

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен **доктор** на

инж. Невена Васкова Маринова

редовен докторант в катедра “Органичен синтез и горива”

Химикотехнологичен и Металургичен Университет, София

по професионално направление 5.10 Химични технологии (Технология на финия органичен и биохимичен синтез) на тема:

ДИЗАЙН И СИНТЕЗ НА СЕНЗОРНИ ФЛУОРЕСЦЕНТНИ НАФТАЛИМИДНИ АРИЛЕТЕРНИ АНТЕНИ С ЛОГИЧЕСКИ СВОЙСТВА

Рецензент: проф. д-р Иво Грабчев

Катедра Химия и биохимия, физиология и патофизиология

Медицински Факултет на СУ “Св. Климент Охридски”

Невена Васкова Маринова е родена в гр. Берковица. През 2006 год. тя завършва бакалавърска степен, а през 2008 се дипломира като Инженер химик-магистър по специалността „Фин органичен синтез” в Химикотехнологичен и металургичен университет - София.

През март 2009 г., след спечелен конкурс е зачислена като редовен докторант в катедра “Органичен синтез и горива” към ХТМУ по научната специалност 5.10 Химични технологии (Технология на финия органичен и биохимичен синтез). През октомври 2013-декември 2014 г. специализира в École polytechnique fédérale de Lausanne, Лозана, Швейцария, където работи върху изследване на фотоволтаични клетки по тематика извън дисертационната си работа.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е изложен на 119 стр. Той съдържа 86 фигури, 16 схеми, 12 таблици и са цитирани 137 литературни източници. Дисертационният труд е написан ясно, точно и прецизно. Състои се от три главни части: Литературен преглед (34 стр.), Резултати и обсъждане (47 стр.). В отделената

като трета, експериментална част (13 стр.) е описан синтеза и охарактеризирането на 19 1,8-нафталимидни производни, съдържащи арилокси и алкокси заместители в 4 позиция на нафталимидното ядро. В същата глава са описани и използваната измервателна апаратура и методите за анализ.

В уводната част на дисертацията (2 стр.) е формулирана основната цел, на дисертацията, състояща се в синтез и изследване на флуоресцентни сензорни антени базиращи се на 1,8-нафталимида, които комбинират в себе си различни сензорни стратегии, както и прилагането им като молекулни логически устройства.

Литературният преглед е доста подробен и е съсредоточен върху флуоресцентните сензори на база фотоиндуциран електронен трансфер. Разгледана е възможността за енергиен трансфер в междуфлуорофорни системи (съединения с антена ефект) и молекулни логически устройства. Специално внимание е отделено на 1,8-нафталимидните производни като сензорни и светлоулавящи системи. Може да се каже, че литературният обзор показва много добра осведоменост на докторантката и напълно отговаря на заглавието на дисертационния труд. На база на литературния преглед и цитираните литературни източници е направен извода, че 1,8-нафталимидните съединения са подходящи флуорофори при дизайна на флуоресцентни сензори за детекция на метални йони и протони в различни среди. От друга страна е показано, че производни на 1,8-нафталимида се използват при конструкцията на молекулни логически устройства. Прави добро впечатление, че обзора е обновен и допълнен за последните няколко години, което може да се отбележи като положителна страна на представената дисертация.

В раздела Резултати и обсъждане докторантката разглежда синтеза и изследването на функционалните характеристики на нови 1,8-нафталимидни производни, съдържащи алкокси и арилокси заместители в 4-позиция на нафталимидното ядро. **Основните научните приноси на дисертационния труд могат да бъдат представени както следва:**

1. Предложен е нов синтетичен път за синтез на алкокси и арилокси заместени 1,8-нафталимидни производни, при заместване на нитро група, при меки реакционни условия, с висок добив и чистота. При тези синтетични условия са получени четири сини 1,8-нафталимидни флуорофора, два от които могат да

служат като сензори за вода в органични разтворители, а един е и нов ФЕТ сензор за откриване на метални йони и протони.

2. Синтезирани и охарактеризирани са три 4-амино-N-хидроксифенил-1,8-нафталимидни флуорофори, излъчващи жълто-зелена флуоресценция, два от които са нови. Изследвани са техните свойства като рН сензори и е установена силна зависимост на флуоресцентната интензивност от рН на средата, дължащо се на спецификата на заместителите в 4-позиция на нафталимидната структура и възможностите за гасене на ФЕТ. При 4-бутиламино-N-хидроксифенил-1,8-нафталимида гасене на флуоресцентната интензивност е наблюдавана в силно алкална среда, което докторантката обяснява с възможен ФЕТ от фенолатната група към флуорофора в тази рН област, което предлага това съединение като рН сензор в алкалната област.
3. Синтезирани са нови бихромофорни донорно-акцепторни системи, съдържащи 4-фенокси-1,8-нафталимид (донор) и 4-амино-1,8-нафталимид (акцептор), свързани посредством арилетерен мост и са изследвани техните фотофизични и функционални характеристики. Добро припокриване в спектралната област и близкото пространствено разположение между донора и акцептора води до високоефективен енергиен трансфер. Бихромофорните системи, съдържащи 4-аминорецепторни фрагменти, проявяват висок сензорен потенциал за откриване на метални йони и протони. Нов елемент при тези съединения е възможността за директно възбуждане както директно в сензорния фрагмент, така и чрез енергиен трансфер от донорните фрагменти, което позволява контрол на сензорното действие на акцептора и през донорния фрагмент.
4. Синтезирани са два нови синьо-флуоресциращи дендрона, съдържащи 4-фенокси-1,8-нафталимидни флуорофори, свързани посредством арилетерен фрагмент и е изследвана тяхната чувствителност към вода и протони.
5. Синтезирани са нови 1,8-нафталимидни светлоулавящи антени, които съдържат 4-фенокси-1,8-нафталимидни донори и 4-амино-1,8-нафталимидни акцептори и е изследвана тяхната сензорна активност за откриване на метални йони и протони, базираща се на ФЕТ. Показана е селективност към Cu^{2+} йони. От друга страна комбинацията от високоефективен ФРЕТ и ФЕТ в

новосинтезираните антени ги прави и перспективен фоточувствителен материал за превръщане на слънчевата светлина в електрическа.

6. Установено е, че гасящият ефект от 4-фенокси заместителя, свързан към имидния азотен атом при мономерните 1,8-нафталимидни флуорофори, намалява при свързването им в дендронни структури, и съвсем изчезва при бихромофорни системи и антени, което докторантката обяснява с достигането до конформационно по-твърда структура, затрудняваща ротацията на 4-фенокси заместителя.
7. На база на функционалните си свойства, някои от съединенията описани в дисертационния труд могат да изпълняват и логическите функции с два и с три химични входа, което дава възможност за прилагането им като логически устройства на молекулно ниво и успоредно с това води до засилване на сензорния им потенциал. Нов елемент в дизайна на логически устройства, основаващ се на едновременното действие на ФЕТ и ТІСТ рецепторни фрагменти е използван при съединение 7. Показано е, че комбинацията на гасящия ТІСТ ефект на 4-фенокси заместителя и ФЕТ би могла да бъде използвана за откриване на киселини и определяне на тяхната концентрация.

В обобщение на казаното до тук може да се заключи, че докторантката успешно се е справила със запланиваните синтетични задачи и фотофизичните изследвания на получените съединения. В рамките на дисертационния труд е извършена достатъчна по количество и качество експериментална работа, която разкрива огромен потенциал за бъдещо развитие на тази изключително интересна и модерна тематика в посока на практическото приложение на синтезираните съединения не само в областта на сензорната химия и логичните устройства, но и в други сфери на високите технологии.

Част от описаните в дисертационния труд резултати са оформени в 2 статии, публикувани в престижното международно списание *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* (импакт фактор. – 2,291), които са цитирани 16 пъти. Представени са и осем устни доклада и постерни съобщения по темата на дисертационния труд на научни форуми в България и чужбина.

Към дисертантката имам следните въпроси и забележки, които имат предимно дискуссионен характер.

1. На няколко места в дисертационния труд се споменава за агрегационни процеси при разреждане с вода и би трябвало да се обясни кое поражда тази агрегация и как точно се осъществява.
2. Как се обяснява много ниската сензорна активност спрямо Fe(III) при съединения 22 и 23 в сравнение със съединения 16 и 17, които имат еднакви рецепторни фрагменти.
3. На 62 стр. се казва, че моларният екстинкционен коефициент е по-голям от 10000, без да се дават конкретни стойности. Тук е мястото да се отбележи, че за голяма част от изследваните съединения този коефициент липсва, а той е основна фотофизична величина за органичните флуорофори и е твърде чувствителен към полярността на средата, където се провеждат голяма част от изследванията.
4. На фигури 65 и 77 са представени резултатите от флуоресцентното усилване на антени 16 и 17 и на 22 и 23 в присъствие на 10 еквивалента от посочените метални йони. Кое налага използването на такова голямо количество метални йони спрямо лигандите, които имат само един рецепторен фрагмент, докато при съединение 7 е използван 1 еквивалент. Не е ясно какво е ролята на останалите метални йони след образуване на комплекса в съотношение 1:1. При изследване на влиянието на металните йони при антена системите не са посочени дължините на възбуждане, както това е направено при рН зависимостите.
5. Твърдението на 53 стр. че съединения 7 и 8 могат да бъдат използвани като сензори за вода в органични разтворители е неоснователно, тъй като изследванията са проведени само в диоксан като разтворител и не е коректно да се прави такъв извод без допълнителни изследвания.
6. При изследване влиянието на количеството на водата върху флуоресцентната интензивност при арилокси заместителите, авторите обясняват нейното гасене със „специфично взаимодействие на флуорофорите с молекулите на средата“, без да отчитат концентрационния ефект на разреждане. Не мога да се съглася с

твърдението, че при добавяне на до 30% вода към диоксанов разтвор не се наблюдава намаляване на абсорбцията както е показано на фигура 37, като се има в предвид, силната чувствителност на 1,8-нафталимидните флуорофори към подобни разреждания.

7. Ефектът на водата върху флуоресцентната интензивност на съединения 7 и 8 в ледена оцетна киселина (фигури 39 и 40) се нуждае от допълнително обяснение във връзка с твърдението за използването им като сензори за вода в ледена оцетна киселина.

8. Символът „Me” за означаване на метални йони е неприемлив в органичната химия (Фиг. 31).

Докторантката успешно е взела необходимите изпити и всички документи са представени съгласно изискванията. Нямам конкретни лични впечатления от докторантката. Авторефератът отразява коректно резултатите на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представените резултати от разработената дисертация са актуални, добре научно интерпретирани и могат да се отнесат към категориите новост за науката и обогатяване на съществуващите знания. Те напълно отговарят на изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ-София. Въз основа на изложеното до тук с убеденост давам положителна оценка на дисертационния труд на **инж. Невена Маринова** и предлагам на уважаемите членове на научното жури да подкрепят присъждането ѝ на образователната и научна степен "ДОКТОР" по научно направление 5.10 Химични технологии (Технология на финия органичен и биохимичен синтез).

15.09.2015 г

Рецензент:


/проф. д-р И. Грабчев/