

Авторска справка за научните приноси в публикациите и цитиранията след придобиването на образователната и научна степен „доктор”.

на д-р Красимир Стефанов Косев

за участие в конкурс за заемане на академична длъжност доцент, професионално направление 4.4. Науки за земята (Синтез, структурна химия и кристалография на органични и елементоорганични съединения)

За участие в настоящия конкурс прилагам двадесет и една публикации в реферирани международни издания. В допълнение прилагам осемнадесет участия в конференции и други научни прояви и шест авторски свидетелства.

Резюметата на приложените статии са леснодостъпни, затова тук основно ще съсредоточа вниманието на структурирането на изследванията и върху другите източници.

В областта на органичния синтез изследванията са съсредоточени основно в няколко области:

- **синтез на елементо(фосфор)органични съединения;**
- **синтез на циклични алкиленкарбонати** и техни производни, при което се използва (утилизира) въглероден диоксид;
- **синтез на полианилин**, електропроводящ полимер, като взаимодействието се провежда в суспензия на поливинилов алкохол.

В областта на органофосфорната химия беше изследвана модификация на реакцията на Витиг, при която се използват тетраалкилдиамиди вместо илиди на фосфора (взаимодействие известно като вариант „Хорнер-Емондс” или реакция на Витиг-Кори). Резултатите са публикувани в *Olefin Formation via N,N,N',N'-Tetramethyldiamides of 1,2-Diaryl-2-hydroxyethanephosphonic acids in Acidic Media*, Petrova J., Kirilov M., Momchilova Sn., Kossev K., *Phosph. Sulfur*, **40**, 69-84, (1988). Оптимизацията на реакционните условия, в частност използването на силикагел вместо на минерална киселина във втория етап на взаимодействието позволи то да протече стереоселективно и да се получат чисти цис, съответно транс заместени стилбени вместо смес от изомери.

Получени бяха поли (оксиетилен) Н-фосфонати при поликондензация на диалкил фосфонати с полиетилен гликоли. В последните години се наблюдава нарастващ интерес към този тип **биосъвместими полимери**, във връзка с тяхното използване като носители на лекарствени средства и полимерни лекарствени форми. Изследвана беше тяхната реакционна способност в ред взаимодействия позволяващи свързването на биоактивен компонент към полимерната матрица. Резултати са публикувани в *Immobilization of Bioactive Substances on poly(alkylene phosphate)s. 1. Immobilization of 2-phenylethylamine*, R. Tzevi, G. Todorova, K. Kossev,

K. Troev, D.M. Roundhill, *Macromol. Chem.*, **94**, 3261, (1993); *Functionalization of Poly(oxyethylene phosphonate) Under Phase-Transfer Catalyst Conditions*, K. Kossev, A. Vassilev, Y. Popova, I. Ivanov, K. Troev, *Polymer*, **44** 1987-1993 (2003) представени са на научни форуми в различен формат: Kossev K., *Synthesis of phytopharmaceutical preparations, carriers and polymer medicine forms.*, Session "Scientific and applied achievements of CLMC-BAS" 19-20 march 2003, Sofia; N. Koseva, K. Kossev, K. Troev., "Polyetheresters via Exploring Phosphorus Chemistry", *Learning from Nature How to Design New Implantable Biomaterials*, October 13-24, 2003, Avor, Algavre, Portugal; N. S. Koseva, K. S. Kossev, R.T. Georgieva, R.P. Kusheva, P.S. Denkova, K.D. Troev., "Poly(Alkylene Hydrogen Phosphonate)s – Feasible Precursor Polymers for Conjugation of Bioactive Molecules", *Macromolecular approaches to Advanced Biomaterials Engineering Systems*, November 2003, Sofia, Bulgaria; *Полифосфоестери с потенциално приложение във фармацевтата.*, Н. Косева, А Богомилова, И Цацева, К. Косев, Р Георгиева, К. Троев. *XV-ти национален симпозиум Полимери 2005*, 6-7 октомври 2005, София, обект са на патентно защитени разработки - *Метод за получаване на диалкил 1,2-епоксиалкилфосфонати*, заявка 97 416 от 09.02.1993.

Изследванията върху циклични алкилен карбонати доведоха до разработването на ефективни катализатори на взаимодействието на въглероден диоксид с оксирани, някои от тях патентно защитени. Към тях спадат алкални/алкалоземни моноалкил фосфонати - *Метод за получаване на пропилен карбонат*, заявка 96 520 от 24.06.1992 и каталитичната система тетраалкиламониев халогенид/калциев двухлорид - *Метод за получаване на пропилен карбонат*, заявка 97 417 от 09.02.1993; *Метод за получаване на 2-оксо-1,3-диоксолан-4-илметил акрилат*, 95 09 от, 11.09.1991; *Метод за получаване на 2-оксо-1,3-диоксолан-4-илметил метакрилат*, 96 155 от 30.03.1992.

Акрилата (метакрилата), носещи циклична карбонатна група, при радикалова полимеризация или съполимеризация с N винил пиролidon образуват полимери с циклокарбонатни групи в страничните вериги - *Homo- and Copolymers with 1,3-dioxolan-4-ylmethyl Groups. New Carriers for Immobilization of Cells*, K. Kossev, K. Troev, *XIth Symposium "Polymers, 93"*, Varna, Bulgaria, 1993. Поради високата селективност и реакционна способност на цикличната карбонатна група спрямо амини **тези полимери са ефективни носители на ензими** - K. Kossev, N. Koseva, K. Troev., "Cyclic Carbonate Functionalized Polymers for Immobilization of Enzymes and Cells", *Learning from Nature How to Design New Implantable Biomaterials*, October 13-24, 2003, Avor, Algavre, Portugal, **както и на живи клетки** - *Use of Homo- and Copolymers with 1,3-dioxolan-4-ylmethyl Groups for bacterial cells immobilization*. I. Stefanova, A. Oinkova, V. Ivanova, A. Spasova, *XIth Symposium "Polymers, 93"*, Varna, Bulgaria, 1993 ; K. Kossev, N. Koseva, K. Troev, *Polymers bearing cyclic carbonate groups for immobilization of enzymes and cells*, *POLYMAT 60*, Zabrze, Poland, 30.06, 2014.

Поликондензацията на диалкил фосфонати с олиго(алкилен етер) карбонати вместо с полиетилен гликоли води до получаване на полимерни продукти съдържащи едновременно фосфонатна и карбонатна функционална група в основната верига - *Functionalization of Poly(propylene ether carbonate) diols*, K. Troev, K. Kossev, D. Tortopov, *Eur. Pol. J.*, **30**(7), 757, (1994). Тези продукти

съчетават реакционната способност на фосфонатната функционална група с хидролитичната способност на карбонатната - *Поли(пропилен етер фосфонат карбонат)и и метод за получаването им, заявка 96 163 от 31.03.1992*

Освен в синтетичен аспект изследванията бяха съсредоточени и върху изясняване на **механизмите на протичане на взаимодействието**. При това тези публикации са обект на най-висок интерес/цитируемост. *On the Mechanism of Oxidative Polymerization of Aniline*, N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Mokreva and K. Kossev, *Polymer*, **34**(11), 2434, (1993)- 100 забелязани цитата и *Calcium Chloride as Co-catalyst of Onium Halides in the Cycloaddition of Carbon Dioxide to Oxiranes*, K. Kossev, N. Koseva, K. Troev, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **194**, 29-37 (2003)- 78 забелязани цитата.

Изследвана е приложимостта на **метода на междуфазов катализ** при получаване на 1,2-епокси фосфонати - *Functionalization of Poly(oxyethylene phosphonate) Under Phase-Transfer Catalyst Conditions*, K. Kossev, A. Vassilev, Y. Popova, I. Ivanov, K. Troev, *Polymer*, **44** 1987-1993 (2003), циклични алкилен карбонати - *Preparation of 4-Hydroxy-methyl-1,3-dioxolan-2-one under Phase Transfer Catalysis Conditions*, K. Kossev, N. Koseva, K. Troev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **79**(1), 11-18 (2002) и при реакции на алкилиране - *Practical Application of Modified Poly(ethylene oxide) Networks*, T. Tsanov and K. Kossev, *Polymer*, **50**, 243-55 (2002).

Определена е кристалната структура на над двадесет нови, неизвестни досега фази, като структурните изследвания могат да се групират в няколко области:

- **Структура на органични производни на фосфор** - [1-*(hydroxyethylammonio) propyl*] phosphonate, Shivachev B, Petrova R, Kossev K, Troev K. *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E-STRUCTURE REPORTS ONLINE* **61**: O134-O136 Part 1 JAN (2005); *Synthesis, growth, structural, thermal, optical properties of new metal-organic crystals: Methyltriphenylphosphonium iodide thiourea and Methyltriphenylphosphonium iodide chloroform hemisolvate*, Boris L. Shivachev, Krassimir Kossev, Louiza T. Dimowa, Georgi Yankov, Todor Petrov, Rositsa P. Nikolova, Nadia Petrova, *Journal of Crystal Growth*, **376**, 41-46, ISSN. 0022-0248 (2013)
- **Структура на производни на бор** *Synthesis and crystal structure of oxonium 2,4,8,10-tetrahydroxy-1,3,5,7,9,11-hexaoxa-2,4,6,8,10-pentaboraspiro [5.5]undecan-6-uide hydrate*, L. Dimowa, K. Kossev, H. Sbircova, R. P. Nikolova, B. L. Shivachev, *Bulgarian Chemical Communications* **45**(4), 505-509 (2013)
- **Структура на заместени аминопиридилиеви производни и техни хетероцикленни аналози**. *Като пример могат да се посочат (2-Pyridyl)urea* , V. Velikova, O. Angelova, K. Kossev, *Acta Cryst.*, **C(53)**, 1273-75, (1997) и *1-(tert-butyl)-3-(2-pyridyl)thio urea*, Angelova O, Kossev K, Atanasov V, *Acta crystallographica*. . **C(55)**, 220 - 222 , (1999). Останалите примери могат да се намерят в приложените публикации.

- **Структура на комплекси и адукти на метални и алкиламониеви соли.**
Тук могат да се посочат - *K. Kossev, N. Petrova, R. Nikolova, B. Shivachev, Crystal structure and properties of carbamide and thiocarbamide adducts of tetrabutyl ammonium hydrogen sulphate, , V-th Nacional Crystallographic Symposium with International Participation, September 25–27, 2014, Bulgaria, p 61; Crystal structure and properties of urea and thiourea adducts of tetraalkyl ammonium hydrogen sulphate, K. Kossev, H. Sbirnova, N. Petrova, B. Shivachev, R. Nikolova, Bulgarian Chemical Communications 45(4), 446-454 (2013); K. Kossev, R. Nikolova, B. Shivachev, Synthesis and crystal structure of magnesium chloride ureates, , V-th Nacional Crystallographic Symposium with International Participation, September 25–27, 2014, Bulgaria, p 118; Synthesis and crystal structure of magnesium chlorate dihydrate and magnesium chlorate hexahydrate, K. Kossev, L. Tsvetanova, L. Dimova, R. Nikolova, B. Shivachev, Bulgarian Chemical Communications 45(4), 543-548, ISSN. 0324-1130 (2013).*

Освен определяне на структурата в кристална фаза с използване на монокристален рентгеноструктурен анализ в приложените изследвания са определени и дискутирани и други видове изомерия, например еритро-трео, цис-транс, като за определяне са използвани методи като ЯМР, ИЧ и УВ спекроскопия.

22.12.2017 г.
гр. София

Красимир Косев