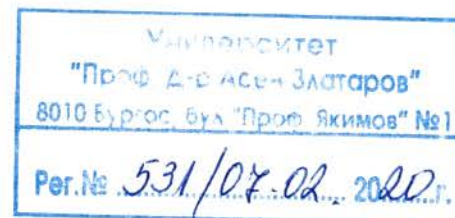


РЕЦЕНЗИЯ



на дисертация „Получаване, охарактеризиране и приложение на полимер-метални комплекси“,

представена от **Виктория Трифонова Трифонова** – докторант на самостоятелна подготовка в катедра „Биотехнология“ при Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас, за получаване на образователната и научна степен „доктор“ по област на висшето образование 5. Технически науки, професионално направление 5.10. Химични технологии, докторска програма „Химия на високомолекулните съединения“

от проф. д-р **Ивайло Владимиров Димитров**,

Институт по полимери – БАН,

член на научното жури, утвърдено със заповед № УД-304/28.11.2019 г. на Ректора на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – гр. Бургас

Виктория Трифонова завършва Полувисшия медицински институт „Д-р К. Везенков“ – гр. Бургас, след което през 2001 г. придобива образователно-квалификационната степен „магистър“ от Университет „Проф. д-р Ас. Златаров“ – Бургас, по специалността „Химия и учител по химия“. Работи в същия университет от 2003 г. до сега, първоначално като химик-лаборант, а от 2007 г. – като асистент в катедра „Неорганична и аналитична химия“. В края на 2018 г. тя е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка по докторска програма „Химия на високомолекулните съединения“ в Университет „Проф. д-р Ас. Златаров“ – Бургас.

Дисертационният труд на Виктория Трифонова е посветен на формирането и изучаването (експериментално и теоретично) на каталитично активни метални комплекси на дендримери, α -аминокиселини, ди- и трипептиди. Областта на изследването е актуална и буди засилен интерес поради откриващите се възможности за приложение на получените резултати в редица технологични процеси, а така също и за изясняване на сложните процеси, протичащи в живите организми. Дисертацията е оформена съгласно изискванията на „Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в Университет „Проф. д-р Ас. Златаров“ – Бургас. Написана е на 136 страници, като включва 39 фигури, 23 таблици и 7 схеми. Отделно като приложения са представени още 3 фигури и 6 таблици. Цитирани са 163 литературни източника, 29 (около 18%) от които са публикувани през последните 5 години. Дисертацията съдържа следните раздели: Въведение – 2 стр., Литературен обзор – 33 стр., Изводи от обзора – 1 стр., Цел и задачи – 1 стр.,

Експериментална част – 7 стр., Резултати и обсъждане – 56 стр., последвани от Изводи, Приноси, Литература и Приложения.

Резултати от дисертацията на Виктория Трифонова са публикувани в четири, излезли от печат научни публикации и една, изпратена за печат по време на предаване на дисертацията и междувременно приета и също така излязла от печат публикация. Три от публикациите са в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация – Web of Science и Scopus (две от тях са с импакт фактор – според метриците на JCR[®] и на Google Scholar). Другите две научни публикации са в нереперирани списания с научно рецензиране. В три от публикациите Виктория Трифонова е първи автор. Това, наред с представената от докторантката Декларация за оригиналност, показва значителния ѝ принос при изработването и написването на публикациите, свързани с дисертационния труд. Освен чрез публикациите резултати от научните изследвания, свързани с настоящата дисертация, са представени на четири конференции с международно участие.

Представеният автореферат е в обем от 46 страници и съдържанието му съответства на резултатите, описани в дисертационния труд.

Литературният обзор започва с преглед на полимер-металните комплекси – техните предимства пред комплексите с нискомолекулни вещества и интересът, който предизвикват в различни научни области. Разгледани са най-често използваните подходи за получаването на полимер-метални комплекси както и основните видове функционални групи (лиганди), които трябва да притежава съответния полимер за да комплексобразува с метални йони. Посочени са и други специфични изисквания към полимерните носители. Направен е преглед на взаимодействията (донорно-акцепторни, ковалентни, йонни или π -свързвания), възникващи между макролиганда и йони на преходни метали в зависимост от типа на функционалните групи в полимера. Отделено е внимание и на различните методи, които се прилагат за количествено и качествено охарактеризиране на полимер-металните комплекси. По-нататък са разгледани описаните в научната литература механизми на каталитичното окисление на алкени с органични хидропероксида, катализирани от комплекси на преходни метали, а в края на обзора е обърнато и по-специално внимание на приложението на полимер-металните комплекси като катализатори. Описани са дендримерите като сравнително нов клас полимери, отличаващи се с уникалната си и строго дефинирана архитектура, силно функционализираната си повърхност, откриваща възможности да бъдат използвани като лиганди за комплексобразуване с метални йони. Много коректно и стегнато са описани съставните елементи на дендримерната структура, различията с останалите синтетични полимери, както и двата подхода за получаването на дендримери – дивергентен и конвергентен. Направен е преглед на използваните различни поколения от дендримери, функционализирани с подходящи периферни

групи за комплексообразуване с йони на преходни метали. Съвсем логично в обзора е разгледано и формирането на комплекси на аминокиселини и пептиди (като градивни елементи на белтъчните молекули) с йони на преходни метали поради наличието в тях на подходящи функционални групи и важните им функции в живите организми.

Направените от литературния обзор изводи спомагат за формулирането на *целта на дисертационния труд*, а именно: *да се изследват посредством експериментални и теоретични (квантово-химични) методи комплекси на високомолекулни съединения с йони на преходни метали, които представляват интерес за приложението им като катализатори за окислението на алкени с органични хидропероксиди*. За успешното ѝ реализиране са поставени четири, добре дефинирани задачи.

Експерименталната част съдържа описание на използваните реагенти, разтворители, процедурите за пречистването им, както и търговските полимерни продукти, аминокиселини, ди- и трипептиди. Дадена е информация и за използваните методи за охарактеризиране на металните комплекси и за оценка на каталитичната им активност. Описани са процедурите за получаване на комплексите както и синтетичните процедури, свързани с модифициране на дендримери. Подробно са обяснени и квантово-химичните методи, приложени при теоретичните изследвания.

В раздела *Резултати и обсъждане* са представени както експериментални изследвания на структурата и каталитичната активност на метални комплекси с разнообразни (макро)лиганди, а също така е търсена корелация и потвърждение на резултатите чрез прилагане на теоретични (квантово-химични) методи. Така например, предходни експериментални резултати, получени за Mo(VI) комплекси с полипропилениминни дендримери от второ (D8, с 8 аминокрупи по повърхността) и от четвърто поколение (D32, с 32 аминокрупи по повърхността), предполагат петвалентно координиране на металния център, което е рядкост при азот-донорни лиганди. Поради тази причина докторантката е потърсила допълнително потвърждение на експерименталните данни чрез прилагане на квантово-химични изчисления. Извършено е моделиране и оптимизиране на вероятните структури при координирането на MoO₂²⁺-йон с най-малкия тридентатен фрагмент от дендримера. Подбран е най-подходящия теоретичен модел, чрез който е потвърдено осъществяването на пет-координирани центрове на металния комплекс с тридентатния лиганд. Приложен е същия подход за оптимизиране структурата на комплекса на Mo(VI) с по-горе споменатия дендример от второ поколение, потвърждавайки предложената от експерименталните резултати структура на пет-координиран комплекс. По-нататък са получени модифицирани с полиоксиетиленови вериги дендримери D8 и D32. За целта, предварително модифициран с крайна карбоксилна група метоксиполиоксиетилен (Mm = 2000 и 5000 г/мол) е използван за взаимодействие с първичните аминокрупи на дендримерите по

карбодиимидния метод. Формирани и изследвани са молибденови комплекси с двата типа модифицирани дендримери като въз основа на експериментални и литературни данни са предложени най-вероятните начини на координиране на металните йони с полиамидни лиганди. Комплексите са изследвани и като катализатори в реакцията на окисление на циклохексен с хидропероксид. Установено е, че селективността на модифицираните дендример-метални комплекси намалява с увеличаване на молекулната маса на полимерния носител като цяло и с увеличаване на дължината на полиетерните вериги при едно и също поколение дендримери. Това е обяснено с по-трудния достъп на молекулите на окислителя до каталитичните центрове.

Докторантката разширява своите експериментални и теоретични изследвания върху структурата и каталитичната активност на метални комплекси на аминокиселини, ди- и трипептиди. Така например, прилагайки квантово-химични методи е изследвана молекулната структура и координационната способност на дипептида глицилглицин като лиганд. След това е предвидена молекулната структура и електронните свойства на диоксомолибденовия(VI) му комплекс. Проведено е и квантово-химично изчисление на спектралните свойства в ИЧ-областта на лиганда и на комплекса като резултатите са в добра корелация с експериментално получените данни от инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация. Въз основа на получената информация е предложена структура на бидентатния комплекс. По-нататък е изследвана и каталитичната активност на комплексите на глицилглицин с MoO_2^{2+} и с йоните VO^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} и Co^{2+} като най-висока селективност при окисление е установена за молибденилния и ванадилния комплекси на глицилглицина.

Прилагайки полуемпиричен квантово-химичен метод е извършено теоретично изследване на структурата на комплекси на аминокиселините DL-лизин, L-метионин и фенилаланин, както и на трипептида глутатион с метални йони. Получените и охарактеризирани метални комплекси са изследвани като катализатори на окислението на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид като отново е установена най-висока селективност при окисление за молибденилните комплекси.

Направените въз основа на теоретичните и експериментални изследвания на (макро)лиганди и техните комплекси с метални йони *изводи* коректно отразяват получените резултати и са в съответствие с поставените в дисертационния труд *цел и задачи*.

Представени са пет научно-приложни приноси, от които бих отличил:

- *получаването и спектралното охарактеризиране на нови, молибденилни и ванадилни комплекси с модифицирани с полиетерни вериги полипропилениминови дендримери, от второ и четвърто поколение;*

- използването на квантово-химични методи за детайлното описание на електронната и пространствена структура на комплексите и предложената дискусия за корелацията между експерименталните данни за структурата на новите комплекси и тяхната каталитична активност.

По отношение на дисертационния труд имам следните въпроси, забележки и препоръки:

1. Правени ли са опити за количествено определяне на степента на модифициране на дендримерите с полиоксиетиленови вериги?
2. В експерименталната част липсват данни (от ^1H ЯМР-спектроскопия или аналитичен метод като титруване на крайни групи), доказващи пълното превръщане на крайните хидроксилни групи на метоксиполиоксиетилена в карбоксилни.
3. Би било по-добре да се използва терминът „основна“ вместо „главна“ верига (стр. 16); написано е „хлорометан“ вместо „дихлорметан“ (стр. 44); използват се „янтърен анхидрид“, „сукцинатен анхидрид“ и „сукционатен анхидрид“ за едно и също съединение.

Заклучение

Дисертационният труд отговаря напълно на изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България, Правилника за прилагането му и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и академични длъжности в Университет „Проф. д-р Ас. Златаров“ – Бургас. Обемът на проведените научните изследвания, компетентното обсъждане на получените резултати и оригиналността на приносите ми дават основание да дам положителна оценка на дисертационния труд и да предложа на Уважаемото Научно жури да присъди на Виктория Трифонова Трифонова образователната и научна степен „доктор“.

06.02.2020 г.,

София

Рецензент:

Подпис заличен
Чл.2 от ЗЗЛД

/ проф. д-р Ивайло Вл. Димитров/