

СТАНОВИЩЕ

от д.н. Пантелей Петров Денев, професор по органична химия Университет по хранителни технологии - Пловдив

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“

по област на висше образование 4. Природни науки професионално направление 4.2. Химически науки докторска програма „Аналитична химия“

Автор: Димитър Генчев Стоицов

Тема: **Отнасяне на ЯМР и вибрационни спектри при потвърждаване и разкриване на структурите на ароматни органични и металоорганични координационни съединения**

Научни ръководители:

проф. д.х.н. Пламен Николов Пенчев ПУ „Паисий Хилендарски“

доц. д-р Марин Нейков Маринов Аграрен университет-Пловдив

1. Общо представяне на процедурата и докторанта

Настоящото становище е изготвено въз основа на заповед № РД-22-1706/21.07.2025 г. на ректора на Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“, с която съм определен за член на научното жури за осигуряване на процедура по защита на дисертационен труд на тема „Отнасяне на ЯМР и вибрационни спектри при потвърждаване и разкриване на структурите на ароматни органични и металоорганични координационни съединения“ за придобиване на образователна и научна степен „доктор“ в област на висше образование 4. Природни науки; професионално направление 4.2. Химически науки; докторска програма „Аналитична химия“. Автор на дисертационния труд е Димитър Генчев Стоицов докторант в редовна форма на обучение към катедра „Аналитична химия и компютърна химия“ с научни ръководители проф. д.х.н. Пламен Николов Пенчев Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“ доц. д-р Марин Нейков Маринов. Аграрен университет-Пловдив.

Докторантът е представил комплект от материали по процедурата, които отговаря на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България, правилника за неговото прилагане и е в съответствие с чл. 36 (1) от правилника за развитие на академичния състав на ПУ- Паисий Хилендарски (от 16.12.2024 г.).

2. Актуалност на тематиката

Целта на дисертацията е да предостави напълно отнесени ЯМР данни, подкрепени с частично отнесени вибрационни данни, за нови или познати органични съединения от различни класове, за които не съществуват или съществуват само частично и/или грешно отнесени ЯМР и вибрационни данни в литературата.

За разбирането на биологичната активност и действие на органичните съединения, от особена важност е потвърждаването и разкриването на структурата им. За целта съществуват различни подходи, основани на качествени реакции, спектрални методи за анализ или комбинация от двете. Непрекъснатото развитие на инструменталните методи за анализ дава възможност за регистрация на широк обхват от спектри, предоставящи разнообразна информация за структурата на органичните съединения.

Пълните и точните отнасяния на ЯМР спектри имат за цел не само да допълнят пропуските и да посочат грешките при потвърждаването или разкриването на определени структури, но и да подпомогнат развитието на ЯМР базите данни. Вероятността да се намерят напълно отнесени ЯМР данни за структури на нови или рядко срещани органични съединения е много малка. За това през годините са създадени много ЯМР спектроскопски техники и компютърни програми за интерпретация на ЯМР спектри, които да улеснят определянето на структурата и значително да намалят човешките грешки при интерпретацията на ЯМР спектри. Такива подобрения в съществуващите ЯМР референтни и създаването на нови бази данни, предоставящи напълно и точно отнесени ЯМР данни за структурите са от особен интерес за ЯМР спектроскопистите.

3. Познаване на проблема

Докторантът Димитър Стоицов демонстрира задълбочено познание на тематиката, свързана с дисертационния труд. В дисертацията са цитирани 157 източника, като значителна част от тях са публикувани през последните 10 години. Обзорът обхваща обобщена информация за тези видове ЯМР спектри, които са използвани за потвърждаване или разкриване на молекулните структури, представени в изложението на дисертацията, както и някои по-често срещани техни разновидности. Разгледана е преди всичко структурната информация, която даден вид ЯМР спектър може да предостави за свързаността и разположението на атомите в структурата на веществото. Допълнително са коментирани различни фактори, влияещи върху отместванията на ^1H и ^{13}C сигналите.

В дисертацията вибрационните спектри са използвани като помощно средство за потвърждаване на присъствието на някои функционални групи в потвърдените и разкритите структури. Поради това е направен литературен преглед на честотните интервали на вибрационните ивици на $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2$, ароматни CH и $\text{C}=\text{C}$ връзки, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, NH и NH_2 .

Обзорът дава също обобщена информация за класовете съединения (флуоренилспирохидантоини, нафтопиранони, пиримидинови комплекси на Au(III) и Cu(II)), диспироимидазолидини, N-фенил-2-(2,2,2-трихлороацетамидо) бензамиди и 1H-бензо[d]изохинолин-1,3(2H)-диони), засегнати в изложението на дисертацията, както и за ЯМР софтуери, намиращи приложение при потвърждаването и разкриването на органични структури.

Разделите в литературния обзор завършват с анализ и обобщение на литературата, което доказва, че докторантът е способен да търси, систематизира и критично анализира научна литература.

4. Методика на изследването

За постигане на поставената в дисертацията цел – предоставянето на напълно отнесени ЯМР за нови или познати органични съединения от различни класове, за които не съществуват или съществуват само частично и/или грешно отнесени ЯМР и вибрационни данни в литературата. За реализиране на поставената цел, докторантът Димитър Стоицов е извършил следното:

- запознаване с особеностите на тези видове едномерни и двумерни ЯМР спектри, които са засегнати в дисертацията и най-вече със структурната информация, която могат да предоставят;
- запознаване с тези класове органични съединения, включени в дисертацията;
- пълно отнасяне на едномерни и двумерни ЯМР спектри, както и частично отнасяне на някои характеристични ивици в FTIR, ATR и Раман спектри;
- симулиране на ЯМР спектри със *софтуера MestrelNova* и с *Python пакета NMRSim* на някои три-, четири- и петспиновни системи от типа ABX , $AA'XX'$, $AA'BB'$, $AA'MM'X$ и $AA'BB'X$, които се срещат в част от съединенията;
- импортиране на част от отнесените ЯМР данни за флуоренилспирохидантоините и нафтопираноните в базата данни *NMRShiftDB* по покана на един от създателите ѝ, *Stefan Kuhn*, заедно със структурите им и суровите едномерни и двумерни ЯМР спектри.

Докторантът Димитър Стоицов е усвоил отлично използваните методи в областта на органичния анализ и е придобил знанията и уменията, които са необходими за придобиване на образователната и научна степен „доктор“.

5. Характеристика и оценка на дисертационния труд и приносите

Дисертацията има интердисциплинарен характер. Написана е на 144 страници и съдържа 38 таблици и 27 фигури. Библиографската справка обхваща 157 литературни източника. Дисертационният труд включва следните раздели: Увод; Литературен обзор озаглавен „**Кратък обзор на някои едномерни и двумерни ЯМР спектри, характеристични вибрационни интервали и класове органични съединения**“; Цел и задачи; Материали и методи; Резултати от спектралните отнасяния Заключение и приноси; Литература. Преобладаващата част (75 страници) има разделът, посветен на спектралните отнасяния на ЯМР спектралните данни, разкриване и потвърждаване структурите на изследваните съединения. Изводите и приносите са обобщени както следва:

Обогатяване на наличната информация с напълно отнесени ЯМР и частично отнесени вибрационни данни за 23 органични съединения, като 7 от тях са проверени, че са нови. Представени са NOSE предсказания на химичните отмествания на ^{13}C сигналите на 14 от потвърдените органични структури, респективно на трите нафтопиранона, двата лиганда (2,4-дитиоурацил и 2-тиоурацил), седемте бензамидови производни и двата 1H-бензо[d]изохинолин-1,3(2H)-диона. Базите данни NMRShiftDB са обогатени със структурите на флуоренилспирохидантоините и нафтопираноните наред с отнесените за тях ^1H и ^{13}C химични отмествания и ^1H мултиплетности.

Коригирани са грешки при отнасянето на ЯМР данни, представени в предишни публикации на други автори, за четири от органичните структури (5'-оксоспиро(флуорен-9,4'-имидазолидин)-2'-тион, 2,4-дитиоурацил, N-[(2H-1,3-бензодиоксол-5-ил)метил]-2-(2,2,2-трихлороацетамидо)бензамид, 2-амино-1H-бензо[d]изохинолин-1,3(2H)-дион), включени в дисертацията. Установено е, че 4-(8-пропил-2,4-дитиоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-ил)спиро[1,5-дихидро-1,5-бензодиазепин-2,3'-индолин]-2'-он се намира в равновесие с негов тавтомер.

6. Преценка на публикациите и личния принос на докторанта

Представени са 4 научни съобщения по дисертационния труд, публикувани в специализирани и мултидисциплинарни международни списания. Две от тях в списание от втори квартал (Q2) 2x20 т., една в списание от Q4 12 т. и една в рецензирано но неиндексирано списание – 10 т. Общият наукометричен резултат от публикуваните статии е 62 точки, което надвишава националните минимални изисквания за придобиване на ОНС „доктор“ и изискванията на Правилника за развитие на академичния състав на ПУ- „Паисий Хилендарски“ (изискуеми 30 точки). Докторантът е първи автор в две от публикациите, представил е документи за участие в една научна конференция и участие в един международен научен проект. Димитър Стоицов е представил декларация, че резултатите и приносите на проведеното

дисертационно изследване са оригинални и не са заимствани от изследвания и публикации, в които той няма участие.

7. Автореферат

Авторефератът е от 34 страници, написани на ясно и стегнато, отразява последователността на изследванията описани в дисертационния труд и води логично до формулиране на основните постижения на докторанта. Използван е коректен научен език, а дискутираните превръщания и получените резултата са надлежно онагледени с 18 фигури и 24 таблици.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд съдържа научни, научно-приложни и приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката и 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“. Димитър Стоицов демонстрира солидни теоретични знания и практически умения в анализа и структурата на органичните съединения, което показва, че е придобил способността самостоятелно да планира, провежда и докладва научни изследвания. Поради гореизложеното, убедено давам своята положителна оценка за изследването, постигнатите резултати и декларираните приноси, представени в дисертационния труд и автореферата и предлагам на да се присъди образователната и научна степен „доктор“ на Димитър Генчев Стоицов в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика. професионално направление 4.2. Химически науки, докторска програма Аналитична химия.

15.08.2025 г.

Изготвил становището:
проф. д.н. Пантелей Денев