

СТАНОВИЩЕ

от доцент д-р Мирослав Ангелов Рангелов

Институт по Органична Химия с Център по Фитохимия

относно

дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор”
по професионално направление 4.2. Химически науки (Органична химия)

Автор: *Кристина Боянова Симеонова*

Тема: *„Квантовохимично и експериментално изследване на реакционните механизми при кумарини“*

Научни ръководители: *проф. д-р Петко Петков, Софийски университет „Св. Климент Охридски“ Факултет по химия и фармация*
проф. д-р Росица Николова, Софийски университет „Св. Климент Охридски“ Факултет по химия и фармация

Становището е изготвено съгласно Заповед № РД-38-153/17.03.2025 г. на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски” и решение от заседание на Научното жури, проведено на 07.04.2025г. за присъждане на образователната и научна степен „доктор” по професионално направление 4.2. Химически науки (Органична химия).

Общо представяне на процедурата и докторанта

Представеният комплект документи и материали е в съответствие с изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за приложението му и Препоръчителните критерии за придобиване на научната и образователна степен „доктор” на Софийски университет „Св. Климент Охридски”, Факултет по химия и фармация.

Кристина Симеонова е студент във „Факултет по Химия и фармация“ на Софийски университет "Св. Климент Охридски". През 2019 г. се дипломира като ОКС бакалавър със специалност „Компютърна химия“ и продължава обучението си като ОКС магистър със специалност „Съвременни методи за синтез и анализ на органични съединения“. От 01.03.2021 е докторант в Софийски университет "Св. Климент Охридски", Факултет по химия и фармация, Катедра ОХФ, а от 01.04.2021 е асистент в Софийски университет "Св. Климент Охридски", Факултет по химия и фармация.

Актуалност на тематиката

Кумарините са срещани се в природата клас хетероциклени съединения с изразена биологична активност и приложения в различни съвременни технологии. Дихидродимерите на кумарините, изследвани в дисертационния труд, са обект на активен интерес през последните години поради биологичната им активност и възможността да се използват като различни сензори и багрила с приложение в лазерната техника. Дисертационният труд хвърля светлина върху недостатъчно изяснения механизъм на формиране на изследваните съединения.

Характеристика и оценка на дисертационния труд и приносите

Дисертационният труд на Кристина Симеонова е посветен на изследователската задача да се изучи експериментално и теоретично механизма на формиране на хомодимери на 3-ацетилкумарина и неговите производни. За постигането ѝ са формулирани четири задачи:

- 1) Посредством квантовохимични изчисления да се оцени стабилността на формиращите се в процеса на хомодимеризация интермедиати и продукти;
- 2) Да се изясни ролята на разтворителите, металните соли и металите върху реакцията на хомодимеризация;
- 3) Да се изследва експериментално и квантовохимично влиянието на електрон-донорни и електрон-акцепторни заместители в кумариновата система върху протичането на реакцията;
- 4) Въз основа на съпоставяне на експериментални и теоретични резултати върху изследваната реакция, да се определи най-вероятния механизъм на нейното протичане.

Изследователските задачи в дисертационния труд са формулирани ясно, а използваните изследователски методи позволяват постигане на поставените цели и получаване на адекватен отговор на задачите, решавани в дисертационния труд.

Литературният обзор е разделен на три части. Първата част е посветена на квантовохимичното изследване на структурата и свойствата на кумарина и неговите производни. Втората част обхваща методите за получаване на дихидродимери на кумарините, а третата част е обзор на изчислителните методи. В отделна глава е представен изчислителният протокол, използван в теоретичната част от работата.

Същинската част от дисертационния труд е разделена на две части. Първата част описва експерименталното получаване на хомодимерни продукти на кумариновите производни. Втората част дискутира механизма на реакцията, като в нея са описани и съпоставени теоретичните и експерименталните резултати. В отделна глава са описани подробно използваните експериментални протоколи.

Проведените експериментални и квантовохимични изследвания показват, че хомодимеризацията на 3-ацетилкумарин и неговите производни е силно зависима от вида на използвания метал, метална сол, разтворител и температура. Най-добри резултати са получени при използване на Zn, хлороцетен анхидрид в среда THF/Et₂O под ултразвук при 40 °C. Получените експериментални данни и теоретичният анализ сочат, че реакцията протича най-вероятно по радикалов механизъм, като формирането и стабилността на интермедиатите зависи от използвания метал. Макар че Cu води до енергетично по-стабилни радикали, експериментално той не благоприятства реакцията, което се потвърждава и от квантовохимичните изчисления.

Заместителите в кумариновата система оказват значително влияние върху реакционната способност. Електрон-донорните групи в позиция С-7 дестабилизируют радикаловите интермедиати и потискат реакцията, докато заместители в позиции С-6 и С-8 не оказват съществено влияние. Анализите на електронната структура (NBO и SOMO) допълнително потвърждават влиянието на заместителите върху реакционния център при С-4.

Направените изводи са приложими и за други заместени кумаринови производни, като 3-фосфонокумарин и етил кумарин-3-карбоксилат, което разширява значимостта на изследването.

Съпоставката на получените експериментални данни с направените квантовохимични изчисления показва много добра корелация между тях.

Макар че не познавам лично Кристина Симеонова, общото впечатление от дисертацията е, че е извършена систематична и добре планирана изследователска работа в значителен обем, а получените резултати са интерпретирани коректно. Дисертацията е написана ясно и е добре оформена.

Дисертационният труд е изложен в 207 страници, включва 52 таблици, 58 фигури и 33 схеми. Литературният обзор съответства на тематиката на дисертацията, обхваща 71 литературни източника и отразява адекватно текущото състояние на проблема.

Резултатите са публикувани в 2 научни публикации (Q1) и са представени на 6 национални и международни научни форуми. В двете публикации, отразяващи резултатите от дисертацията, дисертантката е първи автор, което показва водещата ѝ роля в проведените изследвания.

Авторефератът е изготвен съгласно изискванията и отразява адекватно основните резултати, постигнати в дисертацията.

Към дисертантката нямам въпроси и критики, но имам препоръка, която по никакъв начин не намалява стойността и качеството на представените резултати и изводи. Представянето на енергиите, получени от квантовохимичните изчисления в използвания в дисертацията графичен вид, не позволява лесното проследяване на промяната на енергиите в хода на изследваните реакционни пътища. Представянето на енергиите на отделните структури в хода на една реакция като свързана последователност ще подобри четимостта на графиките.

Заклучение

Дисертационният труд съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката и отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и правилника за приложението му и Препоръчителните критерии за придобиване на научната и образователна степен „доктор“ на Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Факултет по химия и фармация.

Дисертационният труд показва, че докторантката Кристина Боянова Симеонова притежава задълбочени теоретични знания и професионални умения като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване.

Поради гореизложеното, убедено давам своята **положителна оценка** за проведеното изследване, представено от дисертационният труд, автореферат, постигнати резултати и приноси, и **предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен ‘доктор’** на Кристина Боянова Симеонова в професионално направление 4.2. Химически науки /Органична химия/.

18.05.2025 г.

Изготвил становището:

(Доц. Д-р Мирослав Рангелов)