

## РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за заемане на академична длъжност „доцент“  
по професионално направление 4.2 Химически науки, научна специалност „Физикохимия“  
за нуждите на катедра “Физикохимия“  
обявен в „Държавен вестник“, бр. 51/27.06.2017 г.

Кандидат: главен асистент д-р Веселин Костадинов Петров,

Рецензент: професор дхн Цонко Митев Колев, ПУ „П. Хилендарски“

В конкурса за доцент по Химически науки (Физикохимия ) към катедра „Физикохимия“ участва само един кандидат – гл. ас. д-р. Веселин Костадинов Петров . За участие в конкурса кандидатът е представил пълен комплект от документи в съответствие с изискванията на Правилника за прилагане на Закона за развитието на академичния състав в Република България. Материалите са подготвени с внимание и прецизност

Кандидатът- главен асистент д-р Веселин Костадинов Петров с адрес: гр. София, ж.к. Младост-3, бл. 308, ап. 17, тел.: ...0888 930 908, 0876 617 930, +351 93 482 4843...

е представил следните документи за участие в конкурса:

1. Автобиография в 3 екземпляра
2. Диплома за висше образование и приложение към нея – 3 копия
3. Диплома за образователна и научна степен „доктор” – 3 копия
4. Диплома за научна степен „доктор на науките”, не е приложена.
5. Документ за научно звание или академична длъжност – 3 копия
6. Удостоверение за трудов стаж по специалността в 3 екземпляра
7. Списък на публикации, изобретения и други научно-приложни разработки в 3 екземпляра
  - а/ списък на всички публикации
  - б/ списък на публикациите, представени за участие в конкурса
  - в/ Списък на публикации, конференции, проекти и научни ръководства, генериран от системата „Авторите“, в случаите когато кандидатът вече заема академична длъжност в СУ „Св. Климент Охридски“
8. Авторска справка за приносния характер на трудовете в 3 екземпляра
9. Справка за цитиранията в 3 екземпляра
10. Медицинско свидетелство, удостоверяващо психичното и физическото здраве – 1 оригинал и 2 копия
11. Свидетелство за съдимост, удостоверяващо липсата на наложено наказание „лишаване от право да се упражнява определена професия или дейност” – 1 оригинал и 2 копия

12. Три комплекта от научните трудове, представени за участие в конкурса
13. Копие от обявата в Държавен вестник в 3 екземпляр
14. ЗАЯВЛЕНИЕ ДО РЕКТОРА НА СУ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ

Веселин Костадинов Петров е роден на 10.11.1970 г. В периода 1984-1988 г. завършва Национална Природо-Математическа гимназия акад. Л. Чакалов. Между 1988-1990 г. завършва военната си служба. През 1990 г. постъпва в СУ „Св. Климент Охридски“. Завършва през 1996 г. специалността „Особено чисти вещества и материали на тяхна основа. В периода 2000-2004 г. е докторант в Лесотехническият Университет. Придобита специалност : доктор по екология.

Между 2006 – 2014 г. е старши изследовател /фотохимия и надмолекулярна химия в факултета по наука и технология, Нов университет на Лисабон, Португалия. От 2015 г. е главен асистент в катедра „Физикохимия“ на СУ „Св. Климент Охридски“.

В първата статия от материалите за конкурса UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water - *Talanta* 49 (1999) 99–106 В. Петров е трети автор. Втората публикация Step by step filter based program for calculations of highly informative derivative curves - *Computers and Chemistry* 24 (2000) 561–569 Петров е автор за кореспонденция. Приемам, че в този труд той е водещ автор. В публикация № 3 Liudmil Antonov и Vesselin Petrov Quantitative analysis of undefined mixtures – “fishing net” algorithm, публикувана в *Anal Bioanal Chem* (2002) 374 :1312–1317 водещ автор е научният ръководител на докторанта. В научно съобщение № 4 В. Петров е трети автор. Същото е положението в публикация №5 An integrated approach to the study of the tautomerism of 4-((Phenylimino)methyl)naphthalene-1-ol, *J. Phys. Org. Chem.* 2007; 20: 313–320. Водещ автор е отново научният ръководител на докторанта В. Петров. С работа №6 започва португалският период на д-р В. Петров - 2-Hydroxyflavylium: introducing flavanones into the flavylium network of chemical reactions с автори Vesselin Petrov, Raquel Gomes, A. Jorge Parola\*, Alexandre Jesus, Cesar A.T. Laia, Fernando Pina\*. A. Jorge Parola е известно име в спектроскопията и спектрохимията и съвместната работа на В. Петров него е допринесла за повишаване на квалификацията му. Публикации 7-9 са с водещи автори португалски учени. Научно съобщение №10 е с водещ автор д-р. Веселин Петров - Analytical resolution of the reaction rates of flavylium network by Laplace transform Vesselin Petrov · Fernando Pina, публикувано в *J Math Chem* (2010) 47:1005–1026. Смятам, че изследване №12 - Establishment of the Chemical Equilibria of Different Types of Pyranoanthocyanins I Aqueous Solutions: Evidence for the Formation of Aggregation in Pyranomalvidin-3-O-coumaroylglucoside-(+)-catechin, публикувано в *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 13232–13240 е добро и обектите са интересни.

Изследване №16 Synthesis and Characterization of a Symmetric Bis(7-hydroxyflavylium) Containing a Methyl Viologen Bridge с автори: Ana M. Diniz, Carlos Pinheiro, Vesselin Petrov, A. Jorge Parola, and Fernando Pina\*, публикувано в *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 6359 – 6368 е на добро научно ниво с интересен синтез и добри спектрални изследвания. В това изследване е акцентирано и на фотохимичните превръщания на изследваните вещества, съдържащи метил виологенов мост. Оценката ми за тази работа е висока.

Публикация № 20, Isomerization between 2-(2,4-Dihydroxystyryl)-1-benzopyrylium and 7-Hydroxy-2-(4-hydroxystyryl)-1-benzopyrylium Vesselin Petrov, A. Jorge Parola, and Fernando Pina\* в която д-р В. Петров е първи автор е в авторитетното списание *J. Phys.*

Chem. . A 2012, 116, 8107–8118. Работата е комплексна. Изследвани са влиянията на различни фактори: рН, светлина, редокс-потенциал върху серия химични и фотохимични превръщания. Оценката ми за работата е определено добра.

Последната публикация, включена в списъка за конкурса е : Evidence against the Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) model in 7-aminoflavylium derivatives с автори: Joao Avo , Vesselin Petrov , Nuno Basilio , A. Jorge Parola , Fernando Pina, публикувана в Dyes and Pigments (2016) 1-8. Много добро решение използването на джулолидинов фрагмент в положение 7 за да се минимизира аминната ротация. Съединението не показва транс-цис халконова фотоизомеризация във вода и квантовия добив на флуоресцентната емисия е 2,5 пъти по-нисък в сравнение с незапречения изомер. Давам висока оценка на изследването. Прегледът на научните съобщения показва, че тримата автори Петров, Парола и Пино са постоянни докато останалите се менят. Моето мнение е, че д-р Петров е успял да завоюва място е един добър научен колектив.

Въпреки, че съм оценил повечето от научните съобщения накратко ще се спра подробно на научните приноси на кандидата.

Авторът е публикувал 40 статии, 37 от които в международни списания с импакт фактор. Общият брой на цитатите съгласно SCOPUS е 453, общ импакт фактор (IF) 105.75, h индекс 13. От тях 20 статии са включени в настоящата авторска справка. Статиите са публикувани в периода 2008-2016 година и всички са обединени от обща тематика – синтез и изследване на свойствата на нови синтетични флавилиуми.

Както е известно от литературата и подчертано от д-р Петров флавилиумите са семейство от съединения с разнородни свойства намиращи широко приложение от хилядолетия. Тяхното приложение като оцветители на бои и мазилки е описано още преди новата ера от римски архитекти. През вековете флавилиумите са намирали множество приложения в качество на добавки към храните, оцветители, лечебни средства и други, за да се стигне до по-модерните им приложения, като среди за оптичен запис на информация, абсорбиращи светлината вещества във фотосоларни панели, молекулни машини, химични неврони, йонни течности и фотохромни материали. Това внушително многообразие на областите на практическото им приложение се дължи на свойството им да съществуват в различни форми (катионна форма, хиноидна база, полукетална, *цис*-халкон, *транс*-халкон и съответстващите им йонни форми в зависимост от рН) свързани в обща верига от обратими реакции. Съществуващите в изследваните системи термодинамични и кинетични равновесия могат да бъдат целенасочено подлагани на външни въздействия, като промяна на рН, йонна сила, разтворители, температура, светлина и други и измествани в желана посока. Авторът е работил в почти всички описани насоки.

Въпреки, че е трудно да бъде поставена строга граница между статии посветени на един клас съединения, статиите в авторската справка могат да бъдат условно разделени на три групи:

#### А) Разширяване на съществуващата верига от реакции с нови форми:

В тази група попадат статиите с номера [6,7,17,20 и 29]. За особено важно, при многокомпонентните системи, се смята добавянето на нови форми или реакции, който обогатяват, участват или се свързват в общата система от обратими реакции. Тъй като основната реакционна схема на синтетичните флавилиуми е вече достатъчно пълна и добре изучена, то добавянето към нея на нови форми и последващото им охарактеризиране представлява сериозно предизвикателство. Тук приносите на автора са най-забележими. В статия [6] за първи път е показано получаването на флаванон от флавилиум, което на практика представлява включването на семейството на флаваноните и свързаните с тях флаваноиди във веригата от реакции характерни за флавилиумите. Халконите, които притежават хидроксилна група в

позиция 2, могат да се циклизират в кисела среда, което води до получаване на съответния полукетал и последващото получаване на флавилиум. Халконите, със заместител хидроксилна група в позиция 2', в умерено алкална среда се циклизират (в другата посока) и като резултат с получават съответните флаванони. Този факт бе използван при синтезирането на халкон, притежаваш заместители хидроксилни групи в позиции и 2 и 2', което дава възможност едновременно да се осъществяват реакции в двете посоки. Това всъщност представлява удължаване на веригата от реакции, с включване на допълнителна реакция и две допълнителни форми. Всички процеси бяха напълно охарактеризирани от термодинамична и кинетична гледна точка, а всички вещества са с доказана структура, което потвърждава предложените механизми. В публикация [7] е разгледано много подобно съединение, притежаващо заместител метокси група на позиция 2'. Въпреки сходната структура на флавилиума и халкона описан в публикация [6], този описан в [7] не може да се циклизира и получаването на флаванон е невъзможно. Показано е, че този флавилиум притежава свойства много подобни на описания в литературата 4'-метокси-флавилиум, който е подходящ за оптичен запис на информация, заради наличието на бариера при процеса на *cis-trans* изомеризация, характерна за съединения със заместител електрон-акцептор в позиция 4'. 2'-метокси- флавилиумът описан в публикацията и реакциите в които участва, бяха напълно охарактеризирани с помощта на УВ-ВИС, стоп-флуор и флаш-фотолиза експерименти. Фотохимията на съединението (важна за евентуалният запис на информация) също е охарактеризирана, а стабилността демонстрирана чрез множество цикли тип: „четене- запис-изтриване”. (Номерата на статиите следват списъкът с всички публикации.)

Публикация [29] представлява разширение и допълнение на публикация [6]. Тя разглежда съединение от същия клас – 2,2' дихидрокси халкон, но с допълнителен заместител метокси група на позиция 8. Изследвани са свойствата на съединението в целия рН интервал. Определени са всички термодинамични и кинетични константи характеризиращи веригата от последователни реакции. От ключови за системата компоненти са изолирани монокристали и тяхната структура е потвърдена с помощта на монокристален рентгеноструктурен анализ и мас-спектрометрия. В тази статия за първи път е потвърден по абсолютен начин механизмът предложен в статия [6] и фактът, че флаванонът се получава точно от йонизираната форма на транс халкона. Представена е енергетична диаграма, която онагледява сложната схема от реакции протичащи в многокомпонентната система, като я прави разбираема и за по-широк кръг изследователи от сродни области.

В статия номер [17] е предложен различен подход за увеличаване броя на компонентите, които могат да съществуват в разтвор или да участват във веригата от обратими свързани реакции характерни за флавилиумите, посредством въвеждане на заместител естерна група в структурата на флавилиума. По този начин се получават две различни вериги от реакции на свързани помежду си от общи компоненти. Чрез прилагане на различни външни стимули (киселина/основа/светлина) равновесието може да бъде изместено между различните форми на флавилиумите: 7-диетиламино-2-(4-(метокси-карбонил) фенил)-1-бензопирилий и 2-(4-карбокисфенил)-7-диетиламино-1-бензопирилий. Реакционната верига беше напълно характеризирани посредством ЯМР, стоп флуор, УВ-ВИС и флуоресцентна спектроскопия. В твърдо състояние, данните от рентгеноструктурния анализ показват наличие на водородни връзки и образуването на супрамолекулярни структури.

Статия [20] е с особена ценност за автора. В нея за първи път е предложено поведението на подобни системи да се разглежда като молекулна метаморфоза. Тук като подход за увеличаване на броя на активните форми в системата от реакции е избрано

въвеждане на допълнителна двойна връзка в ядрото на флавилиума превръщайки го в представител на нов клас неразглеждани до момента съединения - стирил-флавилиум. Това дава възможност за получаване на две свързани вериги от реакции (подобно на подхода в [6 и 29]). За разлика от предишните статии тук има възможност за осъществяване на цикли и в двете посоки – Флавилиум – полукетал – халкон-полукетал - флавилиум или в посоката флавилиум – хиноидна база – спиропиран – хиноидна база – флавилиум. Системата отговаря на множество външни стимули (като промяна на рН, светлина, окисление и други), като превръща 7-ОН заместен стирилфлавилиум (който не притежава *cis-trans* изомеризационна бариера) в 2',4'-дихидрокси заместен флавилиум (типичен представител на флавилиумите с *cis-trans* изомеризационна бариера). Тук на практика, стартирайки от една и съща молекула, контролирано се получават съединения с много различни свойства определени от структурата и положението на заместителя. Системата е изследвана с помощта на УВ-ВИС, ЯМР, стоп-флоу експерименти и е напълно характеризирана както от термодинамична така и от кинетична гледна точка. Една от формите от тази усложнена верига от реакции е фоточувствителен спиропиран, което дава възможно ст за включване на допълнителна функционалност (като контролирано взаимодействие с метални йони) да бъде постигната.

#### Б) Изследване на свойствата на производни на флавилиумите

В тази група попадат статиите с номера [11,15,16,21,23,24,25,28 и 36]. Статиите могат да бъдат разделени на три подгрупи: 1) Синтезиране и изследване на стирил и стирил-нафто флавилиуми [11, 15, 23 и 28]; 2) Синтез и изследване на свойствата на аналози на натуралните флавилиуми (антоцианини) [24 и 25]; 3) Синтез и изследване на бис, бутокси и джулол- заместени флавилиуми [16, 21 и 36].

В подгрупа А) са включени 4 статии. В статия [11] е разгледано поведението на 4'-хидрокси нафто флавилиумът в сравнение с неговият аналог 4'-хидрокси флавилиум. Установена е разлика в поведението – най-вече в скоростта на изомеризация и цвета (поради по-дългата спрегната система), което дава възможност това съединение да намери приложение като фотоактивен материал за запис на информация, молекулен сензор или молекулен ключ. В статията се демонстрира поведението и стабилността на съединението и неговата фотохимия чрез множество последователни цикли от типа „четене-запис-изтриване“. В статия [15] е изследван нафтофлавилиум без заместители. Обикновено флаволиумите без заместители не демонстрират така наречената камбановидна крива на скоростта на изомеризация/изчезване на оцветените форми на веществото заради липсата на хиноидна база, която да забави хидратацията на катионната форма.

В) Развитие на съществуващите модели: В този раздел д-р Петров е включил определянето на нови параметри и охарактеризиране на реакционната верига при промяна на средата или външните условия. Това е модерна тенденция в съвременната физична органична химия и специално в спектроскопията на комплексни системи.

В този раздел са включени статии с номера [8, 10, 19, 26, 32 и 33]. Разглежданите съединения са вече изследвани от автора или сътрудници в предишни публикации. Тези статии се представляват на съществуващите модели или изследване на поведението на съединенията в друга среда (често хетерогенна) или при различни условия. В статия [8] е описано изследването на съединение 4',7-дихидрокси флавилиум. Това е най-изследвания и синтетичен флавилиум с многократно определени параметри на веригата от реакции при най-различни условия. Поради тази причина често се използва като маркер или пробно вещество, когато трябва да се определят други параметри на системата. В публикацията флавилиумът е използван като маркер за

изследване свойствата на обратни мицели изооктан/АОТ/вода. Показано е, че съществува взаимодействие между флавилиума и мицелите, като всеки от тях влияе върху свойствата на другия. Флавилиумът понижава стабилността на мицелите (което може да се използва при насочен синтез или за пречистване на вещества). Незаредените форми на съединението 4',7 дихидрокси флавилиум „предпочитат“ неполярната среда на границата на мицела. Плътната опаковка на АОТ (бис-(2-етилхексил-сулфонат)) молекулите около мицела затруднява бързата релаксация води до повишаването на квантовия добив на фотохимичните реакции. Статия [10] е посветена на математическия апарат описващ термодинамичното и кинетичното поведение на познатите флавилиуми. Тъй като системата от диференциални уравнения описващи системата е сложна, най-често се използват приближени методи за решаването и, а това в общия случай води до грешки или неточности. В статия [10] е предложен метод базиран на Лапласова трансформация, метод на неопределените коефициенти (Хорнер) и формули на Виет за аналитичното решаване на тази система.

#### *Критични бележки:*

Имайки предвид значителния обем на приложената документация, намирам, че грешките и неточностите са в рамките на допустимото. Забелязах дребни правописни грешки, които не омаловажават стойността на представените постижения на кандидата. Публикуването и дискусиата на данните от единствения „абсолютен“ метод – монокристалната Рентгенова дифракция (статия 29) би направило постиженията на кандидата още по-значими. В статията са дадени само параметрите на елементарната клетка и асиметричната единица но няма коментар за молекулната и кристална структура на изследваното съединение. Авторите заявяват само, че има водородни връзки, които участват в изграждането на „надмолекулната“ структура на кристала но не я описват и дискутират. Не проличава кои взаимодействия са доминиращи - междумолекулните водородни връзки или  $\pi$ - $\pi$  взаимодействията между ароматните ядра. Научните приноси са малко по-обширно написани но това не намалява тяхната стойност.

Критичният анализ на научните публикации на кандидата показва, че той изграден учен в областта на УВ-вис спектроскопията и спектрохимията способен самостоятелно да решава научни проблеми в областта на физичната органична химия.

### **Заклучение**

Представените от кандидата публикации са по темата на конкурса и представляват оригинални научни разработки със значителен принос в областта на фундаменталната и приложна физична органична химия - УВ-вис спектроскопията и спектрохимията. Изследванията са проведени на високо научно ниво, като са използвани state-of-the-art експериментални и теоретични подходи. Хвърлят светлина върху нови аспекти от спектрохимията и спектроскопията на изследваните класове от молекули. Приложените материали по конкурса ми дават основание да смятам, че кандидатът е изграден учен с дълбоки познания и практически умения от областта на физичната органична,

математическата и теоретична химия, както и инструменталните методи. Д-р Веселин Петров демонстрира творческо мислене и умение да подбира и решава успешно задачи от съществено значение за науката и практиката. В заключение, в резултат на гореизложеното, считам убедено, че със своята научна и научно-преподавателска дейност гл. ас. д-р Веселин Костадинов Петров напълно отговаря на всички изисквания на Закона за заемане на академичната длъжност „Доцент“. Предлагам той да бъде избран за Доцент към катедра „Физикохимия“ на Факултета по Химия и Фармация на СУ „Климент Охридски“.

31 Октомври, 2017 г.

/ Проф. дхн Цонко Колев /