

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за доцент в професионално направление 4.2. „Химически науки”, научна специалност 01.05.06 „Химична кинетика и катализ” за нуждите на лаборатория „Молекулен катализ с Център по ЕПР спектроскопия” по тематично направление „Фото- и термохромни съединения в катализа, обявен в ДВ № 68/02.08.2013 г.

**от проф. дхн Иван Колев Петков, Софийски университет “Св.Кл. Охридски”,
Факултет по химия и фармация**

Единственият кандидат за обявения конкурс за доцент в професионално направление 4.2. „Химически науки”, научна специалност 01.05.06 „Химична кинетика и катализ” за нуждите на лаборатория „Молекулен катализ с Център по ЕПР спектроскопия” по тематично направление „Фото- и термохромни съединения в катализа, обявен в ДВ № 68/02.08.2013 г. гл.ас. д-р **Стела Иванова Минковска-Додова** е родена на 24.04.1968 г. в г. Троян. През 1991 г. завършва висшето си образование в Софийския университет „Св. Климент Охридски”, Факултет по химия и фармация, Катедра Аналитична химия, Магистър по неорганична и аналитична химия. През 2006г. защитава своята **докторска** дисертация на тема **“Нови фотоиндуцирани комплекснообразователни процеси със спироиндолинонафтооксазини”**. и получава научно-образователната степен **“Доктор”**.. От 1999г. до момента работи в Института по катализ на БАН. Преминала е целият път от химик май 1999г-2006г, н.с. 2 ст.д-р април 2006г. – януари 2009г., н.с. 1 ст. д-р януари 2009г. – май 2011г., гл. ас. д-р май 2011г – до момента.

Специализирала е през 1991-1992 г. в Химическия факултет на СУ, през 1992г преквалификация за получаване на професионална подготовка по Методика на обучението по химия в ХФ на СУ, през 2008г. следдипломна квалификация в Университета в Дъблин.

В периода 1.10.-31.12.2006г е постдокторант степендиант по прогламата Мария Кюри в Букурещ, Румъния. От 1.10.2007г. до 1.4.2008г. е била на постдокторска специализация в Дъблин, Ирландия, а от 1.09.2010г до 1.02.2011г. е била постдокторант в Япония, Университета в Йокохама.

За участие в конкурса за заемане на академичната длъжност “доцент” гл. ас. д-р **Стела Иванова Минковска-Додова** представя 15 научни съобщения, 2 устни доклада и 15 постерни съобщения на национални и международни научни конференции. 11 от представените научни съобщения са публикувани в индексирани от SCOPUS списания, а една е изпратена за публикация. Към момента на подаване на документите за конкурса са регистрирани 113 цитата върху 10 от публикациите, като 39 от тях са cresponse factor $\tau_1 \leq 1.5$. Като приложение е включен авторефератът за придобиване на образователната и научна степен “доктор”. Част от резултатите от изследванията са включени в 4 дипломни работи и две дисертации и са популяризирани пред научната общност с 3 поканени лекции, 2 доклада и 15 постерни съобщения на международни и национални научни конференции.

В представените публикации г-жа Стела Минковска-Додова е първи автор в 6 работи, в 4 работи е втори автор, в 5 трети.

Научно-изследователската дейност на кандидатката може да се групира в пет основни научни направления:

1. Синтез на нови фото- и термохромни съединения с потенциални възможности за комплексобразуване и охарактеризиране на съединенията със съвременни методи за анализ.

2. Фотохимични изследвания на синтезираните нови съединения в разтвор и йонни течности. Определяне на основните параметри, които дават оценка за ефективността на фотохромното превръщане.

3. Термохромни изследвания на серия нови спирооксазини и определяне на основните термодинамични характеристики на равновесието между затворената спироциклична (SO) и отворената мероцианинова форма (MC).

4. Комплексообразователни свойства на синтезираните нови съединения от спирооксазинов тип и съединението от диарилетенов тип.

5. Биологични приложения на багрилата и биофилмите.

Ще си позволя да представя изследванията така както са оформени от гл.ас. д-р Стела Минковска.

1. Синтез на нови фотохромни съединения с потенциална възможност за комплексобразуване и тяхното структурно охарактеризиране [3,8,11,12,14,к3,к4,к6,к13,к17,а1].

Уникалните възможности за практическо приложение на фотохромните превръщания в оптичния запис и съхраняване на информация, за оптични превключватели, дисплеи, динамични биосензори, в системи за акумулиране на слънчева енергия, в катализа, оптичната електроника и биоелектроника, както и във фотосоларната и нелинейната оптика, налагат конкретни изисквания към тяхната структура, което се постига с насочен синтез на съединения с очаквани свойства. Чрез насочен синтез са синтезирани едно незаместено съединение от спирооксазинов тип (моделно съединение) и 9 нови спироафтоксазина с различни заместители в индолиновия и афтооксазиновия фрагмент [3,8,к4,к6,к7]. Заместителите в оксазиновата част оказват влияние на фотохромните и термохромните свойства на спирооксазините, а тези в индолиновата част подобряват тяхната разтворимост, сродство към полимерни матрици и фотоустойчивост. Синтезираните спирооксазини съдържат -ОН, -ОСН₃, и бензотиазолиллов заместител в спирооксазиновата част на молекулата, което ги прави потенциални комплексообразователи. Съединенията са модифицирани в индолиновата част на молекулата, -СН₃ групата при- N -имино атом е заменена с -С₄H₉, което подобрява разтворимостта на съединенията в неполярни разтворители. От всички синтезирани нови съединения, единствено спирооксазина, съдържащ заместител естер при-N имино атом е получен в кристално състояние, подходящ за кристалографски изследвания. С помощта на рентгенова кристалография експериментално е установена структурата на съединението.

Синтезирано е едно ново спироциклично съединение от спиропиранов тип, съдържащо карбоксилна група, непосредствено до спиروفъглеродния атом с потенциални възможности за комплексобразуване. Изследвани са солватохромните свойства на съединението в разтворители с различна полярност [12, к13]. Синтезирано е и друго ново съединение от диарилетенов тип, (1,2-бис[2-метил-5-(1,10-фенантролин-2-ил)-3-тиенил]хексафлуороциклопентен, съдържащ 1,10-фенантролинов заместител като хелатен агент в двата края на молекулата с удължаване на конюгацията, когато преобладава затворената форма 1С, получена при облъчване на отворената форма 1О. Като обобщение: разширени са границите на приложимост на известни синтетични методи, като са получени нови функционални заместени фотохромни съединения от спиропиранов, спирооксазинов и диарилетенов тип с различни заместители в основната структура на молекулата.

Изследвани са свойствата на получените нови фотохромни съединения, солватохромизъм и кинетични изследвания [2,4,8,9,10,11,к4,к6, к13]. Основните параметри, които дават оценка за ефективността на фотохромното поведение на

синтезираните съединения са: обратимост на фотохромното превръщане, скорост на спонтанното обезцветяване, положение и интензитет на видимата абсорбционна ивица на отворената цветна форма, а също и т. нар. умора- продължителност на облъчването, при което изходната абсорбция се понижаванаполовина. Този параметър дава представа за броя на циклите, в които фотохромното съединение може да участва и е важен за неговото практическо приложение.

Изследванията на фотохромизма на синтезираните спирооксазини са проведени при облъчване с УВ светлина в разтворители с различна полярност. В полярни разтворители за всички съединения е характерно батохромно отместване на видимата абсорбционна ивица, положителен фотохромизъм. Това показва, че тези разтворители по-добре стабилизират възбуденото състояние на цветната форма отколкото основното, тъй като основното състояние на молекулата на фотомероцианина е по-слабо полярно от възбуденото и има конфигурация по-близка до хиноидната структура, а възбуденото-до цвитерйонната. Получените резултати за заместените спирооксазини, сравнени с резултатите за незаместеното съединение показват, че заместителите и смяната на разтворителя дават възможност да се регулират спектрално-кинетичните свойства на изследваните фотохромни съединения така, че времето на живот на фотомероцианиновата форма да варира в широки интервали от 2 до 125 секунди. В полярни разтворители влиянието на заместителите върху τ_{MC-SO} се проявява отчетливо и най-силно в етанол. В този разтворител времето на живот на отворената мероцианинова форма за незаместеното съединение е 2 секунди, а за съединенията с бензотиазолилов заместител в нафтоксазиновата част и нафталенов цикъл, кондензиран с бензеновото ядро в индолиновата то е 125 секунди. Съчетаването на ефекта на бензотиазолиловия заместител в нафтооксазиновия фрагмент с този на нафталеновия цикъл, кондензиран с бензеновото ядро в индолиновия, затруднява свободната ротация при рециклизацията на молекулата и значително удължава времето на живот на отворената й цветна форма. Така със смяна на разтворителя и подходящи заместители, може да се регулира времето на живот на отворената цветна форма, което е от значение за приложението на съединенията в практиката. Като правило заместителите оказват по-силно влияние върху фотохромните свойства на съединенията, отколкото разтворителя, което доказва необходимостта от синтеза на нови съединения с предварително зададени свойства. Проведените изследвания във връзка с устойчивостта на синтезираните съединения към фоторазрушаване показваха, че спирооксазините могат да участват от 2000 до 4000 фотохромни цикъла, което е предимство на спирооксазините пред останалите фотохромни съединения и ги поставя в едно от първите места по интерес от гледна точка на приложение в практиката.

Фотохимични изследвания на съединението от диарилетенов тип (1,2-бис[2-метил-5-(1,10-фенантролин-2-ил)-3-тиенил] хексафлуороциклопентен) [11]. Установено е, че съединението проявява обратим фотохромизъм при алтернативни цикли на облъчване във всички разтворители. Стойността на квантовия добив на фотохимичната реакция на затваряне на пръстена (0.75) при 366 nm облъчване е много по-голяма, в сравнение с намерената стойност на квантовия добив на отваряне на пръстена, съответно 0.0066, на което се дължи високата стойност на степента на превръщане на затворената цветна форма при облъчване.

Фотохимични изследвания на спирооксазините в йонни течности [9,10,к11,к14].

Огромният интерес към йонните течности в последните години се определя от техните уникални свойства: пренебрежимо ниско парно налягане, ниски температури на топене, широк температурен диапазон, в който те се намират в течно състояние, термо- и електрохимична стабилност, висока йонна проводимост и др. Този клас съединения е обособен в отделно направление в т.нар. зелена химия. През последните години йонните

течности, наречени още “моделируеми разтворители” – успешно заместват традиционните органични разтворители в процесите на био- и химичен катализ, използват се като електролити за батерии и соларни клетки, като екстрагенти за екстракция, като биоциди и в още много сфери на научната дейност и в индустрията.

За първи път е проведено системно изследване на свойствата на съединения от спиропиранов и спирооксазинов тип в йонни течности, съдържащи $[\text{NTf}_2]^-$ - анион, като са определени кинетичните и термодинамичните параметри на термичното равновесие. Наблюдаваната термична релаксация на спирооксазина в йонни течности е по-бавен процес отколкото в молекулни разтворители с подобна полярност, което показва висока степен на взаимодействие между йонните течности и цвтерийонните изомери МС, водещо съответно до увеличаване на времето на живот за цветните МС-йонни комплекси (19.6 s в ацетонитрил и 90.9 s в йонни течности). Получените термодинамични параметри за процеса на релаксация $\text{MC} \rightarrow \text{SO}$ зависят в по-голяма степен от температурата в полярни протонни йонни разтвори, отколкото в апротонни йонни разтвори. Установено е, че активиращата енергия има по-високи стойности в йонните разтвори в сравнение с молекулните разтвори, поради което времето на животна мероциановата форма е по-голямо. Това се дължи на по-голямата енергетична бариера на релаксация на отворената цветна мероцианова форма до затворена безцветна спирооксазинова форма. Приложението на йонните течности като разтворители е важно за приложението на спиропираните и спирооксазините, тъй като те позволяват да се регулира времето на живот на отворената мероцианинова форма. Предложен е метод за изследване на наноструктурните полярни и неполярни части в йонните течности на основата на имидазол с помощта на фотохромни багрила (спиропиран и спирооксазин). Експериментално са изследвани промените в техните термодинамични и кинетични параметри в зависимост от дължината на въглеродородната част на имидазолиевия катион на йонните течности. Показано е, че от двете спироциклични фотохромни съединения съединението от спиропиранов тип е по-добър индикатор, с ясно изразени линейни зависимости на повечето параметри от дължината на веригата. Линейно увеличение се наблюдава и на ентропията и активиращата енергия. Намерено е, че константите на равновесие нарастват по отношение увеличаване на дължината на катионната верига на йонните течности и за спиропирана и спирооксазина. Това предполага, че спироцикличните съединения съществуват в по-голяма степен в спироцикличната си форма във всяка от йонните течности, отколкото в мероцианиновата.

Термохромни изследвания на синтезираните съединения и определяне на основните термодинамични характеристики на равновесието между затворената спироциклична и отворената мероцианинова форма [15,к15,17к]. Термохромните свойства на пет от синтезираните нови съединения от спирооксазинов тип с различни заместители са изучени в разтворители с различна полярност. Термичното равновесие между основното заселено състояние на безцветната и цветната форма зависи както от полярността на разтворителя, така и от природата на заместителя. 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.

Комплексообразователни свойства на незаместеното съединение и синтезираните нови съединения от спирооксазинов тип. Комплексообразователни свойства на съединението от диарилетенов тип. [2,5,6, 11,к1,к2,к3,к5,к7,к12,к15].

Установено е, че незаместеният спирооксазин не проявява склонност към комплексообразуване и имино азотният атом на $1'$ място в нафтоксазиновата част не участва в координация. При продължително облъчване на разтвора (от 5 до 30 минути) в присъствие на Cu(II) , Fe(III) или Cr(III) се получават странични силно флуоресциращи

продукти, трайни неограничено дълго време. Необратимото образуване на фотопродукти с такава абсорбция е типично за спирооксазини и появата им в облъчения разтвор се обяснява с разрушаване на спирооксазина чрез фотоокисление с кислорода на въздуха, катализирано от металните йони. Природата на получените продукти е обстойно изследвана и механизмът на фотоокислението е описан в литературата. Характерна особеност на получените необратими фотопродукти е наблюдаваната от нас интензивна жълта флуоресценция, която е цитирана в литературата като първия случай на стабилна флуоресценция след продължителнооблъчване с УВ светлина на незаместеното съединение в присъствие на йони преходни метали.

Изследване на комплексообразователните свойства на синтезираните нови заместени съединения от спирооксазинов тип[5,6,к1,к2,к3,к5,к7,к12,к15]. Цветните свойства и времето на живот на отворената МС форма, което е важно за приложение на фотохромните съединения в практиката могат да се регулират както е отбелязано чрез средата (разтвор или твърда матрица), полярността на разтворителя и др. Съществена възможност за такова регулиране дава комплексообразването с метални йони. Проведено е системно изследване върху комплексообразването на 6 нови съединения от групата на спироиндолино нафтоксазините, което ги описва от кинетична, термодинамична и структурна гледна точка и постига висока ефективност на фотохромното превръщане. Като комплексообразователи са изследвани йони на преходни метали: Cr(III) (d3), Mn(II) (d5), Fe(III) (d5), Fe(II) (d6), Co(II) (d7), Ni(II) (d8), Cu(II) (d9), Zn(II) (d10) и йони с конфигурация на благороден газ: Al(III), Ba(II), Mg(II) и Sr(II). При облъчване с УВ светлина, съединенията, съдържащи –ОН заместител в орто положение спрямо пиранилния О атом, образуват комплекси с Al(III), Cu(II) и Fe(II), а тези с бензотиазлиллов заместител – с Co(II), Ni(II) и Zn(II) в полярна среда. Установено е, че в полярни разтворители изследваните спирооксазини частично преминават в отворената си цветна форма и на тъмно, поради което макар и бавно, комплексообразването в тях протича и без облъчване. Скоростопределящ етап на реакцията в този случай е отварянето на спироцикличния пръстен.

Комплексообразователни свойства на 1,2-бис [2-метил-5-(1,10 фенантролин -2-ил)-3-тиенил] хексафлуороциклопентан[11,к16].

Изследвана е комплексообразователната способност на фенантролиновата част на молекулата на синтезираното ново съединение от диарилетенов тип 1,2-бис [2-метил-5-(1,10 фенантролин-2-ил)-3-тиенил] хексафлуороциклопентан, съдържащ 1,10 фенантролин на двата края на молекулата като хелатен агент с Fe (II), Fe (III), Cu (II), Cu(I), Ni (II) и Zn (II) в хлороформ и ацетонитрил в съотношение 1:1, 1:2 и 1:10, съотношение лиганд:метал. Видимата абсорбционна ивица на 1O формата при облъчване с УВ светлина в присъствие на тези йони остава непроменена с изключение на Cu(I). При облъчване на 1O в присъствие на един еквивалент на Cu(I) се наблюдава интензивна абсорбционна ивица, батохромно отместване спрямо ивицата на 1С формата, дължаща се на образуванния комплекс. Установено е, че от всички изследвани метални йони стабилен комплекс се образува само с Cu(I), т.е. синтезираното съединение е селективен комплексообразовател. За отворената и затворената форма на съединението съответно 1O (376 nm) и 1С (363 nm) в ацетонитрил е установено, че състава на комплекса е 1:1. С помощта на DFT (Density Functional Theory) изчисления е намерено, че комплекса има тетраедрална структура.

Биологични приложения на багрилата и биофилмите[7,13,к8,к9,к10]. Съвместно с колеги от Университета в Букурещ са получени и охарактеризирани с физични и химични методи биофилми с възможност за вграждане в жив организъм. Изготвени са трикомпонентни биофилми на основата на поливинил алкохолхидроксиапатит и колаген гел. Те са изследвани с помощта на Фурие-трансформации, инфрачервена спектроскопия, определяне на контактния ъгъл, измерване

на грапавости изследване жизнеността на fiberblast (протеинови) клетки в зависимост от съдържанието на хидроксиапатит в полимерната матрица. Подобни биофилми биха намерили широко приложение за покритие на метални импланти, за транспорт на лекарства, за използване като основа за полиферация на клетки в живи биологични системи, за цитотоксични тестове.

Публикуваният обзор за флуоресцентно маркиране на протеини – едни от важните макромолекули е полезен, защото показва възможностите на тази нова и перспективна технология. Тя отваря нови възможности за приложение на други перспективни техники, например имунофлуоресценцията, флуориметрията, флуоресцентната микроскопия и показва нейните предимства, голяма разделителна способност и добра чувствителност.

Преподавателска дейност.

Преподавателската дейност на г-жа Стела Минковска е доста скромна. Тя се изразява в следното:

Подготовка на кадри : обучение на дипломанти(научен консултант):

3-ма дипломанти 2002 г., СУ“Св. Климент Охридски”, Химически Факултет:

1. Иван Константинов Ангелчев, тема: “Влияние на разтворителите върху фотохромизма на спироиндолинонафтоксазини”, научен ръководител: доц. д-р Б. Желязкова

2. Моника Федиева Милчова, “Фотоиндуцирани комплексообразователни процеси с–ОН и–ОСН₃ заместени спиронафтоксазини”, научен ръководител: доц. д-р Б. Желязкова.

3. Катерина Любомирова Захариева, “Фотоиндуцирани комплексообразователни процеси междуNi(II), Zn(II), Co(II) и спирооксазини сN-съдържащи заместители”, научен ръководител: доц. д-р Б. Желязкова.

1 дипломант 2003 г., СУ“Св. Климент Охридски”, Химически Факултет

1. Стоичко Димитров Димитров, “Комплексообразователни и термохромни свойства на спиронафтоксазини”, научен ръководител: доц. д-р Б. Желязкова.

Семинари и упражнения във ВУЗ: Спец. Курс.: “Фотохимия на координационни съединения” 2002-2003г.

Синтезирано реализирането на идеите в научната работа на Минковска може да се представи така: осъществяване на специфични синтези на продукти, водещи както до получаване на нови продукти с нови свойства, така и до подобряване на резултатите от синтеза на целевите съединения чрез използването на по- модерни и по-толерантни методи. Идеята на всичко това е насочена към получаването на интелигентни съединения с широк спектър на специални свойства, лесно променящи се с малки интервенции в структурата по отношение на специалните функционални групи.

Проследяването хронологията на изследванията на г-жа Минковска ярко откроява обединяващата идея, която тя следва в своята работа: изследват се серии от органични съединения, с определена структура, носеща основните характеристики, отговорни за спецификата на свойствата им. Резултатите от тези изследвания дават възможност да се търсят паралели между структурата и свойствата на изучаваните съединения и да се насочат възможностите за насочен синтез и целенасочено приложение. От тази гледна точка, независимо от своята многоплановост, научната продукция на г-жа Минковска определено постига тематична последователност и хомогенност. Цялата изследователска работа отразена в материалите показва изключителна прецизност, дълбочина, актуалност, докосвайки се и разработвайки най-съвременните направления в момента в органичната химия. Приложеният списък на цитирания на работите на г-жа Стела Минковска 113 говорят много убедително за значимостта на изследванията и широкият научен интерес на

результатите от нейните изследвания. Някои от постиженията на Минковска преди всичко свързани със синтетичната част са обект на интерес и приложение от наши и чуждестранни изследователи. Трудовете на г-жа Минковска я характеризират като изграден учен в областта на органичната и физичната органична химия постигнала значителни резултати и във фундаменталната и приложната сфера. Характерни за нейната работа са извънредно успешните ѝ научни сътрудничества на базата на съвместни проекти, както с учени от други страни, така и с български колективи.

Участието ѝ в международни конференции е значително – 2 устни доклада, 17 постерни доклада, от които 9 на международни форуми.

Приложен е списък с 16 научни проекти (4 международни).

Трудовете ѝ съдържат съществени разширения на познанията върху специфичните свойства на органични фотохромни вещества и материали, както и редица научни новости, отнасящи се преди всичко до приложните аспекти.

Като цяло научните разработки на г-жа Минковска могат да бъдат оценени, като **“съществено обогатяване на съществуващите знания с елементи на новост и приложение на научните постижения в практиката”**.

Заклучение

1. Научното творчество на **гл.ас. д-р Стела Иванова Минковска-Додова** третира актуални проблеми, всички приложени от нея материали са в съответствие с темата на обявения конкурс за доцент.

2. **Гл.ас. д-р Стела Минковска** се явява на този конкурс с научна продукция, надхвърляща наукометричните показатели, препоръчвани за присъждане на званието доцент.

3. Приложеният списък на цитирания на работите на Минковска говорят много убедително за значимостта на изследванията и широкият научен интерес на резултатите от нейните изследвания.

4. От приложените материали относно преподавателската дейност става ясно, че г-жа Минковска има потенциал като преподавател и при възможностите, които могат да и се предоставят тя ще се справи отлично.

5. Научните трудове на **гл.ас. д-р Стела Минковска**, я характеризират като изграден учен в областта на органичната химия и постигнала значителни резултати във фундаменталната и приложната сфера.

Въз основа на направения анализ на педагогическата, научната и научно-приложната дейност на кандидата считам, че **гл.ас. д-р Стела Иванова Минковска – Додова отговаря на изискванията на ЗРАСРБ, ППЗРАСРБ и Правилника на Института по катализ на БАН за неговото приложение за заемане на академичната длъжност “доцент”**.

Всичко това ми дава основание да оценя **положително** цялостната и дейност.

Позволявам си да предложа на почитаемото Научно жури също да гласува положително, а Научният съвет на Института по катализ да избере **гл.ас. д-р Стела Иванова Минковска-Додова** за **“доцент”** по научната специалност Органична химия.

07. 12. 2013г.

Рецензент:

Проф.дхн Иван Петков