

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн Валерий Христов Христов

на 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, докторска програма Органична химия

Със заповед № НО-05-05-13 / 25. 05. 2016 год. на Директора на ИОХЦФ-БАН и Протокол № 1 / 26. 05. 2016 год. от заседание на научното жури съм определен за член на научното жури (рецензент) за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема „Синтез и изследване на молекулна структура и динамика на паладиеви комплекси на азот-хетероциклени карбени“ за придобиване на образователната и научна степен доктор в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки, докторска програма Органична химия. Автор на дисертационния труд е ас. Мирослав Георгиев Дангалов - докторант в „Център по ЯМР спектроскопия“ към ИОХЦФ-БАН с научни ръководители доц. д-р Николай Василев и научен консултант гл. ас. д-р Петър Петров от ФХФ на СУ.

Представеният от ас. Мирослав Дангалов комплект материали на електронен носител е съобразно изискванията на ЗРАСРБ, ППЗРАСРБ и Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОХЦФ-БАН.

Кратки биографични данни за докторанта

Ас. Мирослав Дангалов е завършил Образцовата математическа гимназия “Акад. Кирил Попов“ в Пловдив през 2006 год. От 2006 до 2010 год. следва във Факултета по химия (сега Факултет по химия и фармация) на СУ и се дипломира с ОКС бакалавър по химия. През 2012 год. завършва с отличие магистърска програма по Съвременни методи за синтез и анализ на органични съединения в същия факултет на същия университет. От 2012 до сега е последователно редовен докторант, химик и асистент в „Център по ЯМР спектроскопия“ към ИОХЦФ-БАН.

Характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд е структуриран в съответствие с утвърдените изисквания и е написан на 192 стр. включващ 118 фигури и 32 таблици. Дисертацията съдържа следните раздели: Използвани съкращения и означения – 2 стр., Съдържание – 3 стр., Въведение – 2 стр., Литературен обзор – 54 стр., Резултати и обсъждане – 49 стр., Експериментална част – 65 стр., Основни резултати – 2 стр., Изводи – 1 стр., Публикации във връзка с дисертацията и забелязани цитати – 1 стр., Представяне на резултати от дисертацията на научни мероприятия

и награди – 2 стр. и Литература – 8 стр.. Цитирани са 215 литературни източника, като 130 от тях (~61 %) са публикувани след 2000 год., от тях 23 (~11%) – след 2010 год., а 5 статии (~2%) са публикувани през 2014 и 2015 год.

Актуалност на тематиката и целесъобразност на поставените цели и задачи

Представеният за рецензия дисертационен труд включва изследователски материал на актуална тема в областта на синтеза и изследване свойствата на N-хетероциклени карбенови комплекси с паладий и платина. N-хетероциклените карбени (NHC) са силни неутрални σ -донори, които образуват здрави връзки с повечето метали, притежават по-голяма термична устойчивост в сравнение с фосфорните лиганди, особено важно свойство, което допринася за стабилността на катализаторите. Най-успешните NHC структури като катализатори са базирани на имидазолиеви и 4,5-дихидроимидазолиеви соли, притежаващи обемисти ароматни или алкилови заместители при N-атоми. Въвеждането на разнообразни функционални групи в NHC може да доведе до получаването на комплекси с по-широки приложения като въвеждането на подходящи донорни лиганди, може да промени тяхната разтворимост или модифицира каталитичната им активност. Обясним е интересът към NHC като отлично координиращи лиганди към редица преходни метали, успешно конкуриращи се с фосфините и с приложение на NHC комплексите в преходнометалния катализ в редица реакции на кръстосано свързване за създаване на C-C, C-N и C-O връзки, както и в реакции на хидриране. От споменатото по-горе става ясно, че целите и задачите на дисертацията са безспорно в съвременна, актуална и перспективна област на органичния синтез.

В дисертацията на ас. Дангалов ясно са поставени целта и задачите на дисертационния труд, но изкуствено са изредени веднага след увода. По мое мнение, много по-удачно би било след направения литературен обзор да се очертае идеята на дисертационния труд и съвсем естествено да се мотивира и изведе целта на настоящата дисертация, за постигането на която ясно и конкретно да се формулират основните задачи по моделирането на химичните, фотофизичните и каталитичните свойства на NHC комплекси с паладий и платина чрез въвеждане на нафталимиден структурен елемент.

Познаване на проблема

В съответствие с поставените цел и задачи на дисертационния труд, литературният обзор е построен върху получаването, структурата и свойствата на NHC, реакциите на комплексообразуване с преходни метали и разглеждане на едни от най-известните в литературата реакции катализирани от NHC паладиеви комплекси. Обърнато е и сериозно внимание на приложението на динамичната ЯМР спектроскопия за изследване на конфигурационната стереохимия на органопаладиеви съединения и комплекси и на алилни лиганди в органометални комплекси.

Показано е, че координирането на NHC към металния център изисква предварително активиране на дадения прекурсор, най-често азолиева сол, до получаването на карбен. Разгледани са шест методи за получаване на NHC комплекси като е отбелязано, че методите зависят както от природата на прекурсорите, така и от начина за активирането им. Най-често NHC се получават чрез депротониране с подходяща база на съответната азолиева сол - имидазолиева, триазолиева, тетразолиева, пиразолиева, бензимидазолиева, оксазолиева, тиазолиева и техните наситени аналози.

Поради нарастващия интерес на химиците-органици към паладий-катализираните органични реакции, в отделен раздел са представени три реакции катализирани от NHC паладиеви комплекси – реакцията на окисление на Wacker и две реакции на кръстосано свързване с образуване на C-C връзки – на Mizoroki-Heck и на Suzuki-Miyaura. Разгледани са обстойно и компетентно известните данни в литературата по механизмите на тези реакции, катализирани от NHC паладиеви комплекси. От така показаните примери става ясно, че NHC паладиевите комплекси намират широко приложение като каталитични системи и имат все още неразкрит изцяло голям потенциал в органичния синтез. Изтъква се, че определен интерес има към синтеза на NHC чрез добавяне на кондензирано ароматно ядро, което позволява настройка на електронните свойства на карбена като лиганд.

Особено внимание е отделено на дискусията върху приложението на динамичната ЯМР спектроскопия за изследване на конфигурационната стереохимия на органопаладиеви съединения и комплекси и на алилни лиганди в органометални комплекси. В отделен, обширен раздел са представени съществуващите в литературата подходи за осъществяване на изследвания с динамична ЯМР спектроскопия, в частност са разгледани методиките, приложими за изследване на моделните съединения. Направен е и преглед на употребата на динамичната ЯМР спектроскопия при изучаването на химичен обмен при органопаладиеви комплекси.

Литературният обзор оставя добро впечатление със стегнатото и компетентно изложение на цитираните трудове и характеризира дисертанта като оформен органик-химик в областта и способен да намира, систематизира и анализира критично литературните данни. Прави впечатление уелото цитиране основно на оригинални статии, но когато е основателно (по-рядко) и на вторични източници – монографии и справочници.

Към тази част от дисертацията трябва да се отпрати забележка, че в края на литературния обзор или в края на всеки раздел, липсва обобщение и изводи, което по-добре би очертавало идеите на дисертационния труд, както и да мотивира по-добре поставената цел и задачите за нейното достигане. Независимо от това, литературният обзор е достатъчно

информативен и показва високата компетентност на докторанта в областта на темата на дисертационния труд.

Методика на изследването

Избраният синтетичен подход за получаване на производни на бензо[de]имидазол[4,5g]изохинолин (имидазолиеве соли) като NHC прекурсори се оказва особено продуктивен за синтез на органометални NHC комплекси от тях, за изследване фотофизичните свойства на продуктите, получени на всеки етап от синтетичния път, за разбиране и изясняване на електронните ефекти в спрегнатата система между имидазол и 1,8-нафталимид, както и за изследване конформационното поведение на получените комплекси чрез комбиниран подход от изчислителни и динамични ЯМР техники, за изясняване структурата на обменящите се конформери, за оценка влиянието на стеричните и електронните ефекти върху наблюдаваните енергетични бариери на химичен обмен и за изясняване на неговия механизъм, и разбира се, за изследване каталитичната активност на синтезираните органометални NHC комплекси в реакции на кръстосано свързване, т. е. за постигане на поставената цел чрез изпълнение на изведените основни задачи на дисертационния труд.

Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Дисертационният труд на ас. Мирослав Дангалов има по-скоро фундаментален характер в областта на органичния синтез, макар и с практическа насоченост. Представени са резултатите от проведените изследвания върху търсенето и намирането на метод за синтез на NHC прекурсори (имидазолиеве соли), синтез на органометални NHC комплекси от тях с акцент върху изследване на химичните, фотофизичните и каталитичните свойства на комплексите с паладий и платина. По мое мнение, основните научни приноси и достойнства на дисертацията са следните:

✓ Предложена е успешна синтетична схема и е получена серия от производни на бензо[de]имидазол[4,5g]изохинолина (имидазолиеве соли) като NHC прекурсори с междинно изолиране и охарактеризиране на 3,4-дизаместени 1,8-нафталимиди. Чрез UV/Vis абсорбционни спектри са изследвани фотофизичните свойства и са изяснени електронните ефекти както в 3,4-дизаместените 1,8-нафталимиди, така и в имидазолиевите соли;

✓ Успешно са синтезирани и охарактеризирани NHC комплекси, съдържащи паладацикъл, бис-NHC паладиеви комплекси, алилни NHC паладиеви комплекси, пиридинов NHC паладиев комплекс и серия от NHC платинови комплекси с различна конфигурация;

✓ Чрез съвместното използване на методите на динамичната ЯМР спектроскопия и методите на изчислителната химия еднозначно са установени структурата, конформационното поведение и механизма на химичен обмен чрез вероятна промяна на хиралността при

фосфоновия пропелер и/или затруднена ротация около връзката Pd-C (Pt-C) в новосинтезираните NHC комплекси както с бидендатни N- и P-донорни, така и с алилни лиганди. Отместването на ЯМР сигналите на карбеновите C-атоми в по-силно поле при платиновите комплекси в сравнение с техните паладиеви аналози потвърждава наличието на π-обратнодонорни свойства на NHC в изграждането на връзката карбен-метал;

✓ Тествани са различни каталитични условия в реакцията на Suzuki-Miyaura като са подбрани най-добрите за представянето на двата NHC паладациклени комплекси. При използването на оптимизираните условия и двата катализатора са показали висока каталитична ефективност, което е добра основа за бъдещи изследвания за установяване на приложението на двата катализатора.

Оценка на дисертационния труд

Дисертацията е написана последователно и ясно като съдържа оригинални приноси научни изследвания и резултати. Проведените изследвания имат научни и научно-приложни приноси с обогатяване на съществуващите познания в областта на NHC паладиеви и платинови комплекси, имат определена стойност и са постигнати чрез подходящи методи и подходи. Много добро е впечатлението от прецизно проведения експеримент, от коректно описаните процедури за синтез и от компетентното спектрално охарактеризиране на съединенията. Вижда се, че ас. Дангалов е усвоил и успешно прилага в работата си съвременни методи за синтез и изследване на органични съединения, т. е. изпълнени са и образователните цели на докторантурата. Особено оригинално и допринасящо за по-добра оценка е извеждането в края на дисертацията отделно на основните резултати и изводите като по-този начин се допринася за изтъкване достойнствата на работата.

Преценка на публикациите по дисертационния труд

Научните резултати от дисертационния труд на ас. Мирослав Дангалов са публикувани в една статия в *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, една статия е приета за публикуване в *J. Organomet. Chem.* и две статии са изпратени за рецензиране в *J. Organomet. Chem.* и *J. Mol. Struct.* В три от статиите докторантът е първи автор, а в четвъртата е четвърти автор. Забелязани са три цитати на статията. Резултатите от дисертационната работа са докладвани чрез постерни участия на девет научни форуми, седем, от които са международни. В пет от постерите докторантът е първи автор, а в по два постери, съответно втори и четвърти автор. Освен това, на проведения в България *11th European Workshop on Phosphorus Chemistry* постерът представен от ас. Дангалов спечели награда за отличен постер.

Лично участие на докторанта

Нямам никакво съмнение в съществуващия принос на дисертанта в изпълнението на поставените цел и задачи, така както, че получените резултати и изведените изводи са лична

заслуга на докторант Мирослав Дангалов, разбира се, със съществената менторска помощ на научните си ръководител и консултант.

Автореферат

Авторефератът на дисертацията точно и коректно отразява в резюмиран вид съдържанието на дисертацията и е написан в съответствие с утвърдените правила.

Критични забележки и препоръки

Като цяло представеният ми за рецензиране дисертационен труд и съпътстващите материали удовлетворяват напълно изискванията на нормативните документи. Независимо от постигнатите повече от много добри резултати, към работата могат да се отправят някои забележки, критични бележки и неточности, най-вече стилистични забележки, както и по отношение на химичния език – на някои места в дисертационния труд не е достатъчно ясен и точен. Забелязаните неизбежни неточности не променят цялостното отлично впечатление от проведените изследвания и тяхното представяне в дисертационния труд.

От гледна точка на това, че ас. Дангалов очевидно е усвоил и успешно прилага в работата си най-съвременните методи за синтез, структурни, фотофизични и каталитични изследване на ННС комплекси, а също и поради големия потенциал на последните в органичния синтез, бих препоръчал да продължат изследванията в тази област най-вече по насочен синтез на комплекси, съдържащи разнообразни функционални групи, с оглед повишаване на тяхната разтворимост и модифициране каталитичната им активност в различни органични реакции.

Лични впечатления

Познавам лично Мирослав и съм впечатлен от неговата скромност, трудолюбие, усърдие и отзивчивост. Имам лични впечатления и от неговите делови качества, без съмнение той има много добра теоретична и експериментална подготовка, въз основа на които мога да констатирам, че те са били продуктивни при реализацията на изследователската му работа, осъществена под ръководството на доц. д-р Николай Василев и научното консултантство на гл. ас. д-р Петър Петров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обобщение на казаното до тук, може да се заключи, че докторантът успешно се е справил с трудоемката работа по синтез и структурни изследвания на голям брой сложни и комплексни съединения. В рамките на дисертационния труд е извършена огромна по обем и качество експериментална работа, която разкрива значителен потенциал за бъдещо развитие на тази изключително интересна и перспективна тематика в посока на практическото приложение на синтезираните ННС комплекси в управлението на редица моделни реакции в органичния синтез. Извършената работа дава основание да се заключи, че докторантът

притежава задълбочени теоретични знания и демонстрира достатъчни професионални умения, опит и способности за провеждане на самостоятелна научна работа в областта на органичната химия.

Дисертационният труд съдържа научни резултати, които представляват оригинален принос в науката и отговарят на всички изисквания на ЗРАСРБ, ППЗРАСРБ и Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОХЦФ-БАН към кандидатите за придобиване на научната степен доктор.

Всичко казано по-горе ме мотивира да дам без колебание положителна оценка на проведеното изследване, представено от рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат, постигнати резултати и приноси и предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен доктор на ас. Мирослав Георгиев Дангалов в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2 Химически науки, научна специалност Органична химия.

04. 07. 2016 г.

София

Рецензент:

(проф. дхн Валерий Христов)