

С Т А Н О В И Щ Е

от

Професор дхн Иван Петков,

СУ „Св.Климент Охридски“, Факултет по химия и фармация, Катедра Органична химия и фармакогнозия

Относно: Дисертационен труд на тема “ **Флуоресцентни N-хетероциклени карбени. Синтез, спектрални свойства и фотозависимости на каталитичната активност**” за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност 4.2. Химически науки – Органична химия с автор **Румен Христов Ляпчев**, редовен докторант към СУ „Св.Климент Охридски“, Факултет по химия и фармация, Катедра Органична химия и фармакогнозия. Научен ръководител: проф. дхн Иван Колев Петков, Научен консултант доц.д-р Петър Петров.

Ас. Румен Христов Ляпчев е зачислен за редовен докторант към катедра Органична химия и фармакогнозия, със заповед № РД-20-253 от 31.01.2012г. на Ректора на СУ“Св.Климент Охридски“, считано от 01.2.2012. Отчислен е с право на защита(заповед № РД-20-290 от 03.02. 2016). Докторантът е положил изпит по специалността (докторантски минимум) с оценка отличен 6.00 съгласно индивидуалния учебен план.

На свое заседание проведено на 10.12.2018 г. Катедреният съвет на катедра „Органична химия и фармакогнозия” към ФХФ е обсъдил и предложил за разкриване на процедура по защита на дисертационния труд.

Представеният от **ас. Румен Христов Ляпчев** комплект материали и документи са в съответствие с Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св.Климент Охридски“, София.

Ас. Румен Христов Ляпчев е роден на 15.06.1987 г. в гр. Перник. Висше образование завършва през 2010 г. с образователно–квалификационна степен **Бакалавър по химия**. Придобил е и магистърска степен – **Съвременни методи за синтез и анализ на органични съединения** през 2011г. Подготвил е и защитил дипломна работа по основната специалност в Катедрата по Органична химия и фармакогнозия на ФХФ, СУ, София.

От февруари 2015г е редовен асистент в Катедрата по органична химия и фармакогнозия на ФХФ.

Предложеният дисертационният труд съдържа 181 страници, в които са включени 42 фигури, 42 схеми, 28 таблици и 177 цитирани литературни източници.

Дисертационният труд е в областта на синтетичната органичната химия и е посветен на „**Флуоресцентни N-хетероциклени карбени. Синтез, спектрални свойства и фотозависимости на каталитичната активност**“.

Дисертационният труд е разработен върху следните основни положения:

Ефективният дизайн на катализатори се определя от знанията за молекулните процеси, които протичат както в катализатора така и с негово участие. Това е главната причина за въвеждане на спектроскопски техники в изследванията на катализа. Много значими знания за същността на катализа са получени с ИЧ, Раманова и УВ-ВИС спектроскопии, но относително ниската чувствителност на тези методи затруднява по-задълбочените изследвания. Това стимулира продължаващото търсене на нови спектроскопски техники в каталитичните изследвания.

Вижда се, че основното направление в настоящата дисертация е синтезът на дефинирани, каталитично активни комплекси на паладия и други преходни метали с флуоресцентни карбени, базирани на хинолинов флуорофор, притежаващ електронодонорен заместител.

Предимства на избраната структура са директната резонансна връзка между карбеновите хетероцикли и флуорофора, конформационна неподвижност на структурата, възможност за вариране на вида, и на положението на донорната група, както и на заместителя при азотния атом. Всяка промяна на електронната плътност в карбеновия С-атом, индуцирана от степента на окисление на метала и лигандите, ще бъде пренесена във флуорофорната система и ще се отрази на нейните УВ-абсорбция и флуоресценция. Изследванията на съединения, с различни донорни и акцепторни свойства на лигандите, ще предоставят значима информация за разпределението на лигандните ефекти в цялата ароматна система. Тъй като паладият доминира в преходнометално-катализираните процеси, основно внимание е отделено на карбеновите комплекси на този метал. Задачата е да бъдат синтезирани такива и да бъдат изучени техните спектрални и каталитични свойства в реакции на образуване на въглерод-въглерод връзки.

Отличният и задълбочен литературен обзор е позволил на дисертантът ясно да формулира целта и задачите на дисертационния труд, което представлява една предварителна предпоставка за крайния успех на изследването.

Необходимо е да се подчертае, че анализът на литературните данни е направен много умело с оглед извличането на максималната и ориентирана към изследванията информация. Това повишава значително стойността на дисертационния труд.

Описаните тенденции в литературния преглед са определили основната цел на настоящата дисертация, а именно:

- 1) Синтез на хинолинови структури с донорни групи и подходящи заместители, позволяващи лесно функционализиране;
- 2) Синтез на азолиевии соли – карбенови прекурсори;
- 3) Синтез и структурно охарактеризиране на нови комплекси с флуоресцентни *N*-хетероциклени карбени, основани на хинолинов флуорофор;
- 4) Синтез на моделни представители на каталитични цикли и изследване на флуоресцентните им свойства;
- 5) Натрупване на данни за УВ абсорбцията и флуоресценцията на синтезираните комплекси, като предпоставка за оценяване на орбитални взаимодействия между лиганди, метал и флуорофор.

Очакванията на докторанта са комбиниранието на получените синтетични, структурни и спектроскопски данни да позволи оценка на ролята и свойствата на съединенията, участващи в каталитични превръщания. Придобиването и интерпретирането на тези познания се очаква да допринесе за подобряване на разбирането за катализа и ще разшири възможностите за рационален и ефективен дизайн на катализатори.

Резултатите от изследванията най-добре могат да се видят от обобщените резултати.

- Синтезирани и охарактеризирани са 73 нови съединения, от които 7 вторични хинолинилметиламини, 13 третични хинолинилметилформамиди, 13 имидазохинолиниеве соли, 33 паладиеви комплекса, 1 карбенов димер и 6 нови селенона. Разработени и оптимизирани са процедури за тяхното получаване. Освен тях са синтезирани и неголям брой познати, вече описани изходни вещества.

- Синтезираните имидазохинолиниеве соли са изследвани чрез UV/VIS спектроскопски техники. Съединенията не показват изразен солватохромен ефект. Имидазохинолиниеве соли демонстрират умерено силна флуоресценция във виолетовата/ултравиолетовата област. Абсорбционните и флуоресцентните им свойства се влияят от заместителя R1 в ароматната система. Наблюдават се разлики в спектрите на съединенията при замяната на алкиловия заместител R2 с арилов.

- Освен карбеновите прекурсори са изследвани спектроскопски и новополучените паладиеви комплекси. Техните абсорбционни спектри се различават значително от тези на карбеновите прекурсори. В спектрите на комплексите се наблюдават множество ивици, дължащи се на пренос на електронна плътност от лиганд към метал и обратно. Както при имидазолиевите соли влияние върху вида на абсорбционните спектри оказва само заместителя R1. Всички комплекси демонстрират много слабо интензивна флуоресценция. Абсорбционните спектри на комплекси с еднакъв карбенов лиганд си приличат, но емисионните се различават.

- При замяна на водородния атом в седма позиция с CH_3O -група се наблюдава промяна в донорните свойства на лиганда. Промяна се забелязва и при замяната на алкиловия заместител при азотния атом с арилов.

- Паладиевите комплекси, носещи имидазохинолинилиденов лиганд, са тествани в моделна реакция на Suzuki при различни условия. Подбрани са оптимални условия за реакцията, при които комплексите демонстрираха висока каталитична активност.

- ЯМР-техники са използвани за изучаване поведението на серия паладиеви имидазохинолинилиденови комплекси с алилови допълнителни лиганди. В разтворите на комплексите се наблюдават две форми, които преминават една в друга чрез η^3 - η^1 - η^3 алилова изомеризация. Енергията нужна за това варира в интервала 16.7 - 18.8 kcal/mol.

- Чрез улавяне на свободни имидазохинолинилидени са синтезирани серия селенокарбамида, които са анализирани чрез ^{77}Se ЯМР-спектроскопия. Въз основа на тази изследвания е проучена π -акцепторната способност на новосинтезираните лиганди. Сигналът на селеновия атом се наблюдава в интервала 240-260 ppm.

На базата на изследванията са направени следните изводи:

1. Синтезираните комплекси имат потенциал да бъдат използвани като фотокатализатори. Погълнатата енергия от флуорофорната система в комплексите се

губи чрез безизлъчвателни процеси. Един от тези процеси може да бъде загуба на допълнителен лиганд и съответно активиране на катализатора.

2. Липсата на интезивна флуоресценция в комплексите свидетелства за силно взаимодействие карбен-паладий.

3. Разликите в емисионните спектри на комплекси с един и същ карбенов лиганд сочи за лиганд-лигандно взаимодействие през паладиевия атом. ЯМР-спектрите на изследваните съединения потвърждават горното заключение.

4. Паладиевите комплекси, носещи имидазохинолинилиден лиганд могат да бъдат използвани като катализатори в реакция на Suzuki. Каталитичната им активност може да бъде повишавана чрез промяна на допълнителния лиганд, чрез вариране на заместителите в ароматната система на карбен и чрез промяната на заместителя при азотния атом.

5. Енергията, нужна за изомеризация на изследвани алилови комплекси се влияе единствено от стеричните свойства на карбеновия и алиловия лиганд, като нараства с увеличаване на обема на двата лиганда.

6. Изследваните имидазохинолинилидени са силни π -акцептори, превъзхождащи най-често използваните имидазолилидени. Тяхната π -акцепторна способност може да се настройва както чрез въвеждане на донорна група в хинолиновата, така и чрез вариране на заместителя R₂, свързан с азотния атом.

Дисертационният труд е разработен на съвременно научно ниво. Това определя и заключението, че получените резултати притежават както фундаментална така и определена практическа насоченост.

Необходимо е да се подчертае, че при разработката на дисертационната тема са използвани съвременни изследователски подходи, методи и техники за анализ, които са приложими за формулираната цел и предполагат изпълнението на конкретните теоретични и експериментални задачи, свързани с определяне на различните отнасяния на изследваните съединения.

Най-значимото от научните приноси на работата на докторантът може определено да се свърже с евентуалната практическа насоченост на установените свойства на съединенията.

Общото впечатление от написаната работа е отлично, изследванията следват своята логика, прецизно са извършени експериментите и прецизно са интерпретирани.

В хода на работата дисертантът е усвоил съвременни инструментални методи и на тази база е изградил високо ниво на своята научна компетентност.

На базата на резултатите от дисертационния труд са публикувани две научни публикации в международни списания (*Journal of Organometallic Chemistry* 2017, 851, 194., и *Acta Scientifica Naturalis* 2015, 77). Публикувани са и две научни публикации извън темата на дисертацията (*Bulgarian Chemical Communications* 2017, 49, 106. *Bulgarian Chemical Communications* 2017, 49, 50.)

Част от резултатите са докладвани на 10 научна конференция. (5 устни и 5 постерни доклада).

Представеният от докторантът автореферат отразява коректно и пълно получените основни резултати от проведеното изследване и е написан в съответствие с утвърдените за тази цел изисквания.

Изследователският материал в представения труд надхвърля значително по обем една дисертация, съдържа определени научни приноси, с което отговаря на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАРБ както и съответния Вътрешен Правилник на СУ, София.

Анализът на дисертационния труд показва, че докторантът притежава задълбочени теоретични знания и професионални умения и успешно е изпълнил изискванията за образователната и научна степен **“доктор”** в направление **“Химически науки”**.

Имайки предвид написаното до тук от мен убедено препоръчам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен **„ДОКТОР”** на **ас. Румен Христов Ляпчев, по научна специалност 4.2. Химически науки – Органична химия.**

1.02.2019г.

София

проф.дхн Иван Петков