

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Веселин Иванов Илиев

член на научното жури, по конкурс за заемане на академична длъжност “доцент” в професионално направление 4.2. „Химически науки” (01.05.16 химична кинетика и катализ), обявен от Института по катализ – БАН в Държавен вестник, брой 68 от 02.08.2013 г. с кандидат гл. ас. д-р Стела Иванова Минковска-Додова

За участие в обявения от Института по катализ към БАН конкурс за научното звание доцент по специалността 01.05.16 – химична кинетика и катализ (ДВ бр. 68/02.08.2013 г.) се е явил като единствен кандидат гл. ас. д-р Стела Иванова Минковска-Додова.

Предоставените ми за рецензия материали са редовни и добре подредени и оформени.

I. Общи данни за кандидата

Гл. ас. д-р Стела Иванова Минковска е родена през 1968 г. в гр. Троян. Висше образование получава в Химическия факултет на Софийския Университет “Св. Климент Охридски”, Катедра “Аналитична химия” през 1991 г. с много добър успех и придобива квалификация неорганична и аналитична химия. В периода 1991-1992 г в СУ ”Св. Кл. Охридски”, Химически Факултет, тя последователно е на редовна едногодишна специализация в Катедра “Аналитична Химия”, а през 1992 г. - на редовна следдипломна преквалификация в Катедра “Методика на обучението по химията”. От 01. 03. 1993 г. е зачислена на редовна докторантура в Катедра “Аналитична химия” в СУ ”Св. Кл. Охридски”, Химически Факултет. От 1999-до момента тя работи в Институт по катализ, БАН, последователно като химик – до 2006 г., като н.с. II ст. –до 2009 г. и главен асистент (н.с. I ст.) - до момента

През 2006 г. кандидатът защитава дисертационен труд на тема “Нови фотоиндуцирани комплексобразователни процеси със спироиндолинонафтооксазини” въз основа на който и е присъдена образователната и научна степен „доктор”

Д-р Стела Минковска е специализирала дългосрочно в три световноизвестни научни центъра: в Политехническият университет гр. Букурещ – Румъния, в групата на проф. Мегеа и проф. Деметреску (2006 г.), в Университета на гр. Дъблин – Ирландия в групата на проф. Даймонд (2007-2008 г.) и в Националният Университет на Йокохама – Япония, в групата на проф. Йокояма (2010-2011 г.). Владее английски, руски и немски езици. От 2009 г. в ИК-БАН гл. ас. д-р Стела Иванова Минковска оглавява научна група „Фото- и термохромни съединения в катализа“ към лаб. Молекулен катализ с център по ЕПР спектроскопия

II. Обща характеристика на научно-изследователската, научно-приложната и педагогическа дейност на кандидата

Гл. асист. Минковска кандидатства в конкурса с 15 научни публикации от които 12 са в списания с висок импакт фактор. Една от статиите в списания с импакт фактор е изпратена за

публикуване. Останалите три труда, от които една обзорна статия, са публикувани съответно в: Успехи в химии и химической технологии, Bulgarian Journal Chemistry и Списание на БАН. В пет от публикуваните статии д-р Минковска е първи автор, в 4 – втори, а в останалите – трети и последващ автор. Пет от включените в конкурса за „доцент” статии от гл. асист. Минковска са от докторската и дисертация. Общият преглед показва, че д-р Минковска има съществена и/или водеща роля в изследванията, особено в областта на синтеза на изследваните съединения.

Основната част от трудовете са публикувани във високо-реномирани международни списания: три статии в *Dyes & Pigments* - IF =3.532; две статии в *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - IF =2.42; по една статия в: *Polyhedron* - IF =1.946; *Mikrochimica acta* – IF = 3.43; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, - IF =0.508; *Tetrahedron Lett.* – IF = 2.683; *Phys. Chem. Chem. Phys.* – IF = 3.573; *J. Phys. Chem. B* – IF = 3.696

Част от научните резултати на д-р Минковска са отразени като резюмета в протоколите на 17 международни и национални научни форуми. Две от участията са представени като устни доклади, а останалите са постерни съобщения.

За конкурсния период участието на д-р Минковска в различни проекти е значително. Тя участва в 6 международни и 10 национални проекта. Ръководител е на два проекта, финансирани от НФНИ и ЕБР. Ефективно сътрудничи с учени от България, Япония, Ирландия, Румъния и Русия.

В СУ “Св. Климент Охридски”, Химически Факултет д-р Минковска е била научен консултант на 4 дипломанта и е водила семинари и упражнения към спец. курс.: “Фотохимия на координационни съединения”.

Материалите, представени от кандидата, отговарят на националните критерии за заемане на академична длъжност доцент, както и като комплексна оценка на специфичните изисквания на правилника на Института по катализ. H-индексът на представените научни публикации е 7, което определено покрива изискванията за заемане на академична длъжност “доцент”.

Прегледът на представените материали показва, че кандидатът има ясно изразена тематика, която е свързана със синтез, физикохимично охарактеризиране и изследване на свойствата на фото- и термохромни съединения.

В настоящата рецензия ще бъдат разгледани постиженията на д-р Минковска отразени в 14 труда (тр. 1 - 14). Тр. 15 няма да бъде рецензиран. Това е статия изпратена в редакцията на списание с импакт фактор без потвърждение, че е приета за печат.

III. Основни научни приноси

Научните приноси на кандидата са детайлно описани в приложената справка. Ще се опитам да обобща накратко най-съществените по мое мнение приноси. Те са в следните направления:

1. Синтез и охарактеризиране на фотохимичните и термохромни отнасяния на нови органични съединения
2. Комплексообразователни свойства на синтезираните нови съединения
3. Биологични приложения на багрила и биофилми

1. Синтез и охарактеризиране на фотохимичните и термохромни отнасяния на нови органични съединения

В тази тематика са включени голяма част от работите, представени за участие в конкурса (2-4,8-12,14, к3,к4,к6,к13,к15,к17, а1)¹. Приносите могат да се обобщят в няколко групи:

1.1. Синтез на нови фотохромни съединения и тяхното структурно охарактеризиране.

Серия от работи са посветени на насочен синтез на 9 нови спиронафтоксазинови съединения с различни заместители в индолиновия и нафтооксазиновия фрагмент [3,8,к4,к6,к7]. Чрез подбор на подходящи заместители в индолиновия и нафтооксазиновия фрагмент е постигнато подобряване на тяхната разтворимост в полярни и неполярни разтворители, сродство към полимерни матрици и фотоустойчивост. От всички синтезирани съединения, единствено спирооксазин, съдържащ като заместител естер при -N имино атом е изолиран в кристално състояние. Чрез рентгенова кристалография е установена структурата на съединението. Взаимната перпендикулярност на индолиновата и нафтоксазиновата част на молекулата обуславя ортогоналност на техните π -електронни системи, което дава основание да се счита, че оптичните свойства на двете части на молекулата на спирооксазина са независими, т.е. отсъства спрежение. Съединенията са охарактеризирани с елементарен и ¹H-ЯМР анализи.

Три изследвания [11,12,к13] са посветени на синтеза на нови съединения - от диарилетенов тип, съдържащи 1,10-фенантролинов заместител като хелатен агент в двата края на молекулата и на спироциклично съединение от спиропиранов тип, съдържащо карбоксилна група, непосредствено до спировъглеродния атом. Съединенията са охарактеризирани с ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, ИЧ спектроскопии, масспектрален и елементарен анализи.

1.2. Солватохромизъм и кинетични изследвания на синтезирани нови фотохромни съединения.

В поредица от работи [2,4,8-11,к4,к6,к13] са изследвани основни параметри, даващи оценка за ефективността на фотохромното поведение: обратимост на фотохромното превръщане, скорост на спонтанното обезцветяване, видимата абсорбционна ивица на отворената цветна форма - положение и интензитет, умора и др.

1.2.1. Фотохимични изследвания на синтезирани нови спирооксазини в разтвор.

Изследванията на фотохромизма на спирооксазини са проведени при облъчване с УВ светлина в разтворители с различна полярност [2,4,8,к4,к6]. Показано е, че при облъчване в полярна и неполярна среда при всички съединения се наблюдава видима абсорбционна ивица, която се дължи на частичното им превръщане в отворена мероцианинова форма, в резултат на

¹ Използвана е номерацията на трудовете, предоставена от кандидата

фотохимичното късане на спиоровръзката С-О. Определен е интензитетът на оцветяване на мероцианиновите форми в използваните разтворители. Установено е, че всички изследвани съединения се характеризират с висок интензитет на оцветяване на техните мероцианинови форми като за едно от съединенията в етанол той достига до 8.45×10^4 .

Показно е, че при промяна на заместителите в спирооксазините и на разтворителите времето на живот на фотомероцианиновата форма варира в широк интервал от време - 2 до 125 секунди. Установено е, че заместителите оказват по-силно влияние върху фотохромните свойства на съединенията, отколкото разтворителя.

Изследвана е и т.н. „умора” при синтезираните спирооксазинови съединения. Установено е, че спирооксазините могат да участват в 2000 до 4000 фотохромни цикъла, с което превъзхождат редица други класове фотохромни съединения.

В разтворители с различна полярност са изучени също фотохимичните отнасяния на синтезирано съединение от диарилетенов тип с периферни фенантролинови заместители [11]. Показано е, че съединението проявява обратим фотохромизъм при облъчване във всички разтворители. Определени са конверсионното съотношение, коефициента на моларна абсорбируемост на затворената цветна форма (**1C**), изолирана с флаш хроматография. Установено е, че квантовия добив на фотохимичната реакция на затваряне на пръстена при облъчване е много по-висок от този на отваряне на пръстена, на което се дължи високата стойност на степента на превръщане на затворената цветна форма.

1.2.2. Фотохимични изследвания на спирооксазини в йонни течности

В пет изследвания [9,10,к11,к14] за първи път са изучени свойствата на съединения от спиропиранов и спирооксазинов тип в йонни течности, съдържащи $[NTf_2]^-$ анион (йони на органични молекули), като са определени кинетичните и термодинамичните параметри на термичното равновесие [9,10].

Показано е [9], че термичната релаксация на съединенията протича по-бавно в йонни течности в сравнение с молекулни разтворители с подобна полярност като времената на живот за цветните **MC**-йонни комплекси са съответно 90.9 s и 19.6 s. Определянето на термодинамичните параметри за процеса на релаксация **MC**→**SO** спомага за обясняване на по-високите времена на живот за цветните **MC**-йонни комплекси, които се дължат на високата степен на взаимодействие между йонните течности и цвистерйонните изомери **MC**.

Предложен е метод за изследване на структурирането на полярните и неполярни части в йонните течности при солватиране на фотохромни багрила [10]. Наблюдаваните изменения в термодинамичните и кинетични параметри в зависимост от увеличаване на дължината на въглеродородната част на имидазолиевия катион на йонните течности се отдават на повишеното структуриране на нанодомейните. Показано е, че съединението от спиропиранов тип е по-добър индикатор, с ясно изразени линейни зависимости на повечето параметри от

дължината на веригата. Намерено е, че константите на равновесие за спиропирана и спирооксазина нарастват при увеличаване дължината на катионната веригата на йонните течности. Това потвърждава, че във всяка от йонните течности съединенията съществуват в по-голяма степен в спироциклична, отколкото в мероцианинова форма.

1.2.3. Термохромни изследвания на синтезирани съединения и определяне на основни термодинамични характеристики [к15,к17].

Термохромните свойства на пет синтезирани нови съединения от спирооксазинов тип с различни заместители са изучени в разтворители с различна полярност. Установено е, че в отсъствие на светлина съществува равновесие между затворената и отворената им форма в определен температурен интервал. Показано е, че концентрацията на отворената форма нараства с нарастване на полярността на разтворителя.

Определени са термодинамичните характеристики на равновесието между затворената спироциклична и отворената **МС** форма в ацетон на съединенията с бензотиазолилов заместител. Установено е, че отварянето на спироцикличния пръстен не е спонтанна реакция. Показано е, че за положителните стойности на ΔG° допринасят както положителните промени в енталпията, така и отрицателните стойности на ΔS° , дължащи се на по-добрата подреденост на разтворителя около отворената полярна **МС** форма.

2. Комплексообразователни свойства на синтезираните нови съединения

2.1. Фотохимични свойства на незаместен 1,3,3-триметилспиро [индолино-2,3'-[3Н]-нафто-[2,1-b] [1,4]оксазин] (0) в присъствие на йони на преходни метали [2].

Установено е, че при облъчване в разтвор на незаместен спирооксазин в присъствие на Cu(II), Fe(III) или Cr(III) се получават необратимо странични силно флуоресциращи продукти. Процесът се обяснява с разрушаване на спирооксазина чрез фотоокисление от кислорода на въздуха, катализирано от металните йони. Цитиранията в литературата показват, че наблюдаваната от авторите интензивна жълта флуоресценция е първия случай на стабилна флуоресценция след облъчване с УВ светлина на незаместеното съединение в присъствие на йони на преходни метали. Изчислен е флуоресцентният квантов добив спрямо флуоресцеин.

2.2. Изследване на комплексообразователните свойства на синтезирани нови заместени съединения от спирооксазинов тип.

В серия от девет работи [5,6,к1,к2,к3,к5,к7,к12,к15] са изследвани комплексообразователните свойства на синтезирани нови заместени съединения от спирооксазинов тип. Синтезираните спирооксазини съдържат хидроксилни групи и съответно бензотиазолилов заместител в нафтооксазиновата част, което дава възможност за координиране на отворената им цветна форма с образуване на 5- или 6- членен хелатен цикъл. Изследвани са 6 нови съединения от групата на спироиндолинонафтооксазините. Като комплексообразователи са изследвани йони на 8 преходни метали и на 4 с конфигурация на

благороден газ. Показно е, че металните йони образуват комплекси с различни хелатни центрове в съединенията при облъчване с УВ светлина или в зависимост от полярността на разтворителя. Установено е, че времето на живот на цветната форма зависи от природата на металния йон и полярността на разтворителя. В полярни разтворители на тъмно спирооксазините частично преминават в отворена цветна форма, което е предпоставка за комплексообразуване. Скоростопределящият етап в този случай е отварянето на спироцикличния пръстен. Кинетичните данни за отварянето на пръстена показват, че те се подчиняват на кинетично уравнение на реакция от първи порядък. Намерено е добро съответствие между константата на равновесие - спирооксазинова/ мероцианинова форма с данните от термодинамичните изследвания.

2.3. Комплексообразователни свойства на 1,2-бис [2-метил-5-(1,10 фенантролин -2-ил)-3-тиенил] хексафлуороциклопентан.

В две работи [11,к16] е описан синтеза и комплексообразователната способност на ново съединение от диарилетенов тип, съдържащо 1,10 фенантролин на двата края на молекулата като хелатен агент по отношение на Fe (II), Fe (III), Cu (II), Cu(I), Ni (II) и Zn при различни съотношения лиганд:метал. Видимата абсорбционна ивица на **10** формата при облъчване с УВ светлина в присъствие на металните йони с изключение на Cu(I) остава непроменена. Установено е, че в присъствие на Cu(I) във видимата област за **10** формата на съединението се регистрира нова батохромно отместена интензивна ивица, дължаща се на образуван хелатен комплекс. Чрез метода на изомоларната серия е установено, че при комплекса на Cu(I) съотношението отворена към затворена форма е 1:1. Комплексът е стабилен в ацетонитрил и изолиран в твърдо състояние. Продуктът е охарактеризиран с ¹H ЯМР, ИЧ, МС и УВ спектроскопия. С помощта на DFT изчисления е намерено, че комплекса има тетраедрална структура.

3. Биологични приложения на багрила и биофилми.

Две изследвания [7,к10] са посветени на получаването на трикомпонентни биофилми на основата на поливинил алкохол, хидроксиапатит и колаген гел с възможност за вграждане в жив организъм. Биофилмите са изследвани с помощта на инфрачервена спектроскопия, определяне на контактния ъгъл, изследване жизнеността на фибробластни клетки в зависимост от съдържанието на хидроксиапатит в полимерната матрица.

В публикувана обзорна статия [13] се разглеждат възможностите за флуоресцентно маркиране на протеини – едни от биологично важните макромолекули. В статията се обобщават основните методи и тенденции за маркиране на белтъчни молекули, най-често използваните от които са флуорогенните маркери. В две съобщения [к8,к9] е показано, че хелатни спироафтоксазинови съединения са потенциални биоматериали, например при използването им като динамични биосензори.

IV. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранна литература

Трудовете на д-р Минковска са оценени положително от научната общност. Показател за това е широкото им цитиране в специализираната научна литература, както и установеното сътрудничество и съвместни публикации с чуждестранни специалисти. В представената справка от кандидата са забелязани 113 цитирания на 10 публикации, като почти всичките са от чуждестранни автори в международни списания и материали на научни форуми. Важно е да се отбележи, че три публикации (№ 3, 6 и 9) са цитирани повече от 18 пъти. Така кандидатът надхвърля значително препоръчителните изисквания (20 цитати) от правилника на ИК-БАН за условията и реда за заемане на академичната длъжност “доцент”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Научните приноси на д-р С. Минковска показват, че тя е изграден специалист способен да решава актуални проблеми в областта на химични и фотохимични процеси, лежащи в основата на фотохромните превръщания. Проведените изследвания и обобщения са на високо научно ниво и на тяхна основа през последните 10 г. в Институт по катализ се формира важно научно направление – Фото- и термохромни съединения в катализа. Тя е един от първите изследователи в това направление в България. Познавам д-р С. Минковска много добре. Тя е високо ерудиран специалист, особено в областта на органичния синтез, с умение да работи в колектив със собствен принос и идеи. Материалите, представени от кандидата, отговарят на националните критерии за заемане на академична длъжност доцент, както и като комплексна оценка на специфичните изисквания на правилника на Института по катализ.

Имайки предвид гореизложеното, личните ми впечатления и комплексната оценка за дейността на кандидата, препоръчвам с убеденост на Научното жури при ИК – БАН да присъди на **гл. ас. д-р Стела Иванова Минковска-Додова** академичната длъжност „**ДОЦЕНТ**” по професионално направление 4.2. „Химически науки”, научна специалност “Химична кинетика и катализ”.

03.12.2013 г.

г. София

Рецензент:

(проф. д-р Веселин Илиев)