

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема **“ФОТОХИМИЧНИ И СПЕКТРАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ХОМОДИМЕРНИ СТИРИЛПИРИДИНИЕВИ СОЛИ”** за придобиване на образователната и научна степен “Доктор”

Дисертант: Станимир Стоянов Стоянов, докторант на самостоятелна подготовка в катедра “Органична химия” към Факултета по Химия и фармация на СУ “Свети Климент Охридски”

Професионално направление: 4.2. Химически науки (Органична химия)

Научен ръководител: проф. дхн Иван Колев Петков

Рецензент: проф. дхн инж. Владимир Божинов Божинов, Катедра “Органичен синтез и горива” при Химикотехнологичен и металургичен университет - София

Станимир Стоянов е роден на 11 юни 1976 г. в гр. Бургас. Завършва висше образование като “Магистър” през 2001 г. в Химическия факултет на СУ “Св. Климент Охридски” по специалност “Химия”. През Ноември 2002 г. е назначен като асистент в катедра “Органична химия” към Химическия факултет на СУ “Св. Климент Охридски”, през 2004 г. е повишен в академична длъжност Старши асистент, а от Май 2011 г. в Главен асистент. През Юни 2011 г. е зачислен като докторант на самостоятелна подготовка с 3 годишен срок към катедра “Органична химия” в професионално направление 4.2. Химически науки (Органична химия).

Гл. ас. Стоянов ръководи упражнения и семинари със средногодишен хорариум от 400 ч. аудиторна заетост. Ръководил е 5 успешно защитени дипломни работи, бил е консултант при разработването на 3 дисертационни труда. През 2007 г. и 2008 г. е специализирал два пъти за по 1 месец в Макс Планк институт по полимери, Майнц, Германия, а през 2009 г. още 1 месец в Техническият университет, Мюнхен, Германия. Съавтор е на 14 научни статии, 9 от които в престижни международни списания с импакт фактор. Ръководил е един проект по целевото финансиране на научните дейности в СУ “Св. Климент Охридски”, участвал е в колективите на 2 международни и повече от 10 проекта, финансирани от ФНИ.

Научните интереси на дисертанта са в областта на синтеза, спектралните свойства и фотохимията на органични багрила и полимери, ултравиолетовата, инфрачервената и флуоресцентна спектроскопия. В тази област е и представеният дисертационен труд, който е изложен на 105 страници и съдържа 30 схеми, 9 таблици, 35 фигури и 7 уравнения.

Основната цел на дисертационния труд е спектрално охарактеризиране и изследване на фотохимията на група мостови стирилпиридиниеви соли в разтвор, както и оценка за влиянието върху техните свойства на различни фактори, такива като вида на заместителите, дължината на моста, УВ-светлина и рН на средата. Поставени са задачи за изясняване на солватохромните свойства на багрилата, за изследване на динамиката на затихване на флуоресцентния сигнал, за изясняване на процесите на агрегация и влиянието на противойона върху тях. Основният мотив на планираните изследвания е продиктуван от обстоятелството, че редица аспекти в свойствата на стирилпиридиниевите соли все още не са достатъчно добре изяснени, както и противоречивите заключения в литературата относно техния солватохромизъм.

Литературният преглед кореспондира с поставените цели и е построен хронологично върху методите за синтез, структурата и особеностите на цианиновите багрила, техните нелинейни оптични свойства и фотохимични отношения, способността им към агрегация,

фотодимеризация и фотоизомеризация, и не на последно място, върху поведението на цианиновите багрила в обкръжаващата ги среда и дискуссионния характер на техните солватохромни отнасяния. Значително място е отделено за дискусия върху различните модели на линейна зависимост на енергията на прехода от характера на реакционната среда и емпиричните параметри на солватращата способност на разтворителите. Литературният преглед е подкрепен с достатъчно по качество и количество илюстративен материал. Цитирани са 164 литературни източника.

Към тази част на дисертационния труд трябва да се отправят и някои забележки:

- От цитираните 164 литературни източника, за съжаление, само 3 са публикувани през последните 5 години и нито един през последната 2011/2012 г.
- Право на дисертанта е да избере начина на поднасяне на литературата, но по-информативно от гледна точка на читателя би било последователното номериране в текста на литературните източници, каквато е практиката на повечето водещи научни списания.
- В края на обзора липсва обобщение, което по-добре би очертавало идеите на дисертационния труд, както и да мотивира по-добре поставената цел и задачите за нейното достигане.

Обект на дисертационния труд е детайлното изследване на фотофизичните свойства и фотохимичното поведение на общо 12 известни в литературата незаместени, хидрокси-, диметиламино- и нитрозаместени мостови стирилпиридиниеви соли. И независимо, че са синтезирани в качеството им на референтни съединения 3 багрила – мономерни аналози на хидроксизаместените производни, работата има чисто фотохимичен характер.

Научните приноси на дисертационния труд могат да бъдат групирани в няколко направления както следва:

1) Изследвани са спектралните свойства на съединенията в равновесно състояние, в т.ч.:

- Определени са абсорбционните и емисионни характеристики на изследваните съединения в зависимост от електронния характер на заместителите.
- Ниските квантови добиви на изследваните съединения са обяснени с установеното чрез квантово-химични изчисления усукано възбудено състояние, което се дезактивира безизлъчвателно. В това състояние, двете ароматни ядра на хромофорите лежат във взаимно-перпендикулярни равнини след завъртане около простата C-C връзка, свързваща ги във възбудено състояние.
- Установено е, че дължината на спейсъра не оказва съществено влияние върху електронните спектри на съединенията.
- Установено е, че дълговълновият абсорбционен максимум на съединенията като цяло се отмества хипсохромно с увеличаване на полярността на разтворителя.

2) За изясняване на наблюдавания отрицателен солватохромизъм, регистрираните абсорбционни спектри на всички съединения са подложени на анализ с моделите на Мак Рий и Камлет-Тафт за търсене на линейна зависимост на енергията на солватация.

• Установено е, че абсорбционните максимуми в различни разтворители не могат да бъдат описани с модела на Мак Рий, поради несъответствие на получените експериментални данни с изчислените стойности. Линейна зависимост не е наблюдавана за нито една от изследваните серии, тъй като моделът не е приложим при промяна на диполния момент и особено при смяна на посоката му, какъвто е случаят в настоящето изследване.

• Във всички случаи, по уравнението на Камлет-Тафт е получена добра линейна зависимост между експерименталните и изчислените стойности за енергията на прехода в разтвор. Определени са параметрите в уравнението на Камлет-Тафт, въз основа на което са

направени изводи за влиянието на отделните параметри на разтворителя върху спектралните свойства, както и за отрицателния солватохромизъм на всяка серия съединения.

3) Изследвано е влиянието на разтворителя върху емисионните свойства на багрилата чрез анализ на изчислените стойности за енергията на Стоксовото отместване с помощта на моделите на Липерт-Матага и Райхардт.

- Установено е отсъствие на линейна зависимост и неприложимост на модела на Липерт-Матага, който не отчита химичните взаимодействия и не обяснява специфични отнасяния флуорофор-разтворител, от което е направен извода, че нелинейността на направените корелации е индикация за наличие на специфичен ефект на разтворителя, най-вероятно свързан с образуване на водородни връзки.

- Изненадващо, по модела на Райхардт, който отчита специфичните взаимодействия на разтворителя, също не е регистрирана линейна зависимост на Стоксовото отместване от електронната енергия на прехода $E_T(30)$. Обяснение за отсъствието на линейна зависимост в този случай е потърсено в сложния характер на процеса на солватация на възбуденото състояние, както и в комплексното влияние на разтворителите, което не се ограничава само с определена степен на полярност и способност за образуване на водородни връзки.

4) Изследвана е динамиката на релаксация на възбудените състояния при абсорбция на светлина на референтното мономерно хидроксипроизводно, както и на представители от групите на хидрокси- и диметиламино-заместените димери във вода и различни органични разтворители с помощта на фемтосекундна флуоресцентна η -конверсия.

- Установено е батохромно отместване на емисионния максимум с времето, което е свързано със солватация на възбуденото състояние т.е. диполните моменти на разтворителя се преориентират така, че да компенсират диполния момент на съединението във възбудено състояние. Установено е още, че молекулите на багрилата не се преориентират във възбудено състояние, тъй като този процес е около 8 пъти по-бавен от времето на живот на възбуденото състояние. Затова гасенето на флуоресценцията е свързано преди всичко с промяна в геометрията на багрилната молекула, а не с нейната преориентация.

- Разработен е нов, тристадиен модел за анализ на динамиката на флуоресцентния сигнал на изследваните съединения. За първи път са определени времената на живот на отделните етапи на релаксация на възбудените състояния при този вид хромофори. Установено е, че продължителността и на трите времеви диапазона силно зависи от характера на разтворителя.

5) Изследвано е спектралното поведение на всички серии стирилпиридиниеви соли в зависимост от рН на средата и облъчването с УВ-светлина.

- Установено е, че при хидрокси-заместените производни, поради спрежение на неподделената електронна двойка от хидроксилната група със стироловия фрагмент, се образува втора резонансна структура със слабо интензивна дълговълнова абсорбция. При прибавяне на натриева основа интензитета на характерната абсорбционна ивица рязко намалява за сметка на увеличаване на интензитета на дълговълновата ивица, присъща на втората по-спрегната структура, с образуване на изосбестична точка. Аналогично поведение, но в кисела среда, проявяват диалкиламиновите производните, при които интензитета на характерната абсорбционна ивица намалява поради протониране на диметиламиногрупата и намаляване на концентрацията на спрегнатата резонансна структура.

- Доказано е, че при облъчване, всички серии съединения, с изключение на диметиламиновите производни, претърпяват фотоиницирирана обратима *trans-cis* изомеризация. Така например, при хидрокси производните, интензитета на характерната абсорбция намалява с времето за сметка на увеличаване на късовълновата абсорбция, при това с формиране на изосбестична точка, което е доказателство, че не протича процес на фотодеструкция.

- При изследване на съвместното влияние на рН на средата и облъчването с УВ-светлина е установено, че при серията на хидрокси-заместените производни фотохромната стилбазолиева *trans* форма в алкална среда се депротонира до хиноидната *trans* форма на спрегнатата основа, която не проявява фотохромизъм т.е. не изомеризира до съответната хиноидна *cis* форма при облъчване. Хиноидната *cis* форма на спрегнатата основа обаче се получава при първоначално облъчване и следващо алкализиране на разтвора. Въз основа на получените резултати е предложен модел за осъществяване на протолитично-фотохимичен реакционен цикъл. При серията на диметиламино-заместените производни наблюдаваните промени са аналогични, но протичат в обратна посока – от неутрална към кисела среда.

- За първи път е изчислена скоростната константа на фотоиницираната *cis-trans* изомеризация на спрегнатите бази на серията хидрокси-заместени производни.

б) Изследвани са процесите на асоциация на багрилата, като за целта, в качеството им на моделни съединения, са използвани синтезираните референтни мономерни аналози на хидрокси-заместените производни.

- За първи път е доказана структурата на хиноидната форма на този тип хромофори.
- С помощта на UV-Vis спектроскопия е показано, че в разтвор се образуват Н-агрегати, които включват и хидрогенскуаратния анион. Предположението е потвърдено от проведените хроматографско-маспектрометрични измервания.
- Чрез IR и IR-LD спектروفотометрия е установено, че в твърда фаза багрилата образуват супрамолекулярни структури със значително π - π взаимодействие, като в случая на хидрогенскуаратното производно, аниона също участва в асоциацията.
- Проведените хроматографско-маспектрометрични измервания показват, че в газова фаза се получават само асоциати между багрилото и аниона.

Към тази част на дисертационния труд могат да се отправят и някои забележки:

- (Раздел 3.4.): Редно би било да се уточни в какви количества и в какви концентрации са използвани натриевата основа и солната киселина. Смятам, че работата би спечелила, ако е уточнено с каква стъпка се променя рН на средата и ако се представи зависимост на промяната на интензитета на абсорбционните максимуми от рН на средата.

- (Раздел 3.5.): Не е изяснено защо диметиламиновите производни, за разлика от всички други серии, не изомеризират под действие на УВ-светлина, както и каква е ролята на заместителите в процеса на фотоиницирана обратима *trans-cis* изомеризация. И какво е основанието, на стр. 82 (3.6.) да се твърди, че в неутрална среда диметиламинопроизводните съществуват предимно в хиноидна форма, докато за хидроксипроизводните при същите условия преобладава стилбазолиевата структура.

- (Раздел 3.6.): Хиноидната структура на спрегнатата основа на Фиг. 23 би трябвало да се представи като неутрална молекула. Освен това, не би било излишно образуването на *trans* и *cis* формите на спрегнатите основи и обратно, да се демонстрира нагледно със спектрална информация, както това е направено в Раздел 3.5.

- (Раздел 3.7.): Представените на Фиг. 31 IR-спектри са твърде неясни и сякаш тяхното описание не съответства на това в текста. Аналогично, неудачно е подбрана скалата на абсцисата във Фиг. 32А, което не дава възможност да се определят позициите на абсорбционните максимуми. Почти нищо не може да се установи в този смисъл и от Фиг. 32Б. Например, за натриевата сол на съединение Н3 се виждат 2 максимума само в етанол, но в текста не е упоменато в кой разтворител се наблюдават 2 максимума или това се отнася за всички използвани разтворители? В контекста на това, възниква въпросът може ли да се говори за натриева сол на Н3 въобще? Възможно ли е в алкална среда съединение Н3 да се трансформира обратно, изцяло или частично, в Н2 с примес от натриев хидрогенскуарат?

В обобщение, синтетичната част на дисертационния труд не е особено богата като съдържание, но именно това разкрива огромен потенциал за развитие на тази изключително перспективна тематика по посока на практическото приложение на тази група съединения в нелинейната оптика и лазерната техника, като биохимични сензори и индикатори. Не мога да не отбележа, че съм сериозно впечатлен от компетентността на гл. ас. Стоянов в областта на фотохимията на органичните съединения.

Описаните в дисертационния труд резултати са оформени в 2 статии, публикувани в престижни международни списания с импакт фактор (*Spectrochimica Acta Part A* и *Polish Journal of Chemistry*) и са представени на 3 национални и международни научни форума в България и в чужбина. Върху публикацията в *Spectrochim. Acta* са забелязани 7 цитата в престижни международни списания.

Авторефератът отразява правилно приносите на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд на гл. ас. Станимир Стоянов е посветен на интересни и актуални проблеми в областта на фотохимията на мостовите стирилпиридиниеви соли като потенциални материали за различни области на висшите технологии. Изучени са фотофизичните отнасяния на 15 съединения. Изследванията са проведени на високо научно равнище и са съчетани с най-съвременните методи за анализ. Безспорен е личният принос на дисертанта към получените резултати, които са обсъдени аналитично и достатъчно критично. Отправените забележки имат дискуссионен характер и в никакъв случай не понижават високата научна и образователна стойност на дисертационния труд. При неговото разработване, авторът е израснал като компетентен изследовател, способен да борави със съвременните спектроскопски методи на високо равнище.

Въз основа на изложеното от мен положително становище, убедено препоръчвам на членовете на почитаемото Научно Жури да гласуват „за” присъждането на образователната и научна степен “Доктор” на гл. ас. Станимир Стоянов Стоянов.

София, 10.09.2012 г.

Рецензент:

/проф. дхн Вл. Божинов/