

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн ТЕМЕНУЖКА НЕЙЧЕВА КОНСТАНТИНОВА

на дисертационен труд

на инж. НЕВЕНА ВАСКОВА МАРИНОВА

“Дизайн и синтез на флуоресцентни нафталиimidни арилтерни антени с логически свойства” за придобиване на образователната и научна степен “доктор” по научната специалност 5.10 Химични технологии (Технология на финия органичен и биохимичен синтез) .

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд на тема “*Дизайн и синтез на флуоресцентни нафталиimidни арилтерни антени с логически свойства*” е на инж. НЕВЕНА ВАСКОВА МАРИНОВА за придобиване на образователната и научна степен “доктор” по научната специалност 5.10 Химични технологии (Технология на финия органичен и биохимичен синтез) .

Инж. Невена В. Маринова е редовна докторантка в катедра “Технология на органичния синтез и горивата” при ХТМУ с научен ръководител проф. дхн Владимир Б. Божинов. Невена Маринова е завършила средното си образование в езикова гимназия (английски език) “Д-р Иван Панов” гр. Берковица през 2002 г. и същата година е приета в ХТМУ като бакалавър в специалността “Технология на органичния синтез”. Завършва тази степен като инж.-химик през юни 2006 г., а от октомври с.г. започва обучение в магистърски курс “Фин органичен синтез” към катедрата. През ноември 2008 г. се дипломира с отличен успех като инж.-химик-магистър. От 1 март 2009 г. със заповед на Ректора (Р-ФХ 57/27.02.2009) е зачислена като редовен докторант в катедра “Органичен синтез и горива” –направление Органичен синтез по научната специалност 02.10.05 “Технология на финия органичен и биохимичен синтез” със срок 3 години. С решение на ФС към ФХТ за научен ръководител е определен проф. дхн Владимир Б. Божинов. Докторантката е положила в срок с отличен успех 4-те специализиращи и общопрофилни изпити, предвидени в програмата. В периода 2012-2014 г. Невена Маринова е в отпуск по майчинство, а със Заповед на Ректора (Р-ОХ 99/09.03.2015) е отчислена с право на защита.

Дисертационният труд е представен на 119 страници, от които 42 стр. литературен обзор.

1. В *Литературния обзор* са цитирани 112 източника, вкл. и от 2015 година. Разгледани са някои общи теми като явлението луминисценция и неговите

характеристики, флуоресцентни сензори, фотоиндуциран електронен трансфер (ФЕТ), енергиен трансфер между два флуорофора, антенен ефект и молекулни логически устройства. Специално внимание е отделено на 1,8-нафталимидните флуорофори и тяхното приложение, като се обосновава техният избор за обект на дисертацията-синтез и изследване.

От този обзор личи, че докторантката се е запознала много добре с литературните сведения по темата и свободно борава с тях. Въз основа на това са формулирани 5 извода и определени 4 цели на дисертацията със съответните задачи за изпълнение.

2. Същността на дисертационния труд е изложена в раздела **Резултати и обсъждане**, който заема 47 стр., илюстриран с 14 схеми, 56 фигури и 12 таблици, което много добре онагледява и резюмира резултатите. В края на този раздел са дефинирани 8 извода.

3. **Експерименталната част** заема 13 страници. Тук бих искала да отбележа, че не са представени Приложенията (21 броя) споменати в тази част.

Общо в дисертацията са цитирани 137 литературни източника.

Съгласно поставените задачи, изследванията са насочени в няколко направления, в които са и основните приноси на работата:

1. Синтез на синьо и жълто емитиращи флуорофори и изследване на техните фотофизични характеристики и сензорни свойства;
2. Синтез на бихромофорни системи и изследване на техните фотофизични и сензорни свойства;
3. Синтез на нафталимидни (НИ) дендрони, изследване на техните фотофизични и сензорни свойства;
4. Синтез на НИ светоулавящи антени и изследване на техните фотофизични свойства
5. Изследване възможностите за приложение на съединенията като молекулни логически устройства (МЛУ).

Тук искам да отбележа, че както дефинираната тема, така и целите и задачите на дисертацията са в една изключително актуална и нова област на науката, ползваща се със значителен интерес сред научната общност. Интересът се състои във възможностите за целенасочен и обоснован синтез на нови съединения с приложение в нови “нетрадиционни”, но ставащи все по-актуални области на приложение на луминофорите – висшите технологии. Безспорно приносът за това най-напред е на научния ръководител на докторантката насочил се към темата, а на самата докторантка- в прецизността и задълбочеността за нейното изпълнение. Доказателство

за това са многото експериментални данни, които са достоверно и авторитетно интерпретирани. Потвърждение за това са двете научни публикации в авторитетното международно списание *Journal of Photochemistry & Photobiology* с добър импакт фактор(2.29), както и намерените вече само за две години 16 цитата, говорещо за интереса и популяризирането на получените резултати. Освен това докторантката има 8 участия в научни конференции в България и чужбина.

Както се вижда от формулираните задачи, основата на всички изследвания е синтезът на нафталимидни луминофори. Преди да се пристъпи към синтеза обосновано са посочени структурните изисквания, на които трябва да отговарят целевите съединения, за да имат очакваните свойства и възможности за приложение.

Синтезът е насочен най-напред към индивидуални синьо- и жълто емитиращи луминофори, по-късно тяхната комбинация до бихромофорни системи, получаване на дендрони и антени и в последствие изследване на фотофизичните им свойства и тяхното приложение. Както става ясно в основата на дисертационния труд е синтезът на определени съединения, затова и претенциите за придобиваната степен са в областта на финия органичен синтез. Обръщам внимание на това, защото по мое мнение именно синтезът е най-пренебрегнатата част от настоящата дисертация, не като извършена работа, а като представяне и описание. Синтезирани са 23 съединения, но даже и в изводите не става достатъчно ясно, кои и колко са новите от тях, в какво се състои новостта- в съвършено нови структури или в модификация на известни, какви са приносите при синтеза им-нови методи или модифицирани известни. В Дисертацията за синтеза се съобщава с по 1-2 изречения, като че ли става въпрос за рутинни известни процедури, като при някои не се уточнява даже времетраенето на процеса (11-13). Прави впечатление че в публикациите синтезите са описани много по-детайлно, докато в дисертацията това не е така. Дори в Експерименталната част при описанието на процедурите не става ясно как се следи ходът на синтеза, защо при едни завършва за 1 или 2 часа, а за други –седмича или 10 дни, каква е картината, получават ли се други странични продукти след като се налага пречистване. При повечето синтези се работи с микро количества, дали не е това причината за ниските добиви например при съединения 14-16 (15-28 %) ? Много по-добре би било, ако ходът на синтеза се следи с инструментална хроматография (с апарат Камаг например), при което се отчита степента на превръщане, а не крайният добив.

Приятно впечатление прави фактът, че всички синтезирани съединения са много надеждно охарактеризирани и идентифицирани с T_t и R_f стойности, с елементен

анализ, спектри-абсорбционни, флуоресцентни и в ИЧ област, ^1H -ЯМР, а за някои и ^{13}C -ЯМР.

За сметка на синтезите изследванията на фотофизичните свойства на съединенията са обширно и детайлно описани. Много обосновано са дискутирани получаваните резултати. Тук възникват някои въпроси:

- дали при този почти “нулев” (0.00..) квантов добив за съединение 7 (данните от таблица 3Б), неговото приложение би било ефективно?
- обсъждането на фиг.47 стр.63 не е коректно, тъй като абсорбционният спектър на съединение 14 ”не се състои от 2 пика на двата отделни хромофора”. Този спектър просто припокрива областта на абсорбция на двата отделни хромофора, но има един пик почти идентичен с този на синия хромофор 4. Подобна е картината и при съединение 16, фиг. 54 и светоулавящата антена 22 на фигура 69. Как се обяснява тази разлика в спектрите в сравнение с другите бихромофорни системи, където наистина има два пика. Това би могло да се дискутира.

Резултатите от проведените изследвания са обобщени в **8 извода**. Те отразяват правилно описаните в работата резултати, но са твърде описателни и обширни. В тях не са посочени ясно безспорните приноси в синтеза, макар че в извод 1 за първи път се споменава за “новост” при заместването на нитро групата в 4-място на НИ.

В работата за съжаление се забелязват и някои печатни грешки, дълги и не винаги ясни изречения.

Всичко казано до тук в никакъв случай не омаловажава резултатите и приносите на дисертацията, а са посочени с цел за по-ясното ѝ представяне и открояване на нейните приноси. Проведените синтези и изследвания са много интересни, с богати възможности, както за по-нататъшни подобни изследвания, така и за приложение в посочените области на висшите технологии.

Авторефератът отговаря на изискванията на Правилника на ХТМУ и отразява правилно резултатите от проведените изследвания.

Познавам лично инж. Невена В. Маринова като студентка, по-късно като докторантка в катедрата и съм с отлични впечатления от нея.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният труд е дисертабилен, с оригинален принос за науката в една много интересна, нова и перспективна за приложение област. Синтезирани са нови

съединения, приложени и подобрени са методи за синтез, което има както теоретичен, така и принос за практиката.

Работата има това достойнство, че не се ограничава само със синтеза на определените структури, а продължава с изследвания на техните свойства, за да се демонстрират качествата им. Тези изследвания несъмнено потвърждават правилността на целенасочения синтез и възможностите за приложение като сензори, антени или в молекулни логични устройства.

По време на работата докторантката е усвоила различни похвати на синтез и методи за анализ, с данните от които умело борави и тълкува.

Проведените изследвания имат научни и научно-приложни приноси с обогатяване на съществуващите познания в областта на финия органичен синтез и с разширяване на възможностите за приложение на синтезираните съединения в аналитичната практика. Публикациите и участията на докторантката в научни форуми са популяризирали резултатите и са получили чрез цитатите положителни отзиви.

Всичко това напълно отговаря на изискванията формулирани в Правилника на ХТМУ и ЗРАС за придобиване на научната и образователна степен “доктор” по научната специалност 5.10 Химични технологии (Технология на финия органичен и биохимичен синтез). С настоящето убедено препоръчвам на почитаемите членове на Научното жури да присъди тази степен на инж. магистър НЕВЕНА ВАСКОВА МАРИНОВА.

01.09.2015 г.

София

Рецензент:.....

(проф. дхн Т. Н. Константинова)