

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на научна степен: „Доктор”

Автор на дисертационен труд: **Исмаил Ефраимов Исмаилов**

**Тема на дисертационния труд: „СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ НА ЕЛЕКТРОФИЛНА ЦИКЛИЗАЦИЯ И ЦИКЛОИЗОМЕРИЗАЦИЯ НА ФОСФОЛИРИРАНИ  $\alpha$ - И  $\beta$ - ХИДРОКСИАЛЕНИ ”**

Рецензент: доцент д-р Николай Георгиев Василев, научна специалност „Органична химия”, шифър 01.05.03, Институт по Органична Химия с Център по Фитохимия, БАН

Представеният за рецензиране дисертационен труд е изложен на 151 страници и съдържа 22 таблици, и множество реакционни схеми и формули. Изложението на дисертацията започва с въведение, което обосновава интереса на докторанта към избраната тематика, следва литературният обзор, представен на 48 страници като са цитирани 300 литературни източника и са представени 266 формули. Прави се обзор на наличната литература по “Синтез на хидроксиалени”, “Синтез на фосфорилирани алени чрез [2,3]-сигматропна прегрупировка на пропаргилови съединения”, “Реакции на функционализирани алени с електрофилни реагенти”, “Циклоизомеризации на хидроксиалени” и “Заключение”, в което въз основа на направения литературен обзор се дефинират основните цели на дисертационния труд. Следва глава „Резултати и обсъждане“, където са представени конкретните научни резултати. Следващата глава е “Експериментална част”, където подробно са описани общите методики за получаване и са описани получените съединения. Накрая са представени най-важните приноси в дисертацията и литература.

### 1. Актуалност на дисертационния труд

Химията на аленовите съединения в частност химията на фосфорилирани хидроксиалени, както и тяхната реакционна способност в електрофилни реакции и реакции на циклоизомеризация е актуална тематика свързана със създаването на достъпни и селективни методи за синтез на нови типове функционално заместени съединения интересни от гледна точка както на тяхното използване като медиати в органичния синтез така и са интересни като приложение на тяхната биологична

активност. В подкрепа на това твърдение е наличието на многобройни статии и обзори по химията на алелите в реномирани списания.

## 2. Компетентност на дисертанта

Отговорът на този въпрос се базира основно върху съдържанието на дисертацията. Начинът по който е написан литературния обзор на дисертационния труд показва, че Исмаил Ефраимов Исмаилов е запознат много добре с наличната литература, което му е помогнало да планира ясно и точно експерименталната работа и да подбере методика и подходи, позволяващи успешно реализиране на целите на дисертационния труд. Прочита на дисертацията ме убеждава в задълбоченото познание на разработваните проблеми. Освен това трябва да се спомене и начина на излагане на материала, който е богато илюстриран с химични уравнения, схеми и таблици.

## 3. Методика на изследването

Изследванията, представени в дисертационния труд са проведени с методите на синтетичната органична химия за получаване на фосфорилирани хидроксиалени и изследване на тяхната електрофилна циклизация и циклоизомеризация. Като резултат от тези изследвания са синтезирани, колонно хроматографски изолирани и пречистени и ЯМР и ИЧ спектрално охарактеризирани 99 нови, неописани в литературата, органофосфорни хетероциклени и ненаситени ациклени съединения. Комбинацията от експериментални синтетични, хроматографски и спектрални методи, както и TLC и елементарен анализ е подбрана адекватно за постигане на поставените в дисертацията задачи.

## 4. Оценка на достоверността на материала

Цялостното изложение на дисертационния труд не оставят съмнение за достоверността на получените експериментални данни и за начина на тяхната интерпретация.

## 5. Основни приноси

Основните приноси на дисертационния труд имат научно приложен характер и могат да се формулират накратко по следния начин:

- Създаден е метод за получаването на фосфорилирани  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени със защитена хидроксилна група,

- Създаден е метод за получаването на фосфорилирани  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени чрез сваляне защитата на хидроксилната група на съответните фосфорилирани  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени със защитена хидроксилна група в присъствието на PPTS,
- Изследвани са реакциите на фосфорилирани  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени със защитена и незащитена хидроксилна група с електрофилни реагенти като е предложен вероятен реакционен механизъм, включващ междинно образуване на циклични ониеви йони, които при атака от вътрешен нуклеофил протича *5-endo-trig* циклизация с образуване на 2,5-дихидро-1,2-оксафосфоли или при атака на външен нуклеофил се образуват (1*E*)-2,3-адукти,
- Изследвани са реакциите на циклоизомеризация на фосфорилираните  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени с каталитичното участие на йони и е предложена вероятна реакционна схема включваща *endo*-атака на хидроксилната група по терминалния въглероден атом на аленовата система,
- В резултат на проведените изследвания са синтезирани, колонно хроматографски изолирани и пречистени и ЯМР и ИЧ спектрално охарактеризирани 99 нови, неописани в литературата, органофосфорни хетероциклени и ненаситени ациклени съединения.

Приносите могат да се квалифицират в категорията: формулиране на нови хипотези (методи) или по квалификацията на бившата ВАК попадат към "Формулиране или обосноваване на нова теория (хипотеза)".

#### 6. Участие на дисертанта

Фактът, че в 6 от 7 от публикации по дисертацията Исмаил Ефраимов Исмаилов е на първо място ми дава основание да приема, че приносите в дисертационния труд са негово лично дело. Моите контакти и дискусии с докторанта по някои от резултатите засилват още повече това убеждение.

#### 7. Публикации по дисертационния труд

Получените в дисертационния труд резултати са публикувани в 7 научни статии като 3 от тях са в международни списания с импакт фактор: *Molecules* (IF = 2.095 за 2013 г.) - 2 статии, *Bulg. Chem. Commun.* (IF = 0.347 за 2013 г.) - 1 статия, *Acta Scientifica Naturalis* - 2 статии и по 1 статия в *Научни трудове на СУБ-Пловдив, Серия В, Техника и технологии* и *Научни трудове, РУ "Ангел Кънчев". Русе*. Въпреки, че импакт

факторът е критерий за оценка на дадено списание, той често се използва и като индиректен критерий за нивото на дадена публикация.

#### 8. Приложение на резултатите от дисертационния труд

Получените резултати в дисертационния труд намират приложение основно в научната практика. Получените резултати могат да бъдат основа за разработване на нови методи за синтез на разнообразни органични съединения.

#### 9. Препоръки

Представяне на някои типични ЯМР или ИЧ спектри, които макар и илюстративни биха били ценни за читателите на тази дисертация, особено за млади колеги, които тепърва навлизат в химията на алените. Далеч съм от мисълта да се представят всички спектри на 99-те синтезирани съединения, но все пак те илюстрират и чистотата на получените съединения.

#### 10. Автореферат

Авторефератът отразява точно основните научни приноси на дисертационния труд.

#### 11. Други въпроси

Има ли зависимост на  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  химичните отмествания от заместителите в таблици 4, 6, 8, 10, 12-14 и ако има на какво се дължи?

#### 12. Заключение

Въз основа на всичко казано по-горе може да се заключи, че дисертационният труд на кандидата Исмаил Ефраимов Исмаилов представлява сериозно и оригинално научно изследване, което напълно отговаря и надхвърля изискванията за получаване на исканата степен. По тази причина убедено препоръчвам на почитаемото Научно жури да гласува за присъждането на научната и образователна степен «доктор» на Исмаил Ефраимов Исмаилов.

30.01.2015 г.

Рецензент:



(доц., д-р Николай Василев)