

СТАНОВИЩЕ

за дисертационен труд 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; «Органична химия» от ас. Исмаил Ефраимов Исмаилов в Катедра „Органична химия и технология” Шуменски Университет „Епископ Константин Преславски”

Тема: „Синтез и реакции на електрофилна циклизация и циклоизомеризация на фосфорилирани α - и β -хидроксиалени”

Научен ръководител: проф. дхн Валерий Христов

Научен консултант: доц. д-р Ивайло Иванов

Член на научно жури: проф. дхн Стефан Е. Бояджиев, Медицински Университет – Плевен

След придобиване на две образователно-квалификационни степени «Магистър» по „Биология и химия” (2001 г.) и по „Управление на защитени територии и ловни ресурси” (2008 г.) Исмаил Е. Исмаилов работи от 2011 г. като асистент по Органична химия в Катедра „Органична химия и технология” в Шуменския Университет „Епископ Константин Преславски”. В четиригодишен период Ис. Исмаилов е бил зачислен в докторантура в самостоятелна форма на обучение, програма „Органична химия”, през което време провежда изследванията си и представя дисертационен труд за защита.

Дисертацията е написана на 151 страници и е традиционно структурирана: Въведение (1 стр.), Литературен преглед (48 стр.), Резултати и обсъждане (38 стр.), Експериментална част (40 стр.) и Литература (12 стр.). Цитирани са 300 литературни източника. Добро впечатление прави групирането на голям брой от тях в Таблици 1 и 2, след които съответната на темата информация от тези цитати е изведена в текст и схеми. Актуалността на избраната тема се потвърждава от цитираните статии, обзори и монографии, публикувани през последните няколко години. Дисертацията е онагледена с много синтетични схеми илюстриращи факти от литературата и от собствените проучвания, което улеснява читателя.

Основните цели в труда на ас. Ис. Исмаилов са проучване поведението на α - и (β -хидроксиалкил)аленфосфонати и аленилфосфин оксиди със защитена и незащитена хидроксилна група в реакции с електрофилни реагенти и в реакции на циклоизомеризация. Новостта в изследваните аленови съединения е наличието, освен на фосфонатна или дифенилфосфиноилна група на първия въглероден атом C(1), така и на 1'-хидроксиалкилов (α -) или 2'-хидроксиалкилов (β -) заместител, както и на техните защитени с тетрахидропиран аналози, на същия C(1) въглероден атом. За постигане на посочените цели е било необходимо да се създадат синтетични методи, по аналогия с литературните, с които да се получат удобно и селективно желаните 1,1-дифункционализирани алени. Избраният от докторанта подход към тях включва 4 синтетични етапа. Възловият е [2,3]-сигматропна прегрупировка на пропаргилови алкохоли, която протича с участие на диметилхлорофосфит (до фосфонатите) или на

дифенилхлорофосфин (до дифенилфосфин оксидите). По този подход са синтезирани с добри общи добиви 16 аленови субстрата със защитена хидроксилна група и фосфор-съдържаща функционална група, съответните им 16 съединения със свободна хидроксилна група, както и две съединения с β -хидроксилна група и съответните им две със защитена хидроксилна група.

Ис. Исмаилов доказва, че електрофилните реагенти сулфурилхлорид, бром, бензенсулфанилхлорид и бензенселанилхлорид предизвикват *5-endo-trig* циклизация с участие на кислорода от двойната P=O връзка във фосфонатната група. Нейната замяна с фосфиноксидна група, обаче, води до смеси от продукт на циклизация и ациклен продукт на присъединяване в съотношение около 2:1. По същия начин реагират със споменатите електрофили 1-(β -хидроксиалкил)- и 1-[β -(2-тетрахидропиранил)оксиалкил]-1-заместените аленфосфонати и аленилфосфин оксиди. Предложен е вероятен механизъм за формиране на изолираните продукти.

Докторантът установява, че в присъствие на метални йони (с най-добри резултати Au^+ , Ag^+ , Pd^{2+} и Cu^{2+}) (α -хидроксиалкил)ален фосфонатите и фосфин оксидите циклоизомеризират. Продуктите са 3-фосфорилирани-2,5-дихидрофурани, които произлизат от *5-endo-trig* реакция. Фосфорилираните 1-(β -хидроксиалкил)алени също циклоизомеризират в присъствие на сребърен перхлорат в резултат на *6-endo-trig* реакция до 4-фосфорилирани-3,6-дихидро-2H-пирани. Предложен е вероятен механизъм на тези циклоизомеризации. Въпреки намерените в литературата примери за подобни трансформации, които са включени в обзора, не е направен анализ кои от теоретично обозримите продукти **B**, **C**, **E**, **F** (стр. 86 и 87) са най-вероятни, а някои от тях се оказват много трудно достъпни хетероцикли.

В експерименталната част са описани кратко и ясно проведените синтези и са включени характерните спектрални данни и елементни микроанализи. Докторантът е синтезирал 99 нови съединения. Забелязва се несъответствие между общата методика за реакциите с електрофили (стр. 115), която указва освен начална $-20^\circ C$ температура, и „определено време при стайна температура“, докато в дискуссионната част (напр. на стр. 77 и по-късно) последното не се споменава.

Авторът е обобщил в 5 извода резултатите си, но най-съществените от тях са допълнително прецизирани в 6 подточки. Резултатите от работата по дисертацията са публикувани в 7 статии в научни списания, от които 3 – в списания с импакт фактор, и са били докладвани в 10 съобщения на научни форуми в страната. Авторефератът е изготвен старателно и включва най-същественото от дисертационния труд.

Заклучение: Общото ми впечатление от труда на ас. Исмаил Е. Исмаилов е напълно положително. Като имам предвид научните приноси в дисертацията и придобитите по време на работата знания и лабораторни умения, считам че докторантът има качествата за бъдеща изследователска и преподавателска работа в областта на органичната химия. Получените резултати и изследователската работа за

постигането им надхвърлят по обем изисквания минимум и съответстват на критериите за придобиване на образователната и научна степен «доктор» в Шуменския Университет „Епископ Константин Преславски” по професионално направление „Химически науки”.

На основание изложеното в становището ми за дисертационния труд „Синтез и реакции на електрофилна циклизация и циклоизомеризация на фосфорилрани α - и β -хидроксиалени” ще гласувам убедено с «ДА» за присъждане на образователната и научна степен «доктор» на ас. Исмаил Ефраимов Исмаилов в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика; професионално направление: 4.2. Химически науки; «Органична химия».

29. 01. 2015 г.
Плевен

Член на научното жури:



(проф. дхн Стефан Е. Бояджиев)