

## СТАНОВИЩЕ

от проф. дхн Людмил Антонов

Институт по електроника при БАН

1784 София, бул. „Цариградско шосе“ 72

**По повод:** дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ в област на висше образование „Природни науки, математика и информатика“, професионално направление 4.2. „Химически науки“, Научна специалност „Органична химия“, представен от **Силвия Христова Христова** (съгласно заповед № РД-09-152/19.06.2020г. на Директора на ИОХЦФ-БАН).

Тема на дисертационния труд:

**„Тавтомерията като елементарен механизъм за пренос на сигнал в молекулните устройства“**

с научен ръководител: проф. дхн Людмил Антонов

Дисертационния труд на Силвия Христова разглежда възможността за използване на контролирания пренос на протон като елементарен процес в молекулните машини. Концепцията се базира върху използването на единични молекули като “хардуерни” елементи (жици, логически елементи, кондензатори, превключватели и др.), които могат да бъдат асемблирани в работещи устройства. По-конкретно, в дисертацията се разработва идеята за тавтомерни превключватели. Разработването на такива системи е предизвикателство, тъй като те трябва да отговарят на множество практически изисквания, най-важното от които е осъществяване на бързо и чисто вътрешно превръщане между структурно различни форми.

За тази цел в дисертационния труд са разгледани две системи, в които посредством структурни модификации, е постигнат контролиран пренос на протон, а именно: производни на азобагрилото Судан I и роторни превключватели на базата на 2-(2-(2-хидроксифенил)хидразоно)-1-фенилбутан-1,3-дион. В първият случай процесът на преминаване от едно структурно състояние (енолен тавтомер) в друго (кетон тавтомер) посредством вътрешно молекулен пренос на протон се постига чрез протониране или депротониране. Значително по-интригуващи са изследваните роторни превключватели, за

които е налице противоречива информация в литературата. На базата на критичен анализ на съществуващите резултати и на детайлни експериментални изследвания и теоретични симулации е коригирано съществуващото схващане, че превключването между E и Z изомерите се осъществява посредством вътрешно молекулен пренос на протон. Показано е, че определяща роля в този случай играе киселинно катализираната тавтомерия.

Резултатите са публикувани в реномирани международни списания (*Dyes and Pigments*, *Journal of Molecular Liquids*, *Chemistry*) и вече са цитирани.

Дисертационния труд показва ясно, че по време на обучението си Силвия Христова е овладяла отлично основните експериментални техники за изучаване на тавтомерни процеси (UV-Vis спектроскопия, ЯМР, кристалография) и е придобила солидни умения в областта на обработката на експериментални данни и квантовата химия.

### Заклучение

Дисертационният труд на **Силвия Христова Христова** съдържа достатъчни по обем научни резултати, които са с оригинален принос и отговарят на изискванията, заложи в Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на ИОХЦФ-БАН.

Поради това, убедено давам своята положителна оценка на постигнатите в дисертационния труд резултати и предлагам на научното жури да присъди образователната и научна степен „доктор“ на **Силвия Христова Христова** в област на висше образование: „Природни науки, математика и информатика“, професионално направление 4.2. „Химически науки“, Научна специалност „Органична химия“.

06.08.2020г.

проф. дхн Людмил Антонов

## STATEMENT

by Prof. Dsc Liudmil Antonov

Institute of Electronics, Bulgarian Academy of Sciences

72 Tzarigradsko chaussee blvd., Sofia 1784, Bulgaria

**In respect of:** Dissertation thesis for awarding the educational and scientific degree “Doctor” in scientific area “Natural sciences, mathematics and informatics”, professional field 4.2. "Chemical Sciences", scientific specialty "Organic Chemistry", submitted by **Silvia Hristova Hristova** (according to order No. RD-09-152/19.06.2020 of the Director of Institute of Organic Chemistry, BAS).

**Title of the thesis: "Tautomerism as an elementary mechanism for signal transfer in molecular devices"**

Supervisor: Prof. Dsc Liudmil Antonov

The thesis of Silvia Hristova considers the option for using controlled proton transfer as an elementary process in the molecular machinery. The concept is based on the use of single molecules as “hardware” (wires, logics, rectifiers, switches, etc.) which can be then assembled into working devices. The idea for tautomeric switches has central role in the overall study. The design of such systems is a real challenge, because they have to obey variety of practical requirements among which the clean interconversion between structurally different states is the most important one.

In the thesis two major systems, in which controlled tautomerism is achieved through careful structural modifications, are considered, namely: derivatives of the azodye Sudan I and rotary switches originating from 2-(2-(2-hydroxyphenyl)hydrazono)-1-phenylbutan-1,3-dione. In the first case the switching process from one (enol form) to another (keto form) through intramolecular proton transfer is achieved using acid or base as stimuli.

Substantially more interesting are the investigated rotary switches for which contradictory information is available in the scientific literature. It is proven in the thesis that the switching is achieved by acid catalyzed tautomerism and not by intramolecular proton transfer. The conclusion is based on critical analysis of the existing studies and on very detailed experimental investigations and theoretical simulations.

The results included in the thesis are published in 4 papers in high ranked international journals (Dyes and Pigments, Journal of Molecular Liquids, Chemistry) and are cited in the scientific literature.

The submitted thesis very clearly indicates that Silvia Hristova has achieved excellent practical skills in the major experimental techniques used for study of tautomeric systems (UV-Vis spectroscopy, NMR and crystallography) as well solid knowledge in chemometrics and quantum chemistry.

### **Conclusion**

The submitted thesis by **Silvia Hristova Hristova** contains new and original scientific results to meet the requirements of the Law on the Development of the Academic Staff in the Republic of Bulgaria as well as the national and local regulations for its implementation.

Therefore, I am highly convinced of my positive assessment of the results achieved in the dissertation and propose to the scientific jury to award the educational and scientific degree "Doctor" of **Silvia Hristova Hristova** in the field of higher education "Natural sciences, mathematics and informatics", professional field 4.2 "Chemical Sciences", scientific specialty "Organic Chemistry".

06.08.2020

Prof. Dsc Liudmil Antonov