

СТАНОВИЩЕ

на доц. д-р Хр. П. Новаков относно дисертационен труд на тема
*„Синтез и модификация на р-изопропенилкаликсарени и полимери на тяхна
основа”*

представен от инж. Петя Климентова Петрова
за присъждане на образователна и научна степен “Доктор” в професионално
направление - 4.2. химически науки (Химия на високомолекулните съединения)

Представеният дисертационен труд е в областта на каликсареновата полимерна химия – бурно развиващ се в последните десетилетия дял от науката, а вече и със сериозни практически приложения в области като молекулното разпознаване, разделяне, изготвянето на йонселективни мембрани, катализаторни системи, за сензорни приложения и др. Каликсарените притежават висока химична и термична стабилност, ниска токсичност, а техните молекули могат да съществуват под формата на различни конформационни изомери изграждащи уникални конусоподобни три-дименсионални структури. Тези структури съдържащ хидрофобна кухина, което определя способността им да образуват комплекси както с различни метални йони, така и с неутрални или йонни органични и неорганични съединения.

В България с изследвания по синтез, охарактеризиране и приложение на каликсарени и полимери с тяхно участие все още се занимават ограничен брой изследователи. Един от „пионерите” е доц. Ст. Милошев от ХТМУ, който заедно със свои докторанти работи в тази много перспективна научно-приложна област. Настоящият дисертационен труд на инж. Петя Петрова се явява успешно продължение на изследванията в тази насока и дава своя несъмнен принос както при решаването на чисто научни въпроси, така и в конкретни практически приложения. Направена е сериозна стъпка за преодоляване основния недостатък на каликсарените ограничаващ индустриалното им приложение, а именно тяхната неразтворимост във вода, чрез успешната им модификация. Освен това синтезът на съполимери с участието на р-изопропенилкаликсарени е ценен както от чисто синтетична гледна точка, така и с намереното им находчиво приложение, прехвърлящо мост между

докторантската работа на инж. П. Петрова и настоящата и тематика в института по оптически материали и технологии – БАН.

Дисертационният труд е изложен в 131 стр. и съдържа всички необходими раздели. Литературната справка охваща 326 източника, 74 (23 %) от които след 2000 г., което предполага сериозен прочит на развитието по проблематиката. Разгледани са изчерпателно всички важни стадии – синтез, охарактеризиране, разделяне, свойства, механизъм и конформация на каликсарените. След направения преглед на литературата авторката е отбелязала значително по-малкия брой съобщения върху каликсаренсъдържащи полимери спрямо общия брой за каликсарени и техни производни, както и излизането едва в последните години на публикации по получаване на материали подходящи за изработка на химически сензорни устройства и мембрани. От добре направеният анализ на литературата логично е оформена и целта на дисертационния труд и са формулирани необходимите за решаване задачи свързани със синтеза на каликсарени (и по-специално - р-изопронилкаликсарени), носещи подходящи функционални групи, даващи възможност от една страна за последваща модификация чрез присъединяване на различни съединения и от друга - участие в полимеризационни процеси. В експерименталната част подробно са описани методиките за синтез както на р-изопронилкаликсарените, тяхното възможно най-пълно охарактеризиране и разделяне на хомолозите и модификацията им, така и получаването на каликсарен - съдържащи полимери и съполимери.

В изложението последователно са представени резултатите от синтеза и охарактеризирането на водоразтворими р-изопронилсулфокаликс[4]арени и р-сулфокаликс[n]арени по едноетапен метод, възможностите за тяхното модифициране с дикарбоксилни киселини и полимеризация по радикалов механизъм. При съполимеризация със стирен са синтезирани съответните каликсарен стиренови съполимери. Прави впечатление използването на различни хроматографски техники при охарактеризиране и разделяне на продуктите, както аналитични така и препаративни, чиято пълнота и информативност е със стойност на отделна публикация. Изследвани са комплексобразуващи свойства на съполимерите към метални йони, както и филмообразуващата им способност, макар и само в разтвор на

тетрахидрофуран. Изследвани са и възможностите за едно ново и оригинално приложение на каликсарен - стиреновият съполимер като буферен слой в OLED устройства.

Изводите отразяват правилно получените резултати, като единствено е пропуснато да се посочат постигнатите успехи в комплексообразуването с различни метални йони.

Като обобщение може да се отбележи, че дисертационният труд достатъчно пълно отразява получените от докторанта резултати. Продукцията на която той се основава се състои от три излезли от печат публикации (две в международни списания с импакт фактор). Резултатите са представени на 4 (четири) научни форума (два в България и два в чужбина). Забелязани са три цитирания в литературата.

Авторефератът правилно отразява работата и основните получени резултати, описани в дисертационния труд и съдържа необходимите части, с изключение на частта използвани методи (в новите изисквания присъства).

Към дисертационния труд имам и някои коментари, въпроси и критични бележки посочени по-долу:

- В експерименталната част не са описани следните използвани аналитични методи: MALDI-TOFF, TGA, TEM (SEM) и ACM;

- Относно добивът на циклични продукти при синтеза на i-ПрКСт – как може да се обясни „технологичния трик“ с едновременното добавяне на компонентите водещо до получаване на циклични продукти с високо съдържание от гледна точка на полимеризационния механизъм?

- В началото на стр. 49 се твърди „...различното им поведение при елуиране при ВЕТХ анализа спрямо линейните олигомери, дължащо се на различния хидродинамичен обем“. Не точно – това е вярно само при ГПХ;

- Фиг.2.13 (стр.66) TEM – в какъв разтворител е работено? Според мен тези единични опити за изследване мицелообразуването/образуването на агрегати от конкретен каликсарен са недостатъчни и може да очертаят невярна картина за големината и формата на получаваните частици.

- стр.78 Фиг.4.1. – Показана е ГПХ само с RI детекция. След като при тези условия хомополимеризацията на стирена дава добив от ~40%, а каликсарена - <1, то използването и на UV детектор би доказало получаването на съполимер при съполимеризацията на двата мономера, в предвид

характерното поглъщане на стирена. А кинетиката на процеса следена с ГПХ с двойна детекция би била полезна и за изясняване полимеризационния механизма.

- стр. 82 Таб.4.2. последен ред – добив 98%, който не отговаря на посочения по-рано <1% (стр.79);

- При изследване съполимеризацията на ацетилиран каликсарен и стирен (стр.92) няма приложени ГПХ и данни за молекулната маса на получените съполимери.

- Трудно е да се даде оценка на филмообразуващите свойства на i-ПрКСт съполимери само от резултатите представени в ТХФ разтвор (защо е избран именно ТХФ). Показаните СЕМ снимки (стр.97) са снети при различни увеличения и е трудно да се сравняват големините на частиците/агрегатите получени при различни концентрации. По мое мнение и от личен опит смятам избраната скорост за нанасяне на филмите (2000 об./мин) за ниска, както и увеличенията при които са направени микрографиите;

- Има ли описани в литературата опити за използване на стирен/полистирен като буферен слой в OLED за сравнение? Защо е избран i-ПрКСт съполимер, а не напр. модифициран със сулфо- групи или с дикарбонова киселина такъв?

Познавам докторантката и имам лични впечатления от работата и главно през периода на обучение и изработка на дисертацията – млад учен с необходимите познания и желание за постигане на резултати независимо от времето необходимо за това. Вероятно като резултат от тези нейни качества е и известното забавяне на защитата на дисертационния труд. С увереност обаче трябва да подчертая, че намереното оригинално приложение на каликсарен стиреновите съполимери, а именно като функционален (буферен) слой в органични светоизлъчващи диоди (OLED) (реализирано за първи път у нас) е лично дело на инж. П. Петрова и доказва възможностите и за самостоятелна научна и приложна работа.

В заключение трябва да отбележа, че представеният от инж. Петя Петрова дисертационен труд съдържа достатъчно научни и приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката в областта на химията на каликсарените и изградени с тяхно участие полимерни материали. Дисертационният труд показва, че кандидатката притежава необходимите

задълбочени теоретични знания в областта и притежава способността за провеждане на самостоятелни изследвания.

Като резултат от по-горе посоченото е и **положителната** ми оценка на представеният ми за становище дисертационен труд на тема „Синтез и модификация на *p*-изопропенилкаликсарени и полимери на тяхна основа” от инж. Петя Климентова Петрова за присъждане на образователна и научна степен “Доктор”.



27.09.2012 г.

Доц. д-р Хр. П. Новаков