

# СТАНОВИЩЕ

по дисертация на тема:

*“Синтез и реакции на*

*електрофилна циклизация и циклоизомеризация*

*на фосфорилирани  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени”*

**на ас. Исмаил Ефраимов Исмаилов,**

докторант на самостоятелна подготовка в Катедрата по Органична химия и технология

на Факултета по природни науки на ШУ „Епископ Константин Преславски”

за получаване на образователната и научна степен „доктор”

**от проф. дхн Валерий Христов Христов,** ШУ „Епископ Константин Преславски”

член на научното жури и научен ръководител

Исмаил Исмаилов е завършил висше образование с ОКС „магистър“ във Факултета по природни науки на ШУ „Епископ Константин Преславски”, специалност „Биология и химия” през 2002 год. като защитава дипломна работа на тема: “Синтез и реакции на електрофилна циклизация на 5-метил-1,3,4-хексатриен-3-ил сулфон” под мое научно ръководство. От 2005 до 2011 год. работи като Експерт Продажби в Общински пазари - Шумен ЕООД. През 2008 год. завършва магистърска програма „Управление на защитени територии и ловни ресурси“ в Катедрата по биология на ШУ. От м. септември 2011 год. е асистент по Органична химия и провежда научни изследвания в областта на химията на алелите в Лабораторията по Токсикохимия в Катедрата по Органична химия и технология, която имам честта да ръководя. Пред м. юни 2014 год. е зачислен като докторант на самостоятелна подготовка с научен ръководител проф. дхн Валерий Христов.

Генералната цел на дисертационния труд на ас. И. Исмаилов е посветена на синтеза на фосфорилирани  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени и проучване възможностите и ограниченията за протичане на циклизация при техните реакции с електрофилни реагенти и на циклоизомеризация в присъствие на йони на т.н. монетни метали. Мога да кажа убедено, че ас. Исмаилов се е справил отлично с поставената цел и като илюстрация на този факт, могат да се посочат следните научни достойнства на дисертацията:

1) Създаден е метод за получаването на фосфорилирани  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени със защитена хидроксилна група чрез взаимодействие с междинно образуване на пропаргилови фосфити или фосфинити, които спонтанно търпят [2,3]-сигматропна прегрупировка. Чрез сваляне защитата на хидроксилната група са синтезирани  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалкил-аленфосфонати и аленил фосфин оксиди;

2) Изследвани са реакциите на фосфорилiranите  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени със защитена и незащитена хидроксилна група с електрофилни реагенти като е установено, че реакциите протичат еднотипно, независимо от това дали хидроксилната група е защитена или незащитена - получават се хетероциклени и ненаситени ациклени съединения в зависимост от вида на заместителите при фосфорилната група. Реакциите на хидроксиалкил-аленфосфонатите протичат с анхимерно съдействие като вътрешен нуклеофил само на съседната фосфонатна група в *5-endo-trig* циклизация и получаване на 2,5-дихидро-1,2-оксафосфол-2-оксиди, докато  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалкил-заместените аленил фосфин оксиди с електрофилни реагенти дават смес от 2,5-дихидро-1,2-оксафосфол-2-ониеви халогениди и алк-(1*E*)-енил фосфин оксиди в съотношение приблизително 2:1. Предложен е вероятен реакционен механизъм на взаимодействието с електрофилни реагенти, включващ междинно образуване на циклични ониеви йони, които търпят атака на вътрешния нуклеофил, водеща до протичане на *5-endo-trig* циклизация с образуване на 2,5-дихидро-1,2-оксафосфоли или атака на външния нуклеофил до получаване на (1*E*)-2,3-адукти;

3) Изследвани са реакциите на циклоизомеризация на фосфорилiranите  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени с каталитичното участие на йони на т. н. монетни метали, при което е намерено, че във всички случаи се осъществява *endo*-атака на хидроксилната група с образуване на 3-фосфорил-2,5-дихидрофурани при циклоизомеризация на фосфорилiranите  $\alpha$ -хидроксиалени като *5-endo-trig* процес или фосфорилiranите  $\beta$ -хидроксиалени циклоизомеризират по модела *6-endo-trig* до 4-фосфорил-3,6-дихидро-2*H*-пирани. Предложена е вероятна реакционна схема на циклоизомеризацията на фосфорилiranите хидроксиалени, включваща *endo*-атака на хидроксилната група по терминалния въглероден атом на аленовата система.

От споменатото по-горе става ясно, че дисертацията съдържа оригинални научни приноси и резултати. Изключително добро впечатление прави прецизно проведения синтетичен експеримент, описан коректно и ясно. Всички синтезирани съединения са спектрално охарактеризирани, което недвусмислено потвърждава тяхната структура.

Авторефератът е написан стандартно и коректно отразява резюмирано съдържанието на дисертацията.

Всъщност, Исмаил Исмаилов започна работа върху химия на алените още като кръжочник в Лабораторията по Токсикохимия, където изработи дипломната си работа върху винилаленил сулфони. Още тогава той постепенно навлезе в тематиката, запозна се с литературата по въпроса, както и с методите за синтез на алени и за изследване реакциите на циклизация. Като научен ръководител мога само да изкажа голямото си задоволство от работата с Исмаил. Той е отлично организиран, систематичен и последователен млад колега, при това извънредно скромен и толерантен. С увереност се заема с изучаване на нови методи за синтез и има истински талант да анализира получените резултати. Работата по дисертацията е извършена добросъвестно и самостоятелно, като бих искал да подчертая, че не беше лека задача да се попадне на тази тема, тъй като преди това Исмаилов извърши първични експериментални изследвания по четири други теми, които се указаха неудачни от синтетична гледна точка. В експерименталната си работа върху синтеза и структурното охарактеризиране на изходните аленови съединения и на продуктите на реакциите, ас. Исмаилов се изяви като прецизен, точен и отговорен експериментатор. В справянето с проблемите на експеримента, той придоби практически умения и овладя интерпретацията на различни инструментални методи за структурен анализ. Системните и задълбочени усилия доведоха до едно завършено научно изследване.

Част от резултатите са публикувани в **седем** научни статии, **три** от които в международни списания с импакт-фактор, други **три** – в реферирани български списания и **една** статия - в сборник от доклади на конференция. В момента се подготвят още **две** статии за изпращане в международни списания с импакт-фактор. Освен това, ас. Исмаилов е изнесъл **десет** доклади на научни форуми като **три** от докладите са на международни форуми. Това надхвърля значително препоръчителните изисквания за присъждане на образователната и научна степен “Доктор”. Един от докладите беше отличен с наградата “*The Best Paper*”, присъдена от организаторите на Научната конференция на РУ, ДНТ и СУ през 2013 год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

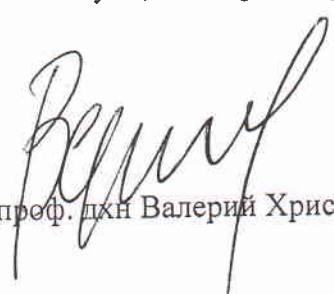
От всичко казано до тук считам, че дисертационният труд на ас. Исмаил Исмаилов представлява задълбочено и системно изследване върху синтеза на нови хетероциклени съединения при реакции на електрофилна циклизация и

циклоизомеризация на фосфорилирани  $\alpha$ - и  $\beta$ -хидроксиалени. Всички представени по защитата материали напълно отговарят на изискванията на ЗРАСРБ, Правилника на ШУ „Епископ Константин Преславски“ и Препоръчителните изисквания на ФПН на ШУ. С пълна убеденост и без колебание давам **положителна оценка** за проведеното изследване, постигнатите резултати и научни приноси и предлагам на почитаемото научно жури да присъди 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, докторска програма Органична химия.

28. 01. 2015 г.

София

Рецензент:

  
(проф. д-р Валерий Христов)