата не влияе върху позициите на ивиците в спектрите на възбуждане и емисия. Предварителната естерификация в процеса на синтез на матрицата води до разширяване на емисионния пик, което предполага взаимодействие между комплекса и матрицата.

Изследвана е чувствителността спрямо кислород чрез промяната на емисионния интензитет като функция на концентрацията му. Показани са факторите, влияещи върху свойствата на синтезираните материали: молно съотношение, начин на приготвяне на зола, ултразвукова обработка, метод на нанасяне на филмите, дебелина на филмите, зависеща от състава на зола, времето на стареене и зададената скорост на изтегляне. Действието на синтезиранте материали зависи от природата на анализираната среда (газ или вода). Строга зависимост между изброените фактори и чувствителността на получените филми спрямо кислород не е установена.

Изучена е матрица на основата на полиметилметакрилат и е установено, че вграждането на различни комплекси във филми/мембрани не води до съществени различия в емисионните спектри на двата вида компоненти. Разширяването на ивиците в емисионните спектри предполага взаимодействие между комплекса и матрицата едновременно с полимеризацията на мономера. Емисионният интензитет на филмите,

получени от полимеризация на мономер, е по-слаб, което се дължи на частично разрушаване на комплекса. По-ниската химична и термична стабилност на комплекса предпоставя спада на интензитета. При по-стабилните комплекси интензитетът на съдържащия ги филм е два пъти по-голям от този на по-малко стабилните. Важен фактор е и концентрацията на комплексите във филма.

Липсата на чувствителност спрямо концентрацията на кислород е важна предпоставка за приложението на изследваните филми като активни компоненти в температурните сензори. Експерименталните резултати потвърждават, че комплексите на европий с дибензоилметан нямат чувствителност спрямо кислорода, което е в съгласие с литературните данни. Филмите, нанесени чрез метода на потапяне и изтегляне или чрез спрей-пиролиза из разтвор на полиметилметакрилат в хлороформ, съдържащ съответния комплекс, могат да бъдат използвани като чувствителни компоненти в направата на температурни сензори.

Описаните в дисертацията изследвания са проведени на високо научно ниво, задълбочено и изчерпателно. Те имат интердисциплинарен характер и изискват от докторантката познания в различни области: синтез на моно- и смесено лигандни комплексни съединения, процеси на полимеризация, спектроскопски, фотохимични процеси и др. Научните изследвания в дисертационния труд са публикувани в Synthesis Reactivity, Metal-Organic, Nano-Metal Chemistry (2010), Central Eur. J. Chem. (2011), J. Optoelectronics Advanced Materials (2010), J. Mater. Chem. (2011). И четирите списания са с импакт-фактор. Част от материалите, включени в дисертацията, са представени на четири научни форуми у нас и в чужбина: Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries and Sixth National Conference on Chemistry, 10-14.09.2008, Sofia, Bulgaria; 11th Workshop Nanoscience &Nanotechnology, 01-03.10.2009, Varna, Bulgaria; 7th Conference on Tribology “Bultrib-09”, 30.10.2009, Sofia, Bulgaria; 3rd Intern. Conf. on Multi-Functional Materials and Structures, Jeonji, Korea, 14-18.09.2010, paper No: P-1176. Авторефератът отразява коректно съдържанието на дисертационния труд.

Представените в дисертационния труд на Йоана Цветанова Захариева резултати представляват безспорен принос в областта на биокоординационната химия и хвърлят светлина върху структурата, свойствата и проблемите, свързани с приложението на оптически активни комплекси (предимно дикетонати на европий (III) и рутений (II) като активни елементи на сензори за температура и наличие на кислород.

На основата на направения анализ на научните изследвания в дисертационния труд, имам основание да считам, че изискванията за присъждане на образователната и научна степен „доктор” са изпълнени съгласно най-добрите стандарти и затова убедено препоръчвам на членовете на Почитаемото Научно Жури да гласуват „за” присъждането на научната и образователна степен „доктор” на Йоана Цветанова Захариева.

София, 27.08.2011 г.

Илия Манолов