

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема “**Определяне на фотофизични, термодинамични и кинетични характеристики на системи багрило – циклодекстрин**” за придобиване на образователната и научна степен “Доктор”

Дисертант: Стоянка Стойкова Славчева, редовен докторант 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: доц. д-р Николай Илиев Георгиев, Катедра “Органичен синтез и горива” при Химикотехнологичен и металургичен университет - София

Стойнка Славчева е родена на 8 Февруари 1987 г. в гр. Панагюрище. Завършва висше образование като “Магистър” през 2012 г. във Факултет по химия и фармация на СУ “Св. Климент Охридски” по специалност “Инженерна химия и съвременни материали” магистърска програма „Органични материали във висшите технологии“. През Февруари 2013 г. е зачислена като редовен докторант към катедра “Органична химия” в професионално направление 4.2. Химически науки (Органична химия).

Научните интереси на докторантката са в областта на синтеза, спектралните свойства, фотохимията и фотофизиката на органични багрила. В тази област е и представеният дисертационен труд, който е изложен на 99 страници и съдържа 30 схеми, 6 таблици и 40 фигури. Той е озаглавен “Определяне на фотофизични, термодинамични и кинетични характеристики на системи багрило – циклодекстрин”, което не е съвсем коректно и в известна степен подвежда читателя. В настоящия си вид заглавието подсказва изследване на различни класове багрила, а в същото време трудът е насочен само към две флавилиеви соли. Това ме кара да смятам, че е по-коректно думата багрило, в заглавието, да бъде заменена с флавилиева сол.

Основна цел на настоящия дисертационен труд е търсенето и намирането на възможности за осъществяване на контрол, регулиране и дори фино моделиране на процесите на трансформация между отделните равновесни форми на флавилиевите соли в присъствие на хелатиращ агент βCD . За изпълнение на целта на дисертационния труд са поставени три основни задачи:

- да се синтезират 4'-хидроксифлавилиева сол и 2'-хидрокси-5'-метилфлавилиева сол.
- да се изследват и охарактеризират термодинамичните и кинетични процеси на синтезираните соли, протичащи в равновесните системи в отсъствие и присъствие на βCD , в кисела и основна среда.
- да се изследват и охарактеризират фотохимичните процеси на синтезираните соли в отсъствие и присъствие на βCD .

Основният мотив на планираните изследвания е продиктуван от обстоятелството, че осъществяването на контрол и фина настройка на многокомпонентните равновесни системи на флавилиевите соли са особено привлекателни при проектирането на молекулни и супрамолекулни превключватели и устройства, които наподобяват биологични процеси и могат да намерят приложение като разнообразни интелигентни материали.

Литературният преглед кореспондира с поставените цели и е построен хронологично върху методите за синтез, структурата и особеностите на флавилиевите соли, техните равновесия и възможностите им за контрол чрез внедряване в твърди матрици. Особено внимание е обърнато и върху стандартните спектрофотометрични методики използвани при анализа на химични равновесия и определяне на скоростни и равновесни константи. Литературният преглед е подкрепен с достатъчно по качество и количество илюстративен материал. Цитирани са 115 литературни източника. Към тази част на дисертационния труд трябва да се отправят и някои забележки:

- От цитираните 115 литературни източника, за съжаление, само 6 са публикувани през последните 5 години и нито един през последните две, а повече от 50% са публикувани преди 2001 г. Това е малко странно - все пак работата е насочена към продукти за високите технологии. В същото време на стр. 5 в дисертационния труд са изброени редица приложения на флавилиевите соли като интелигентни материали, без доказателство и посочена литература. По мое мнение, коректното цитиране на литературни източници тук би довело до по-балансирана литературна справка.

- В края на обзора липсва обобщение, което по-добре би очертало идеите на дисертационния труд, както и да мотивира по-добре поставената цел и задачите за нейното достигане.

Обект на дисертационния труд е детайлното изследване върху природата на мултикомпонентните равновесни системи на две флавилиеви соли и влиянието върху нея на външни стимули, като промяна в рН на средата, облъчване с UV-Vis светлина и присъствие на βCD , с оглед предсказване, контролиране и фино регулиране на трансформацията между отделните равновесни форми на флавилиеви соли, което е от ключово значение за бъдещите им практически приложения във високите технологии.

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

1. Подробно са изследвани и охарактеризирани многокомпонентните равновесни системи на две флавилиеви соли в присъствие и отсъствие на β -циклодекстрин. За изследването на протичащите процеси в четирите равновесни системи е използвана експериментална процедура, серия от рН-скокове, както от кисела към алкална, така и от алкална към кисела среда. Установено е, че в кисела среда при 4'-хидроксифлавилиевата сол се установява псевдоравновесие между „класическите“ циклични и отворени форми, докато при 2'-хидрокси-5'-метилфлавилиевата сол е доказано съществуването на допълнителна форма.

2. В дисертационния труд е нарушена практиката, равновесните системи на флавилиевите соли да бъдат изследвани единствено в кисела до неутрална среда и е проведено изследване, и в основна среда. Именно поради това е установено, че докато 4'-хидроксифлавилиевата сол проявява класическо поведение, с образуване на дианион на отворената халконова форма, 2'-хидрокси-5'-метилфлавилиевата сол показва корено различно, нетипично поведение, свързано с образуването на флаванон в умерено основни разтвори.

3. За охарактеризиране на отделните равновесни форми в системите и изчисление стойностите на всички равновесни, скоростни и стабилитетни константи са използвани както стандартни методи - абсорбционна и ЯМР спектроскопия, така и специфични техники за анализ на изключително бързо протичащи термични и фотохимични реакции, съответно стоп-флоу и флаш-фотолиза. Това дава възможност за изясняване и доказване на последователността от процеси протичащи в много кратък времеви диапазон от няколко милисекунди до няколко минути, доказвайки приложимостта на системите в реални молекулни устройства и превключватели.

4. За първи път е изследвано влиянието на βCD върху равновесните системи на двете соли, с оглед на фина настройка на свойствата им. Чрез сравняване на получените стойности на

равновесните, стабилитетните и скоростните константи в отсъствие и присъствие на βCD е доказано, че и при двете съединения той оказва сходно влияние върху равновесните процеси, а именно:

- при псевдоравновесието се дестабилизируют равновесните форми хиноидна база и флавилиев йон и равновесието се измества към *цис*-халкона.
- термохимичното равновесие се забавя, поради изместване на изомеризацията към получаване на *цис*-халкон.
- при 2'-хидрокси-5'-метилфлавилиевата сол наличието на βCD ускорява и процесите, водещи до образуване на флаванон.

5. Установено е, че процесът на изомеризация в посока от *транс*- към *цис*-халкон при 4'-хидроксифлавилиевата сол, за разлика от 2'-хидрокси-5'-метилфлавилиевата сол, е фотохимичен процес и е показано, че в зависимост от киселинността на средата, облъчването със UV-Vis светлина може да доведе до образуването на изходния флавилиев катион или хиноидна база. За първи път е установено и влиянието на βCD върху фотопроцеса при този клас флавилиевы соли, показвайки че в негово присъствие квантовия добив на фотохимичния процес нараства, което от своя страна предполага изтеглянето на равновесието в посока образуване на флавилиев йон.

6. Чрез използването на регресионен анализ от получените експериментални данни е определено разпределението по масова част за целия рН диапазон на всички форми участващи в равновесните системи на 4'-хидроксифлавилиевата и 2'-хидрокси-5'-метилфлавилиевата сол, както в отсъствие така и в присъствие на β -циклодекстрин. Това дава възможност за количествена оценка на процесите и предсказването на поведението им при бъдещи практически приложения.

Към дисертационния труд могат да се отправят и някои забележки:

- За голяма част от експериментите липсва информация за концентрацията на използваните багрила. Като типичен пример за това мога да посоча резултатите описани чрез фигури 14, 15А, 16, 19, 24, 30, 39, 40.
- От дисертационния труд не става ясно как е определено съотношението багрило/циклодекстрин при описаните експерименти.
- Прави впечатление, че в едни случаи са използвани 6 mM βCD , в други пък 8 mM βCD .
Защо?
- Липсва информация за грешките и възпроизводимостта на получените резултати.

Описаните в дисертационния труд резултати са оформени в 2 статии, публикувани в престижни международни списания с импакт фактор (*Journal of Physical Chemistry A* и *Dyes and Pigments*) и са представени на един международен научен форум в България. Върху публикацията в *Journal of Physical Chemistry A* са забелязани 2 цитата в престижни международни списания. Любопитно впечатление прави, че публикацията в *Dyes and Pigments* съдържа глава относно конструирането на молекулен таймер, която не е описана в дисертационния труд. Обичайно дисертациите съдържат повече информация от публикациите на докторантите. Затова немога да не задам въпроса: Защо тази глава не е включена в дисертационния труд? Нещо повече, според мен нейното присъствие би повишило научните приноси на дисертацията, при това в една изключително модерна област (Молекулни машини и апарати).

Авторефератът отразява правилно приносите на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд на Стоянка Славчева съдържа достатъчни по обем научни резултати, които представляват оригинален научен принос и отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и съответния Правилник на Софийски университет „Св. Кл. Охридски“. Като цяло отправените забележки имат препоръчителен и дискуссионен характер, и в никакъв случай не понижават високата му научна и образователна стойност. 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 становище, убедено препоръчвам на членовете на почитаемото Научно Жури да гласуват „за“ присъждането на образователната и научна степен “Доктор” на Стоянка Стойкова Славчева.

София, 01.03.2019 г.

Рецензент: 

/доц. д-р Н. Георгиев/