

## РЕЦЕНЗИЯ

от д-р Петко Маринов Иванов – професор в Институт по органична химия с Център по фитохимия при Българска академия на науките

на материалите, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност **‘професор’** в Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“

по област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика  
професионално направление 4.2. Химически науки (Физикохимия)

В конкурса за ‘професор’, обявен в Държавен вестник, бр. 32 от 22.04.2016 г. и в интернет-страница на Пловдивски университет "Паисий Хилендарски" за нуждите на катедра Физикохимия към Факултет Химически, са подадени документи от **единствен кандидат**: доцент д-р Васил Борисов Делчев от Пловдивски университет "Паисий Хилендарски", катедра Физикохимия към Химически факултет.

Представената от доц. д-р Васил Делчев документация по конкурса е в съответствие с Правилника за развитие на академичния състав на ПУ и включва следните документи: молба по образец до Ректора на ПУ за допускане до участие в конкурса; автобиография по европейски формат; диплома за образователна и научна степен „магистър“; диплома за образователна и научна степен „доктор“; свидетелство за академична длъжност „доцент“; диплома за научна степен „доктор на науките“; списък на научните трудове, цитирания, участия в конференции; справка за спазване на специфичните изисквания на съответния факултет, съгласно чл.76.(4) от ПРАСПУ; декларация за оригиналност и достоверност на приложените документи; анотации на материалите по чл.76 от ПРАСПУ включително самооценка на приносите; преписи от протоколи от КС, ФС, АС във връзка с конкурса; Държавен вестник бр. 32/22.04.2016 г. с обявата на конкурса (копие); справка за учебна работа; служебна бележка за научноизследователска дейност; копия от документи удостоверяващи ръководство на докторанти; документи удостоверяващи правоспособност за извършване на дейности с източници на йонизиращи лъчения.

Кандидатът доц. д-р Васил Делчев е приложил общо 52 научни труда, и списък на 7 научноизследователски разработки. Приемат се за рецензиране 52 научни труда, от които 26 са извън дисертацията за д-р. Разпределението на научните трудове по съответни рубрики е както следва: 37 научни публикации в списания с импакт фактор (35 в международни списания с импакт-фактор); 15 публикации в списания без импакт фактор; 30 научни публикации в списания с импакт фактор, които не са били включени в конкурса за АД „Доцент“; 19 научни публикации в списания с импакт фактор, които не са включвани в предишни процедури по конкурси.

Доцент Васил Делчев е завършил висше образование с образователно-квалификационна степен магистър в Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“ (1998 г.), Химически факултет, специалност химия, специализации „химик-органик“ и „учител по химия и химична

технология“, със среден успех от курса на обучение „Отличен 5.66“ и положени държавни изпити със среден успех „Отличен 6.00“. Защитил е дипломна работа на тема „*Ab initio* изучаване на ротамери и кето-енолна тавтомерия на малонов алдехид“ с оценка „Отличен 6.00“. Защитил е дисертация за образователна и научна степен „доктор“ през 2002 г. с тема на дисертационния труд „*Електронна структура и вибрационни спектри на 1,3-пропандиал и 2,4-пентандион и тавтомерните им енолни форми*“ (научна специалност 01.05.01 – Теоретична химия). Защитил е дисертация за „доктор на науките“ през 2013 г. на тема „*Изследване на водородните връзки, протонния пренос и релаксационните механизми на възбудените състояния на  $\beta$ -дикарбонилни и ароматни биоорганични съединения*“. Започва работа в ПУ, Химически факултет, катедра Физикохимия като химик през м. октомври 1997 г. Последователно е асистент (ноември 2000 г. – декември 2002 г.), старши асистент (януари 2003 г. – септември 2004 г.), главен асистент (октомври 2004 г. – февруари 2007 г.), доцент от 2007 г. Доцент Делчев има около 19 г. трудов стаж, от които повече от 9 години на длъжност „доцент“, като същите са по специалността и в ПУ „Паисий Хилендарски“. Специализирал е в Технически университет на гр. Виена и Технически университет на гр. Мюнхен (пост-докторска позиция в групата на проф. Домке). През последните години има пет участия с лекции в Еразмус обмен – Тракийски университет, Одрин; семинари (4) в Германия, Австрия и Турция.

Учебната заетост на доц. Делчев през последните 5 учебни години възлиза общо на 1492 часа, от които 582 часа са лекции по „*Строеж на веществото*“, „*Квантова химия*“, „*Квантовохимични методи*“ и „*Физикохимия*“ на студенти от специалности „Химия“, „Компютърна химия“, „Медицинска химия“, „Биология и химия“, „Анализ и контрол“, и „Химия с английски език“ (с лекциите на английски език). Ръководител е на лаборатория „Рентгеноструктурен анализ“ към катедра „Физикохимия“. Член на Факултетния съвет на Химическия факултет при ПУ. Рецензирал е научни съобщения за 10 престижни международни списания. Ръководител на двама докторанти – един защитил през 2011 г., а другият е отчислен с право на защита в края на 2015 г. Ръководител е бил на пет защитили дипломните си работи студенти, а в момента ръководи изследователската работа на още двама дипломанти. Има 4 участия в научни журита. Автор е на учебни помагала: „*Квантовохимични методи*“ (2010 г.), „*Квантова химия*“ (2016 г.), Е-лекционен курс по „*Физикохимия*“ I част, Е-лекции по „*Квантовохимично моделиране*“.

Общият брой публикации на доцент Делчев е 76, цитирани общо 254 пъти. Девет от работите, участващи в конкурса, са публикувани в години когато съответните списания са били с импакт-фактор по-висок от 2.0, например, по 2 публикации в *J. Phys. Chem. A* и *Journal of Photochemistry and Photobiology*, и по една работа в *Monatsh. Chem., Phys. Chem. Chem. Phys., Spectrochim. Acta A, Journal of Molecular Modeling, RSC Advances*. Около 20% от работите са в издания с ограничено разпространение, като „Научни трудове, ПУ“, „Научни трудове УХТ“,

„Съюз на учените в България“, сборници от научни конференции. Представя 12 самостоятелни работи, а в други 34 работи е кореспондиращ автор, т.е. за резултатите представени в около 90% от публикациите доц. Делчев е отговорен автор – не буди съмнение неговият личен принос. 25 публикации са само с двама автори, 9 – с трима автори, 3 – с четири, 2 – с пет и една със седем автори. 10 работи, публикувани в издания на ПУ, УХТ и Съюза на учените са на български език, а всички останали на английски. Има 10 участия в международни научни конференции и 30 участия в национални научни конференции и сесии. Броят цитирания на включените в материалите по конкурса работи е 190, като 154 от тези цитати не са използвани при предхождащи процедури. 160 цитата са в специализирани научни списания в чужбина, а 13 в глави от книги. Работа с пореден № 7 е цитирана 41 пъти; работи 14 и 47 съответно – 23 и 25 пъти.  $h=9$  (Scopus);  $h=8$  (според представения списък с цитати). Според статистиката от практиката ми по рецензиране на материали по процедури за заемане на академични длъжности, стойност на  $h$  в интервала 6-9 е добра атестация за участник в конкурс за заемане на академична длъжност „доцент“. Убеден съм, обаче, че по-новите работи (от последните 3-4 години) тепърва ще бъдат добре цитирани.

Има участие в 6 научно-изследователски проекта, финансирани от Фонд Научни изследвания при Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“, на 2 от които е бил ръководител. Участвал е в реализирането на един проект финансиран от Фонд Научни изследвания при МОН. Насоките на изследване са формулирани от г-н Делчев като акцентирани върху (1) *изследване на структури и реакции в основно състояние* и (2) *изследване на структури и реакции във възбудено електронно състояние* („**Самооценка на приносите**“). Изследвани са преди всичко механизми на протонен пренос, фотоциклодимеризация, фотодисоциация на връзки и реакционни пътища на възбудени състояния (деактивация на възбудени състояния до основно състояние). Около 95% от публикациите по конкурса се отнасят към посочените по-горе две основни направления в проучванията на кандидата. Сравнението на резултатите от изследванията на обектите в основно и възбудени състояния показва, че затруднени преструктурирания в основно състояние се осъществяват по-лесно през деформации на структурите във възбудено състояние. Изследвани са електронна структура, водородни връзки, протонен пренос и/или релаксация на възбудени състояния на  $\beta$ -дикарбонилни и ароматни биоорганични съединения и техни аналози, всички с хетероатом в пръстена: малоналдеhid и  $\beta$ -цистеаминилмалонова киселина (4 работи); ацетилацетон и 3-оксопропионил халогениди (8 работи); барбитурати (5 работи); нуклеотидните бази аденин, гуанин, тимин, цитозин и урацил (20 публикации); нуклеозида уридин (4 работи); серотонин (2 публикации); по едно изследване върху 4-пиримидинон, хидроксиметил пиридиин, 2,4-диаминопиримидин, ксантин и хипоксантин. Представени са проучвания и върху 2-фенилетанол [43], псевдоефедрин [53],

NХО-модифициран пептид [69] и комплекси на метални йони ( $V^{5+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) с органични лиганди [71,73].

Първите изследвани от доц. Делчев системи са малоналдеhid и ацетилацетон: определяни са геометрии и стабилност на конформери на енолните форми [19], вътрешномолекулен протонен пренос (кетон-енолна тавтомерия) и зависимост на резултатите от включване в базиса на поляризационни и дифузни функции [35], механизми на фотоциклодимеризация (малоналдеhid [49]) и фотодисоциация на O—H връзка (реакционните пътища във възбудено състояние при късане на силна вътрешномолекулна водородна връзка в енолната форма на ацетилацетон при ротации около C—C, C=C и C—O връзки [52]), като за целта са използвани алгоритми от типа на „драйверна техника“ (релаксиращо сканиране) и линейна интерполация, представена чрез вътрешни координати. Показано е, че разкъсването на тази силна водородна връзка може да стане през  $^1\pi\sigma^*$  възбудено състояние на един конформер, което възбудено състояние релаксира до основно състояние на друг конформер през  $S_0/S_1$  конично сечение. Безизлъчвателните релаксации на  $^1\pi\sigma^*$  възбуденото състояние са типични механизми за конформациите генерирани при ротации около двойната C=C връзка; ротациите около C—O и C—C връзките не водят до  $S_0/S_1$  конични сечения [52]. Интересно изследване е проведено с цел да се оцени ефекта върху вътрешномолекулярния пренос на протон в енолната форма на ацетилацетон при включване на молекулата в хидрофобната кухина на природния  $\beta$ -CD [64]. Установено е, че това води до забавяне на реакцията за пренос на протон.

Изследванията върху нуклеотидни бази в основно състояние (почти изключително в периода 2004г.-2009г.) [22,26,29,32,39-42] изясняват механизми на вътрешномолекулен и междумолекулен протонен пренос. Установено е, че включването на свързани с водородни връзки протонни молекули (вода, метанол, етанол, *изо*-пропанол) променят механизма на реакциите и ускоряват тавтомерните превръщания. За цитозин [42] и урацил [40] е установено, че комплексите с метанол са по-стабилни от тези с вода, т.е. молекули метанол могат да заместят конкурентно молекули вода в комплекси с тези бази. За да се обяснят процесите на безизлъчвателна релаксация на възбудените състояния (а от там и тяхната фотостабилност) са търсени конични сечения  $S_0/S_1$  на нуклеобазите (2010г.-2013г.; [47,50,55,57,59,62,63,67,76]). Направен е извод, че реакционните пътища свързани с деформация на ароматните пръстени на нуклеобазите през възбудените състояния включват конични сечения  $S_0/S_1$ , като свързаните с тях структури са разположени предимно в пресечните точки на потенциалните повърхнини на основните и възбудените  $^1\pi\pi^*$  електронни състояния. Проучени са механизми на фотоциклодимеризация (безбарьерно през реакционните пътища на  $^1\pi\pi^*$  възбудените състояния) през конични сечения  $S_0/S_1$  на две молекули урацил до *цис-син* циклобутанови и оксетанови структури [46,65]. Познанията по процесите на безизлъчвателна релаксация на възбудени състояния и локализиране на  $S_0/S_1$  конични сечения са обогатени и с разглеждания

върху барбитурати, 2,4-диаминопиримидин, 4-пиримидинон, ксантин и хипоксантин. При серотонин са изследвани комплекси с водородни връзки с молекули вода [60] и ефекта на хидратираната вода върху вертикалните им енергии на възбуждане [61].

Повечето от изследваните обекти са биоорганични съединения, изследвани през последните десетилетия от много автори с методите на изчислителната/квантова химия. Интересът на изследователите към тези съединения е свързан с интензивните проучвания на важни биомакромолекули в чийто състав те присъстват. Похвално е, че доц. Делчев е успял да намери ниша от проблеми върху решаването на които да насочи усилията си: конформационни превръщания/кето-енолна тавтомерия – как те протичат в основно и възбудени състояния; проучване на релаксационни пътища на фотовъзбудени състояния; ефекти на разтворителя, както като поляризираща обектите среда, така и като активен участник в механизма на реакцията чрез каталитичния ефект на индивидуални молекули на протни разтворители. Използваните в изследванията методи са подходящо избрани и всички те представят алгоритми имплементирани в широко използвани софтуерни пакети, до които доц. Делчев по един или друг начин е имал достъп през годините. Тук трябва да се отбележи, също така, че доц. Делчев работи напълно сам в ПУ, не твори в среда с традиции в областта на квантовата химия. Още повече, доколкото ми е известно, той не разполага и със собствена високопроизводителна хардуерна осигуреност, а в значителна част от случаите е използвал външни изчислителни ресурси (включително и на ИОХЦФ-БАН – клъстер МАДАРА).

Проведените от доц. Делчев изследвания са от фундаментален характер, а получените резултати – от интерес за органичната и биоорганичната химия. Получени са нови знания и са разширени познанията ни за изследваните обекти. Имам някои критични забележки към кандидата:

- Изобщо не се коментира, в случаите при които се разглеждат системи от тип „супермолекула“, по какъв начин са генерирани изходните геометрии. Това се отнася, както за разглежданията, свързани с проучване на ефекта на протни разтворители върху изследваните процеси (например, включване в разглежданията на различен брой молекули вода), така и за случая на комплекси на включване на молекула ацетилацетон в хидрофобната кухина на  $\beta$ -CD. Какъв е мода на включване на субстратната молекула? Е ли това комплекс на включване или външен комплекс на свързване откъм хидрофилната стена? В състояние ли е молекула ацетилацетон да измести водни молекули от кухината (“frozen water” – молекули вода с ограничени степени на свобода)? Разглеждания на изолиран комплекс, а не в естествения за природните циклодекстрини разтворител вода представят много опростен модел. Има стандартни симулационни техники чрез които могат да се получат по-надеждни изходни геометрии за разглежданията свързани с отчитане на ефекта на молекули на протни разтворители. Доц. Делчев е подходил доста наивно при подготовка на тези изчислителни експерименти.

- Намирането на двумерен максимум („hilltop“) при анализ на енергетична потенциална повърхнина не е основание за извод, че друг механизъм е предпочетен, а по-скоро за

несходящо търсене. Чрез подходящи деформации по направление на собствените вектори, отнасящи се до имагинерните честоти, е възможно да бъдат намерени и едномерни максимуми (седловинни точки), представляващи възможни преходни състояния. Подобни анализи не винаги са възможни при използване на стандартни софтуерни пакети и в такива случаи се налага да се разработят и съответните средства за решаване на проблема.

- Нищо не се коментира за ролята на квантов ефект, известен като „тунелен ефект“. Е ли от значение при изследваните процеси (протонен пренос)?

- Някак си самоцелно са правени в някои работи пресмятания с различни базиси, без да са правени заключения за предпочетен избор на базис за последващи проучвания.

- Отдавна е известно, че за VЗLYP функционала, който направи популярен DFT метода сред химичната общност, са констатирани много слабости. Многобройните „успешни“ приложения в миналото се дължат на „щастливо“ компенсиране на грешки: дава занижени реакционни бариери, не е в състояние да моделира взаимодействия на привличане на средни разстояния (дисперсионни и  $\pi \dots \pi$  привличане), и т.н. За водородни връзки е определено непригоден. Препоръчително е г-н Делчев да се запознае по-задълбочено с възможностите на по-новите разработки в областта и да направи по-удачен избор за бъдещите си изследвания.

- Най-съществените ми резерви са по отношение на ограничения брой проблеми и обекти, които доц. Делчев е проучвал през едва 20-годишната си научно-изследователска дейност, а най-вече и поради неангажираността с каквито и да е методични разработки в областта на изчислителната химия, чиито методи изключително е използвал в работата си.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Документите и материалите, представени от доц. дхн Васил Борисов Делчев **отговарят на всички** изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на ПУ „Паисий Хилендарски“. Кандидатът в конкурса е представил **значителен** брой научни трудове, публикувани след материалите, използвани при участието в конкурс за заемане на академичната длъжност ‘доцент’. В работите на кандидата има оригинални научни приноси, които са получили международно признание като представителна част от тях са публикувани в списания, издадени от международни издателства. Научната и преподавателската квалификация на доц. дхн Делчев е несъмнена. Постигнатите от него резултати в учебната и научно-изследователската дейност, **напълно** съответстват на специфичните изисквания на Факултета по химия, приети във връзка с Правилника на ПУ за приложение на ЗРАСРБ.

Предвид посочените по-горе критични бележки, намирам за основателно **да не дам положителна** оценка и **да не** препоръчам на Научното жури да изготви доклад-предложение до Факултетния съвет на Факултет по химия за избор на доц. дхн Васил Борисов Делчев на академичната длъжност ‘професор’ в ПУ „П. Хилендарски“ по професионално направление 4.2. Химически науки (Физикохимия).

20.08. 2016 г.

Рецензент: .....

Проф. дхн Петко Иванов