



РЕЦЕНЗИЯ

От проф. д-р Стойко Петров Петров

на дисертационен труд на

Виктория Трифонова Трифонова

На тема: **ПОЛУЧАВАНЕ, ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ
НА ПОЛИМЕРМЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ**

за получаване на образователна и научна степен „доктор“

по научна специалност 01.05.06. „Химия на високомолекулните
съединения“

Рецензията е изготвена въз основа на Заповед УД-304/28.11.2019 г. на Ректора на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ гр. Бургас и Протокол № УД 320/ 17.12.2019 год. от заседанието на Научното жури.

1. КРАТКИ БИОГРАФИЧНИ ДАННИ

Виктория Трифонова е завършила ОКС „Магистър“ по специалност „Химия и учител по химия“ през 2001 г. в Бургаския Университет. Асистент е в катедра „Неорганична и аналитична химия“ на Университет „Проф. д-р Ас. Златаров“ – Бургас от 2007 до момента. Зачислена е в ОНС „Доктор“ на 22.11.2018г. по специалност 01.05.06. „Химия на високомолекулните съединения“, за която Университета има акредитация. Извън учебния процес взема участие в три научни проекта в периода 2015/2018 год. Участва в разработването на учебно електронно помагало по „Аналитична химия“ през 2014 год. Представила е дванадесет публикации, които не са свързани с докторантурата, участвала е в много семинари и курсове свързани с преподавателската и дейност.

2. АКТУАЛНОСТ НА РАЗРАБОТЕНИЯ НАУЧЕН ТРУД

Полимерните материали със своето разнообразие, специфичност и функционалност са обект на множество изследвания, които охарактеризират не само тяхната структура но и химизма на процесите свързани с тяхната модификация и приложение. Ето защо поставената цел и задачи за получаването на полимерни комплекси е едно специфично направление в полимерната химия относно полимерната матрица.

Условията за получаване на полимерметалните комплекси се определят от вида и функционалността на полимерните вериги, условията осигуряващи стабилността на комплексите и тяхната реактивоспособност. Провеждането на подобни изследвания с използването на дендридни полимерни структури води до получаването на нови материали със силно развита и подредена повърхност, благоприятстваща процесите на комплексообразуване при понижено влияние на стеричните фактори. Проведените изследвания се осъществяват на микро ниво, което също определя специфичността на изследванията. Получените резултати и приложението на комплексите показват актуалността на проблема.

3. ОПИСАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД.

Дисертационният труд е оформен съгласно изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на ОНС „доктор“ на Университет „Проф. д-р Ас. Златаров“. Отразен е на 136 страници, в класическата структура на дисертационен труд. Автореферата напълно отразява направените изследвания, получените резултати и анализи.

Литературния обзор обхваща 163 литературни източника, като 82 от тях са след 2000 год. Той добре охарактеризира известните резултати за получаване на полимерни комплекси, като се стреми да отрази специфичните особености на дендридната полимерна структура и очакваните различия при получаването на тези комплекси. В същото време обзора дефинира границите и насоките на предстоящите изследвания. Той би спечелил много ако беше обърнато специално внимание на условията за получаване на полимерни комплекси като: рН на средата, молекулната маса на полимера, съотношението на функционалните групи на дендридите и йони на преходните метали.

Изводите, целите и задачите са оформени правилно. По добре би било ако тяхното изложение следва последователността: получаване, охарактеризиране и приложение. Така по-правилно и по-коректно можеше да се отговори на заглавието на докторантурата и последователността на изследванията.

Експерименталната част охарактеризира точно условията за получаване и модифициране на комплексите, методите за тяхното изследване, методологията и начина за провеждане на теоретичните изчисления, съпоставянето на резултатите и използването на комплексите в

технологичните процеси. Впечатляваща е комбинацията от физикохимични съвременни експериментални методи на изследване и теоретични методи на изследване.

4. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Дендрамерите са нов тип полимерни матрици, характеризиращи се с висока степен на подреденост, която им предава специфични свойства. Всеки един процес на физикохимично въздействие върху тях се определя от свойствата на дендримера и металния катион при комплексообразуването. Проведените изследвания потвърждават реда на комплексообразуващата способност на металните катиони и дават съществен принос в изследване на свойствата на дендримера. За това спомага интересния подход в изследването, при който успоредно се провеждат експериментални изследвания и квантово-химични изчисления. Последните се базират на основата на един елементарен фрагмент от дендримера и се потвърждават от свойствата на получените комплекси. Интерес представлява изследването за получаване на комплекси на основата на глутатион, глицилглицин и няколко аминокиселини. То дава възможност да се работи на границата на нискомолекулни и високомолекулни компоненти, при което се доказва плавния преход на комплексообразуващата способност на веществата в тази област. При охарактеризиране на получените комплекси са използването съвременни инструментални методи на охарактеризиране. В резултат на това е доказано:

- Координационни структури при комплексите

Проведено е моделиране и оптимизиране на всички вероятни структури. Първоначално е изследвана структурата на пет-координационните комплекси на молибдена. В литературата отсъстват данни за тези комплекси. С помощта на предложения теоретичен подход е доказано съществуването на пет координирани центрове. Използва е една корелация между теоритични, кристалографски и спектрални изследвания, които описват както пет координационната структура но и вероятността за съществуването на шест координационна структура включваща в системата и характеристиката на средата.

Доказани са различията в комплексообразуващите свойства на дендридите Д-8 и Д-32. При взаимодействието между монометоксиполиетиленгликол и янтарен анхидрид, се отваря пръстена на последния, при което се получава карбоксилна група

притежаваща добри комплексообразувачи свойства. Тук процеса на изследванията обхващат и промените, които настъпват с нарастване на молекулната маса на гликола. Естествено по дългите молекули влияят върху процеса на комплексообразуване, а координацията на молибдена може да се осъществи преимуществено с аминогрупите или координирано съвместно с карбоксилните групи. Тази координация на комплексите повишава неговата псевдо-кристалност и термическа устойчивост.

Доказана е структурата на глицилглициновия комплекс, чрез използването на съвременни изчислителни методи базирани на основата на предполагаемата геометрия, електронните свойства и вибрационните спектри на получените комплекси. И при тези съединения структурата на получения комплекс е ориентирана едновременно спрямо аминната и карбоксилната група. Това показва сходния механизъм на процесите на комплексообразуване както при нискомолекулни, така и при високомолекулни матрици. Различията са само стерични и се дължат на специфичните свойства на по-високомолекулните вериги.

Оптимизирана е структурата на серия от комплекси на йоните на преходните метали спрямо три различни по химическа структура и функционалност аминокиселини. При използването на DL-лизин и L-метеонин е доказана по-високата ефективност на молибденовите и ванадилни комплекси. Изследванията показват, че тези комплекси имат аксиална симетрия.

Подобни са резултатите и при изследване на системата преходни метали и глутатион. Тук са оптимизирани системите с молибден, кобалт, мед и желязо. Последните два комплекса имат активно участие в биологичните окислителни процеси. Познаването на структурите на комплексите и механизма на тяхното действие може да спомогне при използването им като биологични носители или лекарствени субстанции.

- Доказана е термична стабилност на комплексите.

Доказани са различията в ефективността на молибденовите и ванадиевите катализатори. Доказана е стабилността на катализаторите, чрез ИЧ изследване на катализатор преди и след каталитичен процес на базата на стабилността на връзките $Mo=O$ и $Mo-N$, което дава възможност да се приеме епоксидирането като най-възможния механизъм на процеса. При глициновите комплекси с преходните метали протича двустепенен процес

на разлагане, а при молибденовите комплекси последния остава стабилен до 330 °С.

- Приложение на комплексите

Едни от основните приноси на проведените изследваният е реалното използване на получените каталитични комплекси в технологичните процеси. При прилагането на дендримерни комплекси в процесите на окисление на циклохексен с трет-бутилхидропероксид са доказани различията в ефективността на катализаторите на основата на Д8 и Д32 дендриди. Доказана е зависимостта от молекулната маса на ПЕГ върху каталитичните свойства на катализаторите.

При използване на комплексите на MoO_2^{2+} , VO^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} с глицилглицин е доказана по-високата активност на молибделния и ванадилния комплекси, при което добива на страничните им продукти не надвишава 2 %. Тук ефективността на комплексите зависи от механизма на протичащите процеси.

При използване комплексите на аминокиселини с молибден и ванадий по-ефективни се оказват молибденовите комплекси. Тези резултати са получени и от други автори, които съобщават, че метали с нисък окислителен потенциал и висока Люисова киселинност са ефективни катализатори за окисление на алкени.

В заключение може да приеме, че осъществен голям обем от изследвания на процесите на комплексообразуване на различни по свойства полимерни и нискомолекулни продукти, като изборът на тези материали е осъществен целево. Използвани са съвременни теоретични и експериментални методи, при обработката на които добро впечатление прави лаконичността и прицизността на анализа.

5. ИЗВОДИ И ПРИНОСИ

Изводите и приносите съвсем точно охарактеризират резултатите от проведените изследвания. Те са конкретни и отразяват всички етапи на изследването. Съществува и възможност да бъдат формулирани и няколко съществени приноса свързани с координационните предимства на дендридните комплекси, приложените модели и приетите координационни структури на комплексите или активността на комплексите по отношение на молекулната маса на матрицата. Всички тези приноси определят дисертабилността на изследванията и възможността за нови конкретни разработки в това научно направление.

6. ПУБЛИКАЦИИ ВЪВ ВРЪЗКА С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

В представените пет публикации авторът е първи в три от тях и втори в останалите. Те са публикувани в актуални научни списания, което показва интереса към подобни изследвания. Участието в четири научни конференции повишава публичността, както на научното направление така и на получените резултати. Публикациите покриват нормативните изисквания на Правилника на Университет „Проф. д-р Ас. Златаров“ –гр. Бургас за научните степени и длъжности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд на Виктория Трифонова Трифонова, върху *Получаването, охарактеризирането и приложение на полимерметални комплекси* е едно актуално и дисертабилно изследване. Докторантката е придобила, както изследователски, така и практически умения при осъществяването на различни по характер теоретични, експериментални и аналитични методи при изследване на различни комплекси и тяхното използване в технологиите.

Въз основа на гореизложеното считам, че дисертационния труд на Виктория Трифонова Трифонова напълно отговаря на ЗРАСРБ и на Правилника за неговото прилагане и е в съответствие с нормативните изисквания на Университет „Проф. д-р Ас. Златаров“ –гр. Бургас.

Ето защо давам положителна оценка на дисертационния труд и подкрепям присъждането на образователната и научна степен „доктор“ на Виктория Трифонова Трифонова по научна специалност: 01.05.06. *Химия на високомолекулните съединения.*

28.01.2020 г.

Рецензент:

Подпис заличен
Чл.2 от ЗЗЛД

/проф. д-р Стойко Петров/