

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн Васил Борисов Делчев, кат. Физикохимия, ПУ "П. Хилендарски"
на материали по защита на дисертационен труд за придобиване на
ОНС „доктор“ в Института по обща и неорганична химия – БАН

Област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика
Професионално направление: 4.2. Химически науки
Научна специалност: Теоретична химия

Докторант: ас. София Славова, ИОНХ – БАН

Тема на дисертационния труд: „Механизми на пребиотични реакции на основата на
формаид – *ab initio* моделиране“

Научен ръководител: проф. дхн Венелин Енчев

Заповед на Директора на ИОНХ за определяне състава на научното жури: **РД-09-46/26.02.2021 г.**
Решение на първото заседание на НЖ: **да изготвя рецензия.**

Докторантката е представила материалите по процедурата за защита на дисертацията за придобиване на ОНС „доктор“ на електронен носител. Те включват следните документи: 1) заповеди за зачисляване (№ РД-09-77 / 28.06.2019 г.) и отчисляване (№ РД-09-173 / 30.10.2020 г.), 2) сертификат за положени изпити по време на докторантурата; 3) автобиография, 4) дипломи за завършено висше образование – бакалавър и магистър, 5) списък с публикациите, включени в дисертацията, 6) списък с цитиранията, 7) списък с участия в конференции, 8) дисертация, 9) автореферат на български и английски език.

Биографични данни

Докторантката е родена в Руската федерация, Самарска област. През 2016 г. тя е завършила Института по химия на Санктпетербургския държавен университет, Руска федерация. Две години по-късно (2018 г.) асистент Славова завършва магистратура в същия институт. Веднага след това е назначена на позиция “изследовател” отново в този институт, катедра Обща и неорганична химия. От същата година до 2019 г. тя заема академичната длъжност „асистент“ в Института по органична химия с център по фитохимия – БАН, София; в групата по Теоретична химия на лабораторията по Структурен органичен анализ. От 2019 г. до днес София Славова е на академична длъжност „асистент“ в Института по обща и неорганична химия – БАН, София, лаборатория по Теоретична и изчислителна химия. Владее руски език (майчин), български и английски език, последните два на ниво В2. Усвоила е в дълбочина квантовохимичния софтуер GAMESS-US и GAUSSIAN и притежава солидна компютърна грамотност.

Общият брой на научните публикации на асистент София Славова е шест, всички публикувани в специализирани периодични издания с квартали Q1 и Q2. За своя кратък период като изследовател докторантката отчита завидна научна продукция със сумарен импакт фактор на списанията, в които публикува 23,12. Индексът на Хирш съгласно базата данни SCOPUS е 2. Резултатите от изследванията на София Славова са цитирани в 20 научни публикации. Докторантката отчита участия в четири национални проекта и два други, финансирани от Фонда за фундаментални изследвания на Руската федерация. Резултатите от изследванията докторантката е представила на четири международни научна форума и четиринадесет национални. Получила е три награди – от СУБ, от Лаборатория за слава FameLab и от Деветнадесета всерусийска конференция на младите учени, Нижни Новгород, Русия. Всички тези

постижения говорят за един изграден учен, който е в състояние сам да поставя научни задачи и да търси начини за тяхното решаване.

Познаване на проблема

Литературният обзор на дисертацията обхваща 23 страници, които съставляват около 20% от нея. В него са цитирани 189 литературни източника по изследваните проблеми. Голямата част от тях са публикувани след 2000 г., а около 4,8 % са от последните две години (2019 - 2020): по четири за 2019 и 2020 г. и една от 2021 г. (литература № 128). Обзорът е структуриран в три основни точки: „Хипотези за произхода на живота“, „Пребиотичен синтез на градивните елементи на биомолекули“ и „Приложение на квантовохимични изчисления за изследване на пребиотични реакции“. Направената литературна справка е описана увлекателно и би представлявала интерес също за неспециалисти в професионалното направление. Засегнати са фундаментални въпроси като как, кога и къде възниква животът на Земята, както и хипотезите за произхода му. Описани са фундаментални изследвания като тези на *Miller*, които имат отношение към биосинтеза на първите органични съединения като аминокиселини и други на първичната Земя. В отделна точка са описани основните теоретични изследвания в областта на пребиотичната химия. Те включват изясняване на механизми на реакции, които водят до получаване на органични съединения, най-често от прости газови молекули, налични в първичната хидросфера и атмосфера на Земята. Подробният обзор на литературата показва задълбочено познаване на проблема от докторантката. От обзора става ясно още, че съществуват неясноти относно някои механизми на пребиотични реакции, които да докажат или отхвърлят съществуващи хипотези. Следователно изследванията в тази област са актуални и в етап на тяхното интензивно развитие. Докторантката е намерила своето място като изследовател, като е избрала за изследване механизмите, основани на формамид като начална молекулна система. Представената дисертация е доказателство, че тя се е справила успешно. Асистент Славова е изследвала реакционните механизми на синтез на нуклеобазы и птерин от формамид.

В два абзаца на стр. 17 са обяснени в синтезиран вид логичността и обосноваването за изхождане от формамид при изследваните реакции. Видно е, че изборът на изходно съединение за изследваните механизми е отлично мотивиран и обоснован от описаните литературни източници. Формулираната от докторантката цел е в съответствие с направения литературен преглед.

Методи на изследване

Теоретичните изследвания са извършени с *ab initio* методи, които са описани в глава 2 на дисертацията. Равновесните геометрии на основните състояния на изучаваните системи са намерени с пертурбационния метод на *Møller-Plesset* във вариантите му MP2, SCS-MP2 и SMD/SCS-MP2. Използваният базисен набор е cc-pVDZ. Може да се каже, че от гледна точка на изчисленията е приложено високо теоретично ниво, чийто резултати са сравними с експериментални данни и не на последно място те са публикувани в специализирани списания с висок импакт фактор. В глава 2 докторантката е представила основните уравнения от теорията на пертурбациите. Обаче липсва информация за използвания базисен набор, а би трябвало да се даде такава в глава 2. Така не става ясно защо е предпочетен именно този базис от функции пред други. В литературата са налични голям брой изследвания, които сравняват резултати на структурни и енергетични параметри, получени с различни базисни набори и експерименталните им стойности. Подобни изследвания би трябвало да намерят място в дисертационния труд, за да мотивират избора на базисни функции от докторантката.

В отделни точки от глава 2 докторантката е описала по-важните моменти от теорията на повърхнините на потенциална енергия и модела на разтворителя, който е приложен за изследване на реакционните механизми.

Анализ на резултатите в дисертацията

Резултатите от теоретичните изследвания са описани на 62 страници в дисертацията. Те включват реакционните пътища в основно електронно състояние за образуване на птерин, пуринови и пиримидинови нуклеобазы от формамид. Предложени са също реакционни пътища за синтез на основни пребиотични прекурсори като глиоксал, глицинамид, карбамид, гуанидин и др.

Прави впечатление огромният брой на изследваните механизми. Очевидно е извършено голямо количество изследователска работа, която не се съмнявам, че е лично дело на докторантката, подпомагана от научния ѝ ръководител. Изучените механизми в дисертацията са представени на 40 достатъчно онагледени фигури. Към всеки изследван механизъм има подробно описание на това как той протича - кои атоми се прегрупират. Въпреки че в текста на дисертацията преходните състояния са коментирани общо като седлови точки от първи род, то смятам, че докторантката трябваше да посочи стойностите на имагинерните честоти на паралелните трептения на тези структури. Формите на паралелните трептения са определящи при отнасяне на едно преходно състояние към конкретен реакционен механизъм. Предполагам, че стрелките от фигурите при преходните състояния са векторите на имагинерните честоти!

В таблица 3 (стр. 92) са обобщени някои енергетични величини като топлини при 0 K, стандартни изобарни потенциали, активационни термодинамични величини и скоростни константи (изчислени по уравнението на Ейринг) на изследваните превръщания при стандартни условия. В дискусията на резултатите, за възможността за извършване на дадено превръщане се съди по енергетичната бариера и термодинамичните функции (най-вече реакционната топлина). Когато се говори за кинетика на една реакция е добре в текста да се дадат стойностите на скоростните константи, които да потвърждават количествено изложените твърдения.

Отчетено е влиянието на обкръжението с SMD модела, като е симулирана среда от формамид. Показано е, че включването на разтворител води до понижаване на енергетичните бариери с до около 55 %. В проценти е оценено понижаването на енергетичните бариери за различните видове изследвани реакции.

Дисертационният труд съдържа ценни за науката резултати, които открехват вратата за процесите, които са протичали на първичната Земя. Те са в подкрепа на някои формулирани от други автори хипотези, описани в литературния обзор.

Приноси и значимост на изследванията

Резултатите от теоретичните пресмятания са обобщени в седем извода на стр. 99. Те съответстват на описаните изследвания в глава 3 и на поставената цел.

Приносите на дисертационния труд са в областта на фундаменталните научни изследвания на механизми на пребиотични реакции. Предложена е единна схема от реакции за получаване на пуринови и пиримидинови нуклеобазы като се изхожда от формамид. За първи път е посочен механизъм за синтез на птерин. Смятам, че на стр. 100 докторантката би могла да даде по-подробна информация за приносния характер на изследванията. Могат да се посочат и други приноси, например свързани с изясняване на механизмите за получаване на основните пребиотични прекурсори и др.

Публикации, включени в дисертационния труд

В дисертационния труд са включени три научни публикации, две от тях публикувани в *International Journal of Quantum Chemistry* (2020 и 2021) и една в *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* (2021). Двете списания са с квартали Q2, а сумарният импакт фактор е 7,83. Така по показател Г от минималните национални изисквания асистент София Славова събира 60 точки, което е два пъти повече от изискуемия минимум. С представения дисертационен труд докторантката събира още 50 точки по показател А. Направената от мен справка в базата SCOPUS показва, че въпреки скорошното публикуване на статията в *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, тя има вече две цитирания и едно в *Google Scholar*. Последната база данни отчита също едно цитиране на статията в *International Journal of Quantum Chemistry* 2021.

Резултатите от изследванията са докладвани на 12 научни форума: 9 устни доклада и 3 постера. Присъдени са две награди.

Автореферат

Приложеният автореферат на български език е с обем 30 страници. Той отразява основните моменти от дисертационния труд. Включва увод, цел, резултати, изводи, приноси и списък с публикациите, цитиранията и участията в научни форуми. В него са представени само обобщаващите фигури на механизмите от дисертацията. В автореферата докторантката е посочила две цитирания на приложените публикации, които би следвало да бъдат отразени и в дисертацията! Наличен е също автореферат на английски език (30 страници).

Критични бележки и препоръки

Експериментите, които са описани в началото на глава „Резултати“ се отнасят за проби от чист формамид и коментирания механизми в дисертацията са базирани на тях. Възниква логичният въпрос, как се вписват изследваните хидролизни процеси в изцяло безводната среда на експериментите.

Хидролизният процес на протонен пренос от фиг. 3.3e (стр. 41) е определен като автокаталитичен, но според мен той не е! Освен това в изложението се твърди, че катализаторът е формимидиновата киселина, но се вижда, че тя не се регенерира сред реакционните продукти. Водната молекула е обявена също за катализатор, което не би било вярно, за един хидролизен процес. Според мен формимидиновата киселина не е катализатор и за механизма от фиг. 3.3f. Същата забележка може да се отнесе и към фиг. 3.4. По-скоро катализаторът е формамидът, а не формимидиновата киселина. Има и други механизми, при които ми е трудно да приема, че обявената за катализатор молекула е такава.

При предварителното обсъждане на проекта за дисертационен труд останах с впечатление, че докторантката прие идеята ми да нанесе IRC стойностите по оста X на фигурите с енергетичните криви! В крайния вариант на дисертацията такива липсват.

На разширения колоквиум при разкриване на процедурата за защита на дисертацията имах възможността да коментирам, че ординатната ос на фигурите с енергетичните криви трябва да бъде само H, а не ΔH. Според мен това са относителни енталпии, а не техните изменения, тъй като са отнесени към енталпията на реактанта. Както се знае означението Δ има друг смисъл в химичната термодинамика. Например топлинните ефекти на фигурите са ΔH.

Направените критични бележки не омаловажават приносите на дисертацията, която има своите достойнства и трябва да бъде оценена подобаващо. Докторантката е млад, перспективен изследовател и не се съмнявам, че тя ще продължи в бъдеще своите изследвания в областта на пребиотичната химия. Критичните бележки целят по-скоро да помогнат на тези нейни начинания. Препоръчвам ѝ в бъдещите

изследвания да включи възбудените състояния на системите, тъй като съгласно литературния обзор, голяма част от реакциите на първичната Земя протичат под действие на УВ светлина.

Не познавам лично асистент Славова, но имам отлично впечатление от нейното представяне при процедурите, в които съм участвал – зачисляване в докторантура и предварителното обсъждане на дисертационния труд. Пожелавам ѝ още по-големи творчески успехи в бъдеще!

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представените материали по настоящата процедура отговарят на изискванията на ЗРАС в РБ, неговите правилници и минималните национални изисквания в професионалното направление. Смятам, че ас. Славова е изграден учен в своята област, и въпреки краткия си изследователския стаж тя има значителни научни постижения. Предвид на това и гореизложеното, давам своята **положителна оценка** за присъждане на ОНС “доктор” на асистент София Славова в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика; професионално направление: 4.2. Химически науки; научна специалност: Теоретична химия.

10.05.2021 г.
гр. Пловдив

Рецензент: