

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Илияна Тимчева относно конкурс за заемане на академичната длъжност “доцент” по научната специалност 5.10. Химични технологии (Технология на финия органичен и биохимичен синтез), обявен от Химикотехнологичния и Металургичен Университет - София в ДВ брой 70 от 22.08.2014 г.

Единствен кандидат в конкурса е гл.ас. д-р инж. Николай Илиев Георгиев. Той завършва висшето си образование със степен “магистър” по специалността фин органичен синтез в Химикотехнологичния и Металургичен Университет – София (ХТМУ) през 2004 г. В периода 2005 - 2008 г. е редовен докторант към катедра “Органичен синтез и горива” на ХТМУ. През 2010 г. защитава дисертация за получаване на образователната и научна степен „доктор” на тема – “Дизайн и синтез на 1,8-нафталиמידни дендритни антени. Резонансно-енергиен трансфер и хемосензорни свойства“ под ръководството на проф. дн инж. Владимир Божинов. От 2010г. досега д-р инж. Николай Георгиев заема длъжността главен асистент в катедра “Органичен синтез и горива” на ХТМУ.

От постъпването си на работа в ХТМУ през 2010 г. д-р Георгиев участва много активно в учебния процес на Университета. Бил е ръководител на 20 дипломанти и на шестима студенти, изработили курсови работи. Има голям принос при консултирането на четирима докторанти. Разработил е помагало за студентите по „Органични продукти във висшите технологии”, базирано на лекционния курс по тази тема, което е приложено към документите за конкурса. Д-р Георгиев започва да чете лекции на студенти от образователно-квалификационната степен (ОКС) бакалавър задочно обучение по „Цветни и флуоресцентни органични продукти” още през учебната 2010/2011 г. През същата учебна година той чете лекционни курсове по „Синтетични органични продукти и добавки” на студенти от ОКС бакалавър редовно и задочно обучение, както и по „Органични продукти във висшите технологии” на студенти от ОКС магистър редовно обучение. През учебните 2011/2012, 2012/2013 и 2013/2014 година д-р Георгиев продължава да чете лекции по „Синтетични органични продукти и добавки” на студенти от ОКС бакалавър редовно и задочно обучение и по „Органични продукти във висшите технологии” на студенти от ОКС магистър редовно и задочно обучение. Средногодишното натоварване на кандидата е 542 учебни часа.

Гл. ас. Николай Георгиев е бил участник в два национални научни проекта с международно участие и в десет вътрешноуниверситетски проекта. За периода 2011 – 2014 г. той е изготвил 30 рецензии на публикации в международни списания – пет в *Dyes and Pigments*, двадесет и две в *Analytica Chimica Acta* и по една в *Sensors and Actuators B: Chemical, Measurement* и *New Journal of Chemistry*.

Д-р Георгиев е съавтор на общо 28 научни статии, като 3 от тях (№ 2, 3 и 4 от приложения за конкурса списък) са включени в дисертационния му труд. Една от статиите е в списание без импакт фактор и една е включена в пълен текст в сборник с редактор на международно научно мероприятие. Двадесет и шест статии са публикувани в реномирани международни списания с импакт фактор като *Dyes and Pigments*, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, *Journal of Fluorescence*, *Sensors and Actuators*, *Spectrochimica Acta*, *Bioorganic and Medicinal Chemistry* и др. Сумарният импакт фактор е 71.950. Всички представени трудове съответстват напълно на тематиката на конкурса. Общият брой на забелязаните цитати в специализираната научна литература за краткия период от време след публикуването на статиите е впечатляващ – те са 266. Две от статиите в *Dyes and Pigments* са обявени официално за най-цитирани публикации в списанието за 2011 и 2012 година, което заедно с големия брой цитати е доказателство за високото научно ниво и актуалността на изследванията на д-р Георгиев.

Резултатите от изследванията са включени в общо четири устни и 37 постерни доклада на научни мероприятия, като устните доклади са представени от д-р Георгиев. Преобладаващата част от постерните доклади са на вътрешноуниверситетски и международни научни форуми, организирани от ХТМУ, осем - на международни форуми в България и осем – на международни форуми в чужбина. Не са приложени никакви материали от тези научни мероприятия, като например резюмета или програми.

Най-голямото признание за високото ниво на научните изследвания на д-р Георгиев е фактът, че през 2013 година му е присъдена Голямата награда на МОМН “ПИТАГОР” за съществен принос в науката за периода 2010-2012 г. в категорията Голяма награда за млад учен.

Представената справка за научните и научно-приложните приноси на кандидата отразява изчерпателно резултатите от дейността му, която представлява рядко срещана комбинация от провеждане от страна на д-р Георгиев на изследвания едновременно в областта на органичния синтез и на молекулната фотофизика.

Изследванията на д-р Николай Георгиев включват дизайн и синтез на функционални органични флуорофори производни на 1,8-нафталимида, 9-фенилксантена и перилена, като преобладаващата част от получените съединения са нови, неописани в литературата. С помощта на UV-Vis абсорбционна и флуоресцентна спектроскопия са определени техните основни фотофизични характеристики и е проследена възможността за приложението им за превръщане на слънчевата енергия в друг вид енергия, в качеството на молекулни сензори и молекулни логически устройства, както и за бърза диагностика в аналитичната химия, биологията и медицината.

Д-р Георгиев е групирал научните си приноси в четири основни направления, както следва:

1. Синтез и изследване на нови светлоулавящи антени

Характерно за светлоулавящите антени е, че съдържат голям брой хромофорни единици, които притежават свойството да абсорбират светлина и да я пренасят до луминесцентен център, като в резултат от това се наблюдава единствено флуоресценцията на ядрото. Тези антенни системи биха могли да намерят приложение във възобновяемите енергийни източници за превръщане на слънчевата енергия в друг вид енергия, за усилване на сигнала в лазерната техника, както и като контрастни агенти в медицината.

За пръв път са синтезирани и са изследвани с UV-Vis абсорбционна и флуоресцентна спектроскопия ПАМАМ (полиамидоамин) светлоулавящи дендрони, включващи донорно - акцепторна каскадна система от флуорофори – производни на 1,8-нафталимида [публ. 3,4,7,10,12]. Получените експериментални резултати показват, че едновременното включване в дендроните на 4-алилокси- и 4-амино-1,8-нафталимидни фрагменти води до високо ефективен енергиен трансфер между тях, като неговата ефективност зависи в голяма степен от възможността за сгъване на периферните единици към ядрото [публ. 12]. Установено е, че във всички новосинтезирани антени се наблюдава ФЕТ (фотоиндуциран електронен трансфер), чиято посока зависи от тяхната структура. В ПАМАМ антените, съдържащи разклонено C-4 позиция 4-амино-1,8-нафталимидно в ядро, ФЕТ процесът протича от ПАМАМ скелета към централния флуорофор [12], докато в тези, съдържащи разклонено в N-позиция 4-амино-1,8-нафталимидно ядро посоката е от ПАМАМ скелета към периферните флуорофори [4]. Тази разлика в посоката е обяснена с поляризацията на молекулите на нафталимидите във възбудено състояние, която оказва съществено

влияние върху възможността за протичане на ФЕТ и определя неговата посока [22]. Синтезирани са и ПАМАМ антени, съдържащи родаминово ядро и 4-амино-1,8-нафталимидна периферия [18,21]. Показано е, че поради слабото припокриване между емисията на донорните единици и абсорбцията на акцептора, те могат да пренасят ефективно енергия само в дендрони от първо поколение [18].

2. Синтез и изследване на нови флуоресцентни молекулни сензори

Тази част от изследванията на д-р Георгиев е посветена на разработването на нови флуоресцентни молекулни сензори, способни да регистрират бързо и точно изключително ниски концентрации от силно токсични или патогенни обекти в живите организми и в околната среда, което е от особена важност както за екологията, така и за подобряване на здравеопазването и качеството на живот. Синтезирани са и са изследвани електронните спектри на 1,8-нафталимидни ФЕТ сензорни системи [публ. 1,2,4-9,11-18,22]. Установено е, че всички те са индикатори за откриване на протони с много висока чувствителност, а някои от тях са потенциални сензори за Cu^{2+} [публ. 5,9,13,15], Zn^{2+} [публ. 8], Fe^{3+} [публ. 13,15,17], Bi^{3+} [публ. 16] и CN^- [публ. 23].

2.1. Синтез и изследване на нови мултихромофорни сензорни молекули

За да се установи дали дадено съединение е подходящо за приложение като флуоресцентен сензор е необходима голяма точност при измерванията на промяната на неговия флуоресцентен интензитет в присъствие и в отсъствие на анализа. Флуоресцентният интензитет, обаче, зависи в голяма степен от природата на средата и от концентрацията и тази зависимост може да доведе до получаването на некоректни резултати. С цел преодоляване на този проблем, се използват мултихромофорни системи, при които се определя съотношението на флуоресцентния интензитет при две различни дължини на вълната.

Синтезирани са нови бихромофорни молекулни сензорни системи, от линеен [публ. 6,14,20] и дендритен тип [публ. 4,7,12,18,21,24,25,28]. Техните фотофизичните отнасяния при различно рН са изследвани с помощта на UV-Vis абсорбционна и флуоресцентна спектроскопия. Доказано е, че благодарение на възможността за измерване на флуоресцентния интензитет при две различни дължини на вълната, тези системи могат да намерят приложение в качеството на флуоресцентни индикатори за селективно определяне на рН на средата [публ. 21,24,25,28].

2.2. Синтез и изследване на нови водоразтворими сензорни молекули

За да могат органичните флуорофори да намерят приложение като сензори в биомедицината е необходимо те да бъдат модифицирани така, че да бъдат получени

системи, разтворими във вода. За тази цел е синтезирана и изследвана нова дихидроимидазо - нафталимидна рН сензорна система с висока водоразтворимост, в която протичат едновременно процеси на вътрешномолекулен пренос на заряд и фотоиндуциран електронен трансфер [публ. 19] Чрез анализ на електронните спектри на системата във вода с различно рН е установено, че с нейна помощ може селективно да се определя рН на средата в 100% водни разтвори, което я прави подходяща за приложение в качеството на индикатор при диагностициране в биологията и медицината. На базата на тази система е илюстрирана за пръв път възможността за създаването на молекулен рН метър, основаващ се на съчетаването на двата процеса - вътрешномолекулен пренос на заряд и фотоиндуциран електронен трансфер. Синтезирани са още две нови сензорни молекули с аналогична структура [публ. 26] и е показано, че те също дават възможност за селективно определяне на рН в 100% водни разтвори.

Приложен е сравнително нов подход за включването на хидрофобни органични молекули в полимерни водоразтворими мицели, в резултат на което е получена водоразтворима бихромофорна сензорна система, включваща 1,8-нафталимиден флуорофор в качеството на донор и родаминов акцептор [публ. 20]. Установено е, че получените флуоресцентни мицели имат отлични рН сензорни свойства, добро клетъчно проникване и ниска цитотоксичност, което би позволило тяхното приложение в биомедицината.

3. Синтез и изследване на нови флуоресцентни молекули с повишена фотостабилност

Възможността за практическо приложение на органичните флуорофори зависи в голяма степен от фотостабилността им, която се постига основно чрез вкарване в тяхната структура на фотостабилизатори. Най-широко използваните за тази цел фотостабилизатори са производните на 2,2,6,6-тетраметил-пиперидина, 2-хидроксибензофенона и 2-хидроксифенилбензотриазола.

Една част от публикациите на д-р Георгиев по това направление са посветени на синтеза и спектралните изследвания на нови сензорни материали с повишена фотостабилност, а именно 1,8-нафталимидни флуоресцентни сензори [публ. 1,5,8,9,15,22], съдържащи 2,2,6,6-тетраметил-пиперидинови, 2-хидроксифенил-бензотриазолови и 2-хидроксифенил-1,3,5-триазинови стабилизаторни фрагменти. Доказано е, че едновременното присъствие в сензорните молекули на 2,2,6,6-тетраметил-пиперидинови антиоксидантни и на фрагменти, абсорбиращи UV светлина

води до значително подобряване на тяхната фотостабилност [публ. 8,9,22]. Резултатите от изследванията показват, че вкарването на тетраметилпиперидинови фрагменти в положение С-4 на 1,8-нафталимидното ядро води до фотостабилизация на флуоресцентната молекула и ѝ придава сензорни свойства. За пръв път е установено, че въвеждането на 2,2,6,6-тетраметил-пиперидинови фрагменти при азотния атом на нафталимидното ядро в молекулата на синьо-флуоресциращи нафталимиди, води едновременно до повишаване на фотостабилността, селективността и чувствителността на сензора [публ. 15]. Този експериментален резултат е обяснен с протичането на слаб допълнителен ФЕТ процес от 2,2,6,6-тетраметил-пиперидиновия азотен атом към флуорофора, благодарение на което сензорът действа едновременно чрез два рецептора и това води до повишаване на ефективността му.

Проведените за пръв път от д-р Георгиев изследвания върху фотостабилността на дендритни светлоулавящи системи показват, че ядрото, в което се фокусира енергията е много по-нестабилно от донорната периферия [публ. 10]. За да се избегне този недостатък е конструирана нова светлоулавяща антена, заместена в ядрото с 2,2,6,6-тетраметил-пиперидинов стабилизиращ фрагмент. Тя се характеризира с много висока светлоустойчивост, което показва, че вкарването на стабилизиращи фрагменти в центъра на светлоулавящите системи играе съществена роля за тяхното потенциално практическо приложение.

4. Синтез и изследване на нови молекулни логически устройства и апарати

Разработването на нови молекули, способни да имитират процесите в устройствата на макро ниво е от особена важност за развитието на нанотехнологиите. Молекулните устройства функционират на базата на електронно и/или ядрено прегрупиране и за задействането им може да бъде използвана химическа, електрическа или светлинна енергия. Най-широко приложение при молекулните устройства, задвижвани със светлина, намира луминесценцията. Това прави от дизайна и синтеза на нови флуоресцентни съединения важна предпоставка за развитието на нанотехнологиите.

Д-р Георгиев започва за пръв път в България провеждането на систематични изследвания върху възможността за използването на молекулните сензори в качеството на молекулни логически апарати с потенциално приложение като интелигентни материали при кодиране на обекти, за доставка и активация на лекарства и за бърза диагностика. В част от неговите публикации е описано осъществяването на някои основни логически функции на молекулно ниво, а именно: INH – логическо

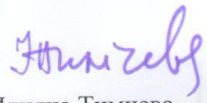
„инхибиране” [публ. 16,17,19] OR - логическо „или” [публ. 16,19], XOR – изключващо „или” [публ. 16,19], AND - логическо „и” [публ. 16,19], NAND – негативно „и” [публ. 16,19] и др. За пръв път е илюстрирана възможността за употребата на 4-арилокси-1,8-нафталимидните ФЕТ системи при бърз анализ на концентрирани киселини чрез логическата функция INH [публ. 17]. Също за пръв път е установено, че молекулните рН сензори от типа “off-on-off” могат да функционират като цифрови магнитудни молекулни устройства за сравняване [публ. 16,19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От всичко казано дотук става ясно, че гл. ас. д-р инж. Николай Георгиев има много успешна научна дейност. Той участва активно и в учебния процес в ХТМУ. Изследванията му имат ясна насоченост към търсене на практическо приложение на получените резултати, което ги прави особено актуални и перспективни. Неговите значителни научни приноси вече са получили признание, което се потвърждава както от факта, че той е носител на Голямата награда на МОМН „Питагор” за млади учени, така и от широкото отражение, което публикациите му са намерили в специализираната литература. Представените от кандидата материали за конкурса отговарят напълно на действащия ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение в ХТМУ. Това ми дава основание убедено да препоръчам на членовете на почитаемото Научното жури да присъдят на гл.асистент д-р инж. Николай Илиев Георгиев академичната длъжност “доцент” по професионално направление 5.10. Химични технологии (Технология на финия органичен и биохимичен синтез).

20.11. 2014 г.

Рецензент:


Илияна Тимчева