

СТАНОВИЩЕ

по дисертационния труд на докторант **Веска Иванова Кирчева**
на тема „*Синтез и охарактеризиране на лантаноидни комплекси
с някои бис-кумаринови производни*“,
представен за присъждане на образователна и научна степен „**доктор**“
Професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия)

от доц. д-р **Нели Николова Минчева-Пенева**,
катедра „Химия“, Минно-геоложки университет,
член на научното жури, назначено със Заповед № РД 38-99/06.02.2020 год.
на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски“

Представената дисертация е написана на 109 страници, съдържа 45 фигури и две приложения. Цитирани са 191 литературни източника, които са актуални и тясно свързани с литературния обзор и обсъждането на резултатите. Дисертационният труд е написан ясно и точно, има подходяща структура и задълбочено изложение. Дисертацията описва получаването и охарактеризирането на лантаноидни комплекси с производни на 4-хидрокси-бис-кумарините, както и изследването на техните оптични и антибактериални свойства. В научния труд се очертават четири групи отлично извършени задачи:

- синтезирани са нови комплексни съединения на лантаноиди със заместени 4-хидрокси-бис-кумарини;
- въз основа на спектрални методи са предложени два типа молекулни структури за новосинтезираните комплекси, в зависимост от начина им на получаване;
- детайлно са изследвани оптичните свойства (абсорбционни и емисионни) на лигандите и техните лантаноидни комплекси;
- направено е сравнително разглеждане на антибактериалната активност на лигандите и техните комплекси към четири бактериални щамове.

За получаване на новите лантаноидни комплекси са използвани две синтетични процедури, провеждани при различна киселинност на средата и водещи до получаване на метални комплекси с участието на моно- и би-депротонирани кумаринови лиганди, съответно със съотношение $M:L=1:3$ и $M:L=2:3$. В експерименталната част е казано, че при синтетична процедура 2, рН на средата е 5 и тогава лиганда е депротониран по първата степен. Въпросът ми към докторанта е, какво е рН на средата при синтетична

процедура 1, има ли информация под каква форма е лиганда и как са подбрани условията за синтез?

За охарактеризиране на молекулната структура на новополучените комплекси са използвани елементарен анализ, ИЧ и ЯМР спектроскопия. Подробно са разгледани ИЧ спектрите на лигандите и комплексите и са интерпретирани ивиците в интервала $3500-1000\text{ cm}^{-1}$. Обсъдено е отместването на характеристичните ивици, което е доказателство за координирането на лиганда чрез карбонилната и депротонираната хидроксилна група. Въз основа на това е предложен модел за структурна формула на комплекса $[\text{Nd}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Фиг. 23). Въпросът ми е, има ли налични литературни данни от рентгено-структурен анализ на подобни бис-кумаринови комплекси, образуващи полимерни координационни съединения? Това би било в подкрепа на предложението за молекулна структура. Същият въпрос се отнася за другия вид комплекси $\text{Ln}(\text{HL})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в които 3 лиганда са координирани бидентатно към лантаноидния йон. Можете ли да посочите кристална структура на подобен комплекс от литературата?

Промените в ^1H и ^{13}C ЯМР спектрите на комплексите в сравнение със свободния лиганд, също потвърждават образуването на връзки на металния йон с фенолатния кислороден атом и с кислорода от карбонилната група на лактонния пръстен. Представен е анализ на ^1H и ^{13}C ЯМР спектри на два от лигандите, а именно L2 и L3 и на техните неодимови комплекси, NdL2 и NdL3. В молекулите има голям брой H и C атоми и интерпретирането на техните сигнали не е лесна задача. В този смисъл двумерените $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ ЯМР спектри биха били полезни при отнасянето на всеки от пиковите, а записването на ^1H ЯМР при ниски температури може да позволи регистриране на сигнал за H атоми от фенолните групи в спектъра на лиганда и може да даде по-убедително доказателство за начина на координация в комплекса. Въпреки казаното, като цяло спектроскопското охарактеризиране на комплексите е направено успешно и е установена молекулната структура на две серии новосинтезирани лантаноидни кумаринови комплекси.

Трябва да се отбележи значителния принос на докторантката в изследването на оптичните свойства на новите комплекси. Намерена е стойността на енергията на триплетното състояние на монодепротонирания лиганд L15-Br и е обяснено наличието на антена-ефект на този лиганд в усилената луминисценция на лантаноидните комплекси. Също така са получени времената на живот на възбудените състояния на лантаноидните комплекси в твърдо състояние и в разтвор.

По отношение на антибактериалните свойства, за първи път са получени резултати за антибактериална активност на лантаноидни комплекси с бис-кумаринови производни върху три бактериални щама, като е намерено, че комплексите имат по-силно инхибиращо действие отколкото съответните лиганди.

Освен научно-изследователския принос, представената дисертация показва принос в обучението на кандидата. Приложени и усвоени са редица съвременни инструментални методи за охарактеризиране на структурата на комплексите (ИЧ, ЯМР, термогравиметрия), за определяне на морфологията на материалите (СЕМ, ТЕМ, атомно-силова микроскопия, прахова рентгенова дифракция), за изследване на абсорбционните и луминисцентните свойства (UV-Vis спектрометрия, UV-Vis-NIR спектрофлуориметрия), изследване на антибактериална активност. Следователно, проведеното изследване включва широк спектър от експериментални задачи, интерпретиране на данни и обобщение на резултати, с които докторантката се е справила успешно в процеса на работа по дисертацията си.

Резултатите от научните изследвания са представени в три научни статии, публикувани в международни списания с импакт фактор (*Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*; *Bulgarian Chemical Communications*; *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*). По една от работите са забелязани три цитата, което говори за актуалността на тематиката. Докторантката е взела участие в девет научни конференции, където е представила шест постерни и три устни доклади. Авторефератът отразява коректно и изчерпателно съдържанието на дисертацията.

В заключение, г-жа Веска Кирчева е изпълнила поставените задачи за постигане на целта на дисертацията си. Тя е напрупала знания, експериментални умения и професионален опит, които ще са добра основа за развитие на бъдещата ѝ кариера.

Всички представени материали и наукометрични показатели напълно отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав на Република България, Правилника за прилагането му и препоръчителните изисквания на ФХФ-СУ, поради което давам своята положителна оценка за докторантката и убедено препоръчвам на уважаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор“ на г-жа Веска Иванова Кирчева.

14.04.2020

София

Изготвил становището:

доц. д-р Нели Минчева