

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Росица Димитрова Николова,
Факултет по химия и фармация, Софийски Университет “Св. Климент Охридски”
относно представените документи на **доц. д-р Юлиан Димитров Загранярски**
по конкурс за професор в професионално направление 4.2. Химически науки, научна
специалност Органична химия (Органичен синтез) за нуждите на катедра Органична
химия и фармакогнозия на Факултет по химия и фармация, Софийски Университет “Св.
Климент Охридски”
обявен в Държавен вестник, бр. 67/09.08.2024 г.

Единственият кандидат, кандидатствал и допуснат до участие в конкурса е доц. д-р Юлиан Димитров Загранярски, който работи в групата по Органичен синтез към катедра Органична химия и фармакогнозия на Факултета по химия и фармация.

Юлиан Загранярски е завършил магистърска степен в Химическия факултет на Софийския университет през 2001г. като магистър по химия - направление Органична и аналитична химия.

През ноември 2002 год. след конкурсен изпит е назначен като асистент в Катедра Органична химия на Химически факултет към СУ „Св. Климент Охридски“, през 2005 год. е повишен в старши асистент, а през 2008 год. в главен асистент в катедрата по Органична химия и фармакогнозия. Междувременно изработва и през 2008 год. защитава докторска дисертация на тема “Приложение на имини на диметилфосфинил-метанамина за синтез на пиролидини и α -аминофосфонови киселини, съдържащи диметилфосфинилна група” под ръководството на проф. д-р Александър Добрев и доц. д-р Цветанка Чолакова. От 2017 г. досега е доцент в същата катедра.

Д-р Загранярски е бил на три пост-докторантски специализации (общо 36 месеца) в Лабораторията по периленови багрила на проф. Клаус Мюлен в Макс Планк Институт за полимерни изследвания, Майнц, Германия за периодите 02.2011-07.2012; 07.2013-09.2014 и 07.2015-09.2015 год. През 2005 г. е участвал в международна школа за млади преподаватели в Малта.

Обща характеристика на постъпилите материали и допустимост

Доц. д-р Юлиан Загранярски е представил всички изискуеми документи на електронен носител, които са в съответствие със ЗРАСРБ, неговия правилник, Правилника за условията и реда за придобиване на НС и заемане на АД в СУ „Св. Климент Охридски” и Препоръките за критериите при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ за професионално направление „Химически науки”, свързани с процедура за заемане на академичната длъжност „Профсор”. Представената документация е подготвена съгласно всички изисквания и препоръки.

Приложени са:

- **По показател А1.**

50 точки

Кандидатът доц. д-р Загранярски е защитил дисертационния си труд на тема “Приложение на имини на диметилфосфинил-метанамина за синтез на пиролидини и α -аминофосфонови киселини, съдържащи диметилфосфинилна група” през 2008 г., разработен в катедра Органична химия на ХФ при СУ.

- **По показател В4.**

125 точки

Представен е хабилизационен труд на тема „Синтез и приложение на нови класове нафталенови и периленови багрила и пигменти“ в обем от 34 страници, от които 24 страници собствени резултати.

Хабилизационният труд се базира на най-значимата част от изследванията на кандидата. Подчертана е важността на тематиката с оглед възможностите на приложение в редица съвременни технологии като фотониката, биомаркирането и биовизуализацията, а също и в органични соларни клетки, органичните полупроводници и OLED технологиите. Аналитично и задълбочено са представени литературните данни по проблема както и собствените резултати..

Всички публикации са по тематиката на конкурса, отпечатани в авторитетни специализирани международни списания, реферирани в SCOPUS и ISI Web of Science с импакт фактор и с Q1.

По този показател кандидатът надвишава минималните изисквания от 100 точки.

- **По показател Г7.**

335 точки

По настоящия конкурс са представени 15 научни публикации, от които 9 са публикувана в специализирани международни списания с Q1 (60%), 5 - в списания с Q2

(33%) и 1 в списание без импакт фактор и без импакт ранг (7%). И по този показател кандидатът надвишава минималните изисквания по ЗРАСРБ от 200 точки и изискванията на Правилника на ФХФ от 220 точки.

Голяма част от научните съобщения, с които доц. д-р ЗаграняРСки участва в конкурса са публикувани в значими за научната област издания с висок импакт фактор, а 5 от тях в списания с импакт фактор над 5: *Organic Letters* IF 6.41, *Chemical Science* IF 9.49, *Angew. Chem.* IF 15.81, *J. Mater. Chem. B* IF 6.64, *J. Am. Chem. Soc.* IF 14,76.

• **По показател Д11.** 242 точки

До подаване на документите са забелязани 121 цитата, регистрирани в Scopus по публикациите, включени в конкурса. Минималните изисквания по този показател за ФХФ са 70 точки, кандидатът е представил 121 цитата, с което трикратно надхвърля изискванията.

• **По показател Е.** 211 точки

• Справката за участие в изследователски проекти включена в автобиографията показва участие в 2 проекта и ръководител на партньорска организация в 3 проекта с ФНИ. Привлечените средства като ръководител са в размер на 455 000 лв.

• **По показатели Ж** 210 точки

Включва допълнителни изисквания на Факултета по Химия и Фармация.

Н-индекса на доц. д-р ЗаграняРСки в Scopus е 11. Кандидатът е представил и 10 дипломни работи и един научен проект към ФНИ на СУ , на който е ръководител. и 1 като участник.

Д-р ЗаграняРСки и по този показател надхвърля изисквания минимум от 70 точки трикратно.

• Авторска справка за основни научни приноси в обем от 13 страници;

Справката за научните приноси подчертава личните приноси на кандидата в областта на органичния синтез и охарактеризиране на нафтаенови и периленови багрила и пигменти с потенциал за приложение в практиката.

- Резюмета на научните публикации
- Информация за участие в национални и международни научни конференции – 6 национални и 12 международни форуми (включена в автобиографията) ;
- Справка за преподавателска дейност (включена в автобиографията);

Анализът на представените резултати показва, че д-р Загранярски не само изпълнява, но и по повечето показатели многократно надхвърля минималните изисквания по конкурса.

Представените научни съобщения, на кандидата, са в научната област, по която е обявен конкурсът. **Научните изследвания** на доц. д-р Юлиан Загранярски са в областта на органичния синтез и са свързани главно разработване на нови методи за синтез, спектрално охарактеризиране и търсене на възможности за практическо приложение на нафталенови и периленови багрила и пигменти. В приложената справка авторът ги е групирал тематично в три направления:

- Синтез и приложение на багрила на базата на 1,8-нафталимидите

Разработени са синтетични подходи за получаване на заместени 1,8-нафталимиди от достъпни и изходни вещества в мултиграмова скала. Синтезирани са дитиоло- и диселенолозаместени 1,8-нафталимиди, 1,8-нафталимидни производни с кондензирани с бензофуранови, както и с бензо- и нафтодиоксинови фрагменти. Изследвани са електрохимичните им и флуоресцентни свойства като е проследено влиянието на халогенни и алкилови заместители.

Синтезата 1,8-нафталимидните производни, кондензирани с два бензофуранови фрагмента протича *one pot* като региоселективна тандемна реакция на $SN-Ar/C-H$ активиране с високи добиви. Като изходни вещества са използвани имиди и диестери на 1,8-нафталанхидрида. Диестерните производни са предпочетени, тъй като влияят благоприятно във всички стадии на тандемната реакция.

Синтезирани са пери-дитиолозаместени 1,8-нафталимидни производни, от 1,8-нафталанхидрид в три стъпки – халогениране, имидизация и нуклеофилно заместване с елементна сяра, с различна дължина на алкиловата верига, съдържащи халогенните заместители (Cl или Br) в позиции 3 и 6 и е изследвано влиянието на заместителите върху редокс свойствата. Установено е, че редокс потенциалите са чувствителни главно към това дали Cl- или Br- заместителите са налични в структурата на молекулата, докато дължината на алкиловата верига определя кинетиката на редокс реакциите. Хлорозаместеното производно с по-къса алкилова верига показва най-добрата кинетика, както за редокс реакции с ниско, така и за високо напрежение.

Разработен е прототип на OLED тестово устройство на основата на диоксилкондензираните продукти.

За първи път са синтезирани и охарактеризирани 3,4,5,6-тетрахлоро- и 3,4,5,6-тетрабromo-1,8-нафталанхидриди.

Предложен е нов синтетичен протокол за получаване на бензоксантиенимиди под микровълново лъчение в присъствие на Cu катализатор. Получени и охарактеризирани са и нафталимиди, кондензирани с бензоксантинов, бензотиоксантинов и бензоакридинов фрагмент. Бензоксантиенимида и бензоакридинимида като фотосенсибилиатори показват обещаващ потенциал за приложение като флуоресцентни сонди за изображения и като светлинно активирани терапевтични средства.

- Синтез и приложение на багрила на базата на периленимидите

Синтезирани са серия пигменти, базирани на перилен, нафтален и бензен сепарирани push-pull системи, съдържащи NH- и карбонилни групи, което дава възможност за образуване на значителен брой междумолекулни водородни връзки. Наличието на имиден акцепторен фрагмент и карбаматен електронодонорен заместител води до сформирането на силен диполен момент и батохромно изместена абсорбция, дължаща се на push-pull ефекта. Много високата фото- и термостабилност на предложените пигментни структури гарантират сериозен потенциал за приложение във високите технологии.

Разработени са серия нови периленмоноимиди, съдържащи шестчленен акридинов хетероцикъл. Синтезът се базира на тандемна паладий-катализирана реакция, включваща последователно аминироване по Buchwald-Hartwig, последвано от вътрешномолекулно C–N-активироване. Изследвани са оптоелектронните им свойства и е установено, че наличието на хлор в бей-позициите на периленовото ядро (водещо до значително усукване на периленовото ядро води до високи квантови добиви на флуоресценция от 47% до 70% и това наред с високата им фотостабилност ги квалифицира като полезни излъчватели в близката инфрачервена област за приложения като биомаркери и защитни мастила.

За първи път е разработен синтетичен метод за получаване на серия от периленимиди с диоксепинов хетероцикъл. Изследвани са спектроскопските свойства в отсъствието и присъствието на метални катиони на новосинтезираните производни на периленмоноимид, съдържащи седемчленен хетероцикъл и 1,8-диаминосаркофагин или N,N-диметиламиноетил хелаторни фрагменти, за да се оценят техните потенциални

приложения като PET оптични сензори за такива аналити. Използвани са DFT и TDDFT изчисления за допълнително изясняване на наблюдаваните ефекти.

Синтезирани са представители на периленмоноимидите – хромофор с висок квантов добив на флуоресценция от 60% в диапазона на дължина на вълната от 700 до 1000 nm и отлично фотоизлъчване. С използването му за първи път се демонстрира NIR SMLM изображение на лизозоми в живи клетки на бозайници при физиологични условия. Освен това, метаболитно белязана несдвоена ДНК се открива специфично на място с помощта на азидо-функционализиран ПМИ чрез химия на кликване. Тези резултати показват големия потенциал на базирани на ПМИ NIR фотоизлъчващи флуорофори за биологични приложения.

Предложена е нова синтетична стратегия за получаването на тетразаместени периленмоноимиди и за първи път е докладван синтетичен протокол за синтез на 1,6,9,10- и 1,7,9,10-тетрабромопериленмоноанхидрид. Дибутиловите естери на двата изомерни анхидрида са подложени на нуклеофилно заместване с фенол, тиофенол и селенофенол, като е наблюдавано влиянието на заместителя върху стабилността и природата на възбуденото състояние при възбуждане с видима светлина.

Изследвано е влиянието на периленов линкер върху редокс потенциалите на комплекси на [FeFe]-хидрогеназа, съдържаща периленмоноимид и тяхната каталитична способност в присъствието на оцетна киселина, чрез прилагане на циклична волтаметрия. Установено е, естеството на свързващия дитиолат има важна роля за настройването на физичните и електрохимичните свойства на синтетичните H-кълъстерни мимики и присъствието на периленовото ядро осигурява допълнителна стабилност на редуцирания вид и измества неговите редукционни потенциали към по-положителни стойности. Получените комплекси се охарактеризират със спектроскопски и аналитични техники.

Синтезирани са производни на хекса-пери-хексабензокоронен с множество места за сформирание на водородни връзки и съвместно самоасемблиране с моноалкилзаместен перилендиимид. Изследването е проведено с помощта на сканираща тунелна микроскопия (STM) в разтвор в графитен интерфейс. Данните от STM показват, че богатите на електрони хекса-пери-хексабензокоронен се самосглобяват странично с електрондефицитния ПДИ чрез предварително контролирани водородни връзки с висока точност. Повърхностната стехиометрия на двата компонента може лесно да се настрои чрез промяна на броя на водородните връзки на хекса-пери-хексабензокоронен

производните чрез насочен органичен синтез. Показано е и самосглобяването на асиметричен перилендиимид (ПДИ) с α -разклонена странична верига при различни температури в твърдо състояние. След нагряване при ниски температури се наблюдава спирално опаковане на молекулите в супрамолекулни колонни структури. След нагряване при по-високи температури се наблюдава трансформация в слоеста организация с подобрен молекулен ред. Движещата сила за тази термодинамично благоприятна реорганизация и планаризация на ПДИ димера е допълнителната междумолекулна водородна връзка между карбонилната група и ароматния водород, която също присъства в монослоеве, които се визуализират чрез сканираща тунелна микроскопия. Изследванията показват, че в зависимост от доминиращите взаимодействия могат да бъдат иницирани голямо разнообразие от сложни супрамолекулни структури с уникални свойства.

- Синтез и приложение на други кондензирани ароматни системи

Тествана е ефективността на набор от DFT функционали за оценка на енергията на възбуждане и излъчване на възбудената синглетно-триплетна енергийна разлика на три новосинтезирани съединения с потенциал за TADF. Емитерите са проектирани специално, за да позволят пренос на заряд чрез спрежение на π -електрон, като в същото време притежават високоенергийни възбудени триплетни състояния. Синтезирани са три различни донор-акцепторни системи на базата на индолокарбазол, дифениламинофлуорен и трифениламин. Индолокарбазоловото ядро само по себе си представлява електродонорна система с планарна структура и в допълнение със сравнително големия обем при заместване води до сформирването на голям торзионен ъгъл. От друга страна заместването на индолокарбазоловото ядро в позиции 5 и 11 допълнително позволява фино да се изменя електродонорната способност.

Синтезирани са на нов тип флуорофори с дибензофуранов мост, предварително моделирани теоретично. Ключова стъпка е сформирването на дибензофурановия спейсър, съдържащ нитро и карбоксиалкилова групи в подходящо положение. Поетапно нитро групата е трансформирана в дифениламинова, а естерната в акцепторния оксадиазолов хетероцикъл.

Изследвано е генерирането на заряд и процесите на рекомбинация в три нови фотосенсибилизатора (DSSCs) на базата на циклопентадитиофен с три различни донорни

системи чрез ps– μ s преходна абсорбция (ТА) и квазистационарна фотоиндуцирана абсорбционна (PIA) спектроскопия. Наблюдава се сравнително ниска ефективност на преобразуване на енергия в твърдо състояние, а фототоковете се увеличават в присъствието на добавки от литиева сол.

Синтезирана е серия от π -удължени цикло[3,3,2]азини, носещи допълнителни карбонилни групи чрез алдолна кондензация и са получени силно електронакцепторни съединения с ниско разположени LUMO енергийни нива.

Разработен е лесен, ефективен метод за синтез на аминокбензилнафтолови аналози (базис на Бети). Методът е диастереоселективен трикомпонентен, като използва (S)-фенилетиламин, като източник на хиралност. Абсолютната конфигурация на получените нови хирални съединения е определена чрез ЯМР експерименти и потвърдена чрез рентгенова кристалография. Хиралните стероидни аминокбензилнафтоли са приложени като пре-катализатори за присъединяване на диетилцинк към алдехиди с енантиоселективност до 98% ee.

Представените научни публикации са на високо научно ниво и са свързани с решаване на значими за науката и практиката проблеми, а получените нови органични съединения са с потенциално приложение в различни области. Прави впечатление широкият диапазон на изследваните съединения и използваните синтетични подходи, както и разнообразието от области на приложение в съвременните технологии. Тематиката е актуална и значима, което се доказва и от широкия отзвук в специализираната литература.

Доказателство за високото ниво на научните изследвания е и удостоверяването му с наградата „Богдан Куртев“ за „Научно постижение в областта на органичната химия“ за 2023 г.

Единствено бих искала да отбележа, че ако изследванията бяха разгледани по-аналитично, би дало възможност да се види стратегията, която е следвана при планирането им и прецизността с която са постигнали поставените цели, което за съжаление се губи, когато се представят последователно отделните публикации.

Преподавателска дейност

От постъпването си на работа в Химически факултет през 2002 г. Юлиан ЗаграняРСки се включва активно в учебната дейност на катедра Органична химия. Като асистент той води упражнения и семинари по Органична химия – I и II част за студенти от

бакалавърска степен от ФХФ и БФ на СУ. След получаване на званието „Доктор” през 2008 г. му бе възложено четенето на лекции по „Органична химия I“ за специалностите „Молекулярна биология” и „Биотехнология“, през 2014 г. беше определен за лектор на курса по „Обща и органична химия“ за специалност „Биология и английски език“. От 2017 година започва четенето на курс „Основи на органичния синтез“ за специалност „Химия“ и курс „Органична химия“ за специалност „Агробiotехнологии“. Последният курс е нов и програмата е разработена от гл. ас. д-р Загранярски, а останалите курсове са преразгледани и осъвременени.

Доц. д-р Загранярски активно участва и в преподавателската дейност на групата по Органичен синтез като научен ръководител на 10 успешно защитили дипломанти от бакалавърските и магистърските програми. Той е научен ръководител и на двама докторанти, единият от които е на етап предзащита.

Доц. д-р Загранярски се отличава с добрата си теоретична подготовка, познаване на възможностите на методите на органичния синтез, творчески подход към решаване на научни, и проблеми свързани с обучението. Високите изисквания към студентите и сериозното отношение към учебния процес са в основата на авторитета, с който се ползва от страна на колегите като преподавател по органична химия. Доц. д-р Загранярски е член на Комисията за оценка на научни проекти на ФНИ при СУ, член на Университетската комисия за обществени поръчки и заместник председател на Общото събрание на Факултета по химия и фармация.

В заключение считам убедено, че доц. д-р Юлиан Загранярски отговаря на всички изисквания на Закона за заемане на академичната длъжност **Професор** по Органична химия (Органичен синтез) – научни постижения и преподавателска дейност, като е изпълнил и всички допълнителни препоръчителни критерии, приети от ФС на Факултета по химия и фармация на Софийски Университет „Св. Климент Охридски“.

Въз основа на приложените документи и дългогодишните ми преки впечатления, убедено предлагам на почитаемото Научно жури и на Научния съвет на Факултета по химия и фармация да присъди научното звание „Професор” на доц. д-р Юлиан Димитров Загранярски по професионално направление 4.2. Химически науки (Органична химия – Органичен синтез).

София, 12.12.2024 г.

Подпис: