

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн Владимир Димитров, Институт по органична химия с Център по
фитохимия, БАН; 1113 София, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 9

член на жури съгласно заповед РД38-711/21.12.2018 г. на Ректора на Софийски
университет „Св. Кл. Охридски“

Относно дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен
'доктор' в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и
информатика. професионално направление: 4.2 Химически науки, специалност
„органична химия“,

Представен от **Румен Христов Ляпчев**

На тема: **Флуоресцентни N-хетероциклени карбени - синтез, спектрални свойства и
фотозависимости на каталитичната активност**

1. Общо представяне

Румен Христов Ляпчев е завършил висше образование в Химически факултет на
Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, бакалавърска степен през 2010 и магистър
през 2011 г. В периода 01.02.2012 – 01.02.2016 г. е редовен докторант в катедра
Органична химия по специалността „органична химия“ с ръководител проф. дхн Иван
Петков и консултант доц. д-р. Петър Петров. От февруари 2015 г. Румен Ляпчев е
асистент в катедра Органична химия и фармакогнозия.

Румен Ляпчев е представил дисертационен труд, който съдържа 181 страници
(вкл. заглавна страница, благодарности и съдържание, общо 4 стр.). Дисертацията е
структурирана, както следва:

- Увод (5 стр.), в които са представени целите на дисертационния проект;
- Литературен обзор (34 стр.) – разгледани са детайли относно приложението
на паладия в органичния синтез и катализ; историята, синтеза и значението
на хетероциклените карбени като лиганди за метал катализирани процеси;

- Резултати и обсъждане (76 стр.) – обсъдени са резултатите от експерименталната дейност;
- Резултати и изводи (2 стр.) – представени са приносите на проведените изследвания;
- Експериментална част (53 стр.) – представени са детайлно данни за използваната апаратура, както и синтетичните процедури за получаването на значителен брой нови съединения, със съответните спектрални данни;
- Използвана литература (7 стр.) – цитирани са 177 източника;

Резултати от изследванията са представени, също така, в рамките на пет устни доклада на международни и национални научни събития, както и в пет постерни съобщения на международни конференции.

Не са представени данни за цитирания от чужди автори на публикуваните от дисертанта резултати.

2. Оценка на резултатите в дисертационния труд

Дисертантът е систематизирал резултатите от проведените изследвания в четири глави, както следва:

- Глава I: Синтез на паладиеви комплекси, производни на N-хетероциклен карбен, кондензиран с флуорофорна система;
- Глава II: Настройка на стеричните и електронните свойства на карбеновия лиганд;
- Глава III: Синтез на паладиеви карбенови комплекси с подвижен допълнителен лиганд;
- Глава IV: Изследване на лигандните свойства на имидазохинолинилидените

В първата глава е очертана синтетичната стратегия за синтез на N-хетероциклените карбени, които са във фокуса на изследователския план. Представен е синтезът на прекурсори и са оптимизирани принципно условията за синтез на карбени, както и за получаване на съответните паладиеви комплекси. Изпробвано е приложението на паладиевите комплекси в реакция на Сузуки в моделна реакционна система и са оптимизирани условия. Проведени са и някои от планираните фотофизични изследвания. В следващите глави II и III синтетичните резултати са

развити до получаването на серия от съединения със структурно разнообразие, позволяващо да се изучат влиянието на заместители и структура върху лигандните свойства (спектрални и фотофизични), както и върху каталитичната активност на съединенията в моделна реакция. Особено внимание е насочено към комплексите, съдържащи алилов лиганд, при които са проведени системни изследвания относно динамичното поведение на алиловият (или метил-алилов) заместител в рамките на паладиевите комплекси, при които целта е да се изучи приноса на N-хетероцикления карбен. Използвани са възможностите на ЯМР спектроскопията за получаване на структурна информация и изучаването на динамични феномени. Приложени са също така и възможностите на изчислителната химия за по-обстойно интерпретиране на експерименталните резултати.

Съществен принос в изучаването на синтезираните структури е концепцията за определяне на лигандните свойства на имидазохинолинилидените, чрез получаване на селенокарбамиди, при което наред със синтетичните решения основна роля играе ЯМР спектроскопията. Намерено е, че π -акцепторната способност на лигандите може да се настройва както чрез въвеждане на донорна група в хинолиновия фрагмент, така и чрез вариране на заместителя, свързан с азотния атом. Този дял от дисертационния труд очертава възможности за бъдещи изследвания.

3. Оценка на публикациите по дисертационния труд

В документите, представени от дисертанта има данни за две публикации, както следва:

- Synthesis and structure elucidation of allyl Pd(II) complexes of NHC ligands derived from substituted imidazo[1,5-a]quinolin-1(2H)-ylidene, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, 851, 194;
- Fluxional allyl Pd(II) NHC Complexes from 2-tert-butyl-7-methoxyimidazo[1,5-a]quinolin-1(2H)-ylidene: Synthesis and Structure elucidation, *Acta Scientifica Naturalis* **2015**, 77.

При разглеждане на резултатите, дискутирани в тези публикации, прави впечатление обстоятелството, че част от представените в дисертацията експериментални данни не са публикувани. Вероятно е планирана допълнителна изследователска работа, която престои да се довърши и публикува. По принцип следва да се подчертае, че двете публикации се фокусират основно върху синтеза на серия от карбенови паладиеви комплекси, при които динамичните феномени свързани, с поведението на алиловия заместител се изучават с ЯМР експерименти и изчислителни

подходи. Част от дискутираните в дисертационния труд резултати не се описват в публикациите.

4. Оценка на автореферата

Авторефератът представя коректно основните приноси на дисертационния труд и следователно може да се приеме като съответстващ на дискутираното в рамките на представените резултати от Румен Ляпчев в дисертацията. Съгласно личните ми възгледи, бих приветствал принципно автореферат, при който в уводната част се излагат в по-популярен обяснителен стил основните достижения в областта, на които се гради планът на изследователската дейност. Собствените резултати биха могли да се изложат по-кратко, фокусирани върху най-съществените достижения.

5. Критични забележки и препоръки

Най-съществената забележка, която бих отправил с добро чувство на оценка на труда на Румен Ляпчев е, че в изложението на собствените резултати е могло да се избегне описанието на някои не до там съществени експериментални детайли, които без друго се описват в експерименталната част на дисертацията, като едновременно с това се засили фокусът към резултати, които биха подчертали повече собствените приноси.

В дисертацията се забелязват технически пропуски, като например, при таблица 1.1 е сгрешена номерацията на ННС комплекса, вместо 1.8 е 1.1 (вероятно е копиран номерът на таблицата); също така, мястото на тази таблица не е удачно подбрано и следва да е около една страница по-рано, за да съответства на текста. На стр. 64 вместо 3-хлороален следва названието на съединението да е хлоропропен или просто алилхлорид. На някои места се употребява лабораторен жаргон, като например „аргониране“, вместо „продухан с аргон реакционен съд“ (или нещо аналогично). Липсва списък с използваните в текста съкращения, което винаги улеснява прочита. Има и други пропуски, които не е необходимо да се излагат.

Направените забележки не променят общото положително впечатление от резултатите, представени в дисертацията.

Заклучение

Дисертационният труд съдържа достатъчни по обем научни резултати, които представляват оригинален научен принос и отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за

прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на Софийски университет „Св. Кл. Охридски“.

Дисертационният труд показва, че докторантът **Румен Ляпчев** притежава задълбочени теоретични знания и професионални умения по научната специалност органична химия, демонстрира умения за самостоятелно провеждане на експериментална работа в органичния синтез и решаване на научни проблеми.

Поради гореизложеното, убедено давам своята положителна оценка на постигнатите резултати, представени в дисертационния труд и автореферата, и предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен ‘доктор’ на **Румен Христов Ляпчев** в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2 Химически науки, специалност Органична химия.

14.02.2019 г.

проф. дхн Владимир Димитров