РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен **доктор**
на
гл.ас. Станимир Стоянов Стоянов
докторант на самостоятелна подготовка в катедра Органична химия
Факултет по Химия и Фармация на СУ "Св. Климент Охридски"
по професионално направление 4.2. химически науки (Органична химия) на тема:

„ФОТОХИМИЧНИ И СПЕКТРАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ХОМОДИМЕРНИ СТИРИЛПИРИДИНИЕВИ СОЛИ"

от проф. д-р Иво Грабчев
катедра Химия и биохимия, физиология и патофизиология
Факултет по Медицина на СУ "Св. Климент Охридски"

Станимир Стоянов Стоянов е роден през 1976 г. в гр. Бургас. През 1995 год. постъпва във Факултета по химия и фармация на Софийския Университет "Св. Климент Охридски" и през 2001 се дипломира като магистър по специалността „Химия". През 2002 год. е назначен за асистент в катедра Органична химия на Факултета по химия и фармация. От 2004 до 2011 год. той е ст. асистент, а след това до настоящия момент е главен асистент. През този период води практически и семинарни упражнения по Органична химия на студенти от различни специалности от факултета по Химия и фармация и от Биологическия факултет.

През 2011 г. със заповед на Ректора е зачислен за докторант на самостоятелна подготовка в катедра"Органична химия" с научен ръководител проф. дхн Иван Петков, а през 2012 год. предсрочно е отчислен с право на защита.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд „*Фотохимични и спектрални изследвания на хомодимерни стирилпиридиниеви соли*" е изложен на 105 стр. Той съдържа 30 схеми, 35 фигури, 9 таблици и са цитирани 163 литературни източници. Дисертацията е написана ясно, точно и прецизно. Състои се от две главни части: литературен обзор (39 стр.) и резултати и обсъждане (43

стр.). В отделената като трета, експериментална част (5 стр.) е описан синтеза и охарактеризирането на три моделни съединения и използваната измервателна апаратура и методите за анализ. В уводната част на дисертацията (3 стр.) е формулирана основната цел, състояща се в изследване спектралните и фотохимичните свойства на някои мостови стирилпиридиниеви соли в разтвор и да се направи оценка на влиянието на различни фактори върху техните отнасяния.

За постигането на тази цел са поставени пет задачи:

- Спектрално охарактеризиране (абсорбция и емисия) на багрилата в равновесно състояние.
- Анализ на влиянието на вида на заместителите, дължината на моста, облъчване с УВ-светлина и промяна на pH на средата.
- Изясняване на солватохромните свойства на багрилата и предсказването на абсорбционните и емисионните им свойства и в други среди.
- Детайлно изследване на динамиката на затихване на флуоресцентния сигнал с помощта на фемтосекундна спектроскопия.
- Изясняване на процесите на агрегация и влиянието на противойона върху тях.

Литературният преглед е съсредоточен главно върху методите за синтез на цианинови багрила, агрегационните процеси при тези багрила, техните нелинейни оптични свойства и възможностите за димеризиране и *cis-trans* изомеризиране под влияние на светлината. Показани са някои приложни области на цианиновите багрила в сензорната химия и при изследване на пептидни структури в разтвор и твърдо състояние. Обърнато е особено внимание на солватохромния ефект на цианиновите багрила в зависимост от полярността на средата, линейната зависимост между енергията на прехода и различни параметри на разтворителя, използването на уравненията на Мак Рий, на Липерт-Матага, Модела на Камлет-Тафт, проследени са емпиричните параметри на солватиращата способност.

Това показва, че докторантът се е запознал с известните в литературата научни постижения в областта на изследването на стирилпиридиниевите соли,

което е позволило ясно да се открият целите и оригиналните приноси на проведените изследвания.

Основните научни резултати от изследванията, включени в дисертацията са описани и представени в частта „Резултати и обсъждане". Обект на изследванията на гл. ас. Станимир Стоянов са абсорбционните, емисионни и фотохимични отнасяния на дванадесет хомодимерни стирилпиридиниеви соли в органични разтворители с различна полярност. С оглед изясняване връзката „структура-функционални свойства" на тези съединения са синтезирани три мономерни съединения: (E)-4-(4-хидроксистирил)-1-метилпиридиниев йодид и 4-(2-(1-метилпиридин-4(1H)-илиден)етилиден) циклохекса-2,5-диенон и (E)-4-(4-хидроксистирил)-1-метилпиридиниев хидрогенскуарат

Спектралните характеристики на всички съединения са изследвани в органични разтворители с различна полярност и различни протондонорни свойства. При сравнителното разглеждане на получените резултати докторантът е изследвал влиянието на вида на заместителите в хромофорната система, дължината на метиленовия мост и полярността на разтворителите върху основните фотофизични характеристики на изследваните вещества.

Показано е, че природата на заместителите свързани в 4-позиция на бензеновото ядро оказва съществено влияние върху абсорбционните и флуоресцентни спектри, като наличието на електронодонорен заместител, какъвто е диметиламино групата, спрямо водородния атом, води до батохромно изместване на абсорбционните и флуоресцентни максимуми, съответно с около 140 и 220 нм. Съществено влияние заместителите оказват и върху стойностите на Стоксовото отместване, като най-големи стойности са наблюдавани при съединенията с водороден атом като заместител. Установено е, че видът на метиленовия мост също така влияе върху позициите на абсорбционните и флуоресцентни максимуми.

Съществено внимание в изследването е обърнато на ролята на полярността на органичните разтворители върху функционалните свойства на багрилата. Установено е, че формата и структурата на дълговълновата абсорбционна ивица на

изследваните съединения не зависят от вида на използвания разтворител, докато позицията на максимумите като цяло се отмества хипсохромно с повишаване на полярността на средата. Според автора проведените изследвания представляват интерес за по-доброто разбиране на солватохромните свойства на багрилата и възможността за предсказване на поведението им в други среди. За целта електронните спектри на изследваните съединения са подложени на анализ чрез моделите на МакРий и на Камлет-Тафт за търсене на линейна зависимост на енергията на солватация. Установено е, че по-добър резултат се получава при използване на уравнението на Камлет-Тафт. От друга страна допълнително за изясняване влиянието на разтворителите са използвани и моделите на Липерт-Матага и Райхардт. Показано е, че използването на уравнението на Липерт-Матага за влиянието на разтворителите върху Стоксовото отместване не води до задоволителни резултати поради отсъствието на линейна зависимост, което се обяснява с наличието на специфичен ефект на разтворителя като образуване на водородни връзки. Този недостатък е преодолян чрез използване модела на Райхардт чрез изследване влиянието на коефициента Ет(30) върху Стоксовото отместване и са дадени задоволителни обяснения на получените резултати.

Проведени са динамични изследвания на затихване на флуоресцентната емисия на багрилата с времето при използването на различни разтворители като среда и е направен анализ на получените резултати.

Детайлно е изследвано влиянието на pH на средата и на ролята на УВ-светлината, а така също и на съвместното влияние на тези два фактора върху спектралните характеристики на багрилата в среда на метанол. Показано е, че наличието на хидроксилна група в хромофорната система прави тези съединения pH чувствителни в алкалната област, като спектрофотометрично е наблюдавано появата на нов абсорбционен максимум, батохромно отместен спрямо този при неутрално pH. От друга страна наличието на диметиламино група в багрилната молекула придава pH чувствителност на съединенията в кисела среда. Докторантът обяснява тези резултати с възможността за протониране на диметиламино групата в

кисела среда в резултат, на което тя не може да участва в спрежението с основния хромофор. В резултат на това позицията на абсорбционния максимум се измества хипсохромно. Детайлно е изследвано влиянието на облъчването с полихроматична УВ светлина като е показано, че стирилпиридиниевите соли имат висока светлочувствителност. Намерено е, че при облъчване с УВ светлина в алкална и кисела среда, изследваните багрила имат различно спектрално поведение и е дадено съответното научно обяснение. Представен е модел на обратими и необратими фотохимични процеси при различно pH, в зависимост от химичната структура на хромофорната система.

Достоверността на получените резултати и самостоятелната работа на докторанта не подлежи на съмнение. Част от научните приноси на дисертационния труд са обобщени и публикувани в две излезли от печат статии в списания с импакт фактор: Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 70 (5), 2008, 1087 и Polish Journal of Chemistry, 82 (11), 2008, 2167 и са забелязани 7 цитата, което показва, че те се приемат много добре от международната научна общност. Освен това резултати от изследванията са представени на 2 национални и 1 международна научни конференции, под формата на устни доклади и постерни съобщения.

Докторантът е обобщил в 6 извода спектралните и фотохимични изследвания на стирилпиридиниеви соли, които обобщават и отразяват точно получените резултати.

Авторефератът отразява коректно резултатите на дисертационния труд.

З А К Л Ю Ч Е Н И Е

Представените резултати от разработената дисертация са актуални, много добре научно интерпретирани и могат да се отнесат към категориите новост за науката и обогатяване на съществуващите знания. Те напълно отговарят на изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Климент Охридски". Въз основа на изложеното до тук с

убеденост давам положителна оценка на дисертационния труд на **гл.ас. Станимир Стоянов** и предлагам на уважаемите членове на научното жури да подкрепят присъждането му на образователната и научна степен "**ДОКТОР**" по научно направление 4.2. Химически науки (Органична химия).

10.09.2012 г

Рецензент:

/проф. д-р И. Грабчев/