

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс, обявен в ДВ бр. 52 от 02. 07. 2019 г. за заемане на академичната длъжност „професор” по професионално направление 4.2. Химически науки (Органична химия – органичен катализ) за нуждите на Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“

с единствен кандидат доц. д-р Християн Александров Александров, служител във Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“

Рецензент: проф. дхн Таня Стоянова Христова, Институт по органична химия с Център по фитохимия, Българска академия на науките

1. Общи данни за кандидата.

Християн Александров е роден през 1980 г. През 2002 г. завършва висшето си образование в Химическия факултет на Софийски университет. През 2008 г. успешно защитава докторска дисертация на тема ”Теоретично изследване структурата на цинк-съдържащи йони в порите на ZSM-5 зеолити и механизма на дехидрогениране на етан върху тях”. През същата година е избран за „старши асистент“ в Химическия факултет на Софийски университет. От 2014 г. е избран за „доцент“ във Факултета по химия и фармация на СУ.

2. Обща оценка на научната и учебна дейност на кандидата.

Доц. Александров е съавтор на 58 публикации, 57 от които са реферирани в базите данни WEB OF SCIENCE и SCOPUS. Статиите са публикувани в престижни научни списания, някои от които със значителен импакт фактор, между които: Nature Materials, ACS Catalysis, Appl. Catal. B: Environmental, Chem. Mater., Angewandte Chem. Int. Ed., J. Phys. Chem. A/C, J. Mol. Catalysis A: Chemical, Phys. Chem Chem, Phys., Catal. Today, Topics in Catal., Energy and Env. Sci., J. Catal., Chem. A European J., Nanoscale, Catal. Sci. Technol., Electrochim. Acta и др. 51 от тези списания са с квантил Q1, а останалите 6- с квантил Q2. Д-р Александров е съавтор и на 2 глави от книги, както и на „Ръководство за лабораторни упражнения със сборник от задачи по органична химия за студентите от специалност „Фармация“. Тези данни ясно показват високото качество на научната дейност на кандидата. Потвърждение на този извод са и забелязаните 637 цитирания, от които 234 са върху публикации, участващи в конкурса. В повече от половината публикувани материали д-р Александров е първи или втори автор, което доказва

водещата му роля в изследванията. Бих искала да отбележа и високата публикационна активност на кандидата след избирането му за „доцент“.

Много активно е и участието му в международни научни форуми, където е представил 24 устни и 20 постерни доклада. Съорганизатор е на 2 училища в рамките на FEZA и COST конференции и е участвал в организационния комитет на 11 национални и международни конференции, проведени у нас.

Д-р Александров е бил на две дългосрочни специализации в Мюнхен (2008-2009) и Барселона (2011-2012 г.), както и на няколко краткосрочни специализации в Техническия университет в Мюнхен (Германия), Университета в Барселона (Испания) и Тихоокеанската северозападна национална лаборатория, САЩ.

Участвал е в 22 национални проекта, финансирани от Фонд Научни Изследвания – МОН и различни Оперативни Програми към Структурни Фондове на Европейския Съюз, както и в 8 международни проекта, финансирани от DFG (Германия), Министерството на образованието и Министерството на икономиката и конкурентоспособността (Испания). На един от проектите: „Моделиране на структурата и спектроскопските характеристики на съвременни материали” (ФНИ, 2016-2018) на стойност 40 000 лв. е бил ръководител, а на 4 проекта–ръководител на модул. Бил е участник в 2 Европейски мрежи: COST Action CM1104 „Reducible oxide chemistry, structure and functions” и COST Action MP1306 „Modern Tools for Spectroscopy on Advanced Materials”.

Доц. Александров упражнява активна преподавателска дейност. Провеждал е лекционни курсове, семинари и упражнения по „Органична химия“ за различни специалности във Факултета по химия и фармация и Биологическия факултет на СУ, лекционен избираем курс по „Хетерогенен катализ“ и задължителен курс по „Моделиране на периодични системи и наноструктури“ от магистърска програма „Теоретична химия“ във ФХФ, СУ. По покана е провел 11 лекции и семинари в Германия, Испания, Китай, Тайланд, Полша и България. Бил е ръководител на 1 докторант и 1 дипломант, както и консултант на докторанти от Техническия Университет в Мюнхен (Германия) и Университета в Барселона (Испания).

Оценките на кандидата по показатели, съгласно минималните изисквания на ЗРАСРБ на Р България са посочени в Табл. 1. Общата оценка на кандидата по всички показатели надвишава близо 3 пъти минимума, поставен в ЗРАСРБ, като много съществен дял има публикационната активност на кандидата, цитиранията на научните трудове и участието му в проекти.

Таблица 1. Оценка на кандидата по показатели, съгласно минималните изисквания на ЗРАСРБ на РБългария

Показател	Точки ЗРАСРБ	Точки кандидат
А. Дисертационен труд "доктор"	50	50
В. Хабилитационен труд	100	150
Г. Научни публикации извън хабилитационния труд	200	730
Д. Цитирания	100	418
Е. Ръководство на успешно защитил докторант; участие в проекти и др.	150	427
Общо	600	1775

Кандидатът показва значителна активност като рецензент както в редица конкурси за присъждане на академични длъжности, така и в много научни списания. Той е дългогодишен член на Факултетния съвет на ФХФ, СУ.

За активна научно-изследователска дейност за млад учен през 2014 г. д-р Александров получава награда „Питагор”. Носител е и на други престижни награди, между които годишна награда на ректора на СУ “Св. Климент Охридски” (2002 г.), награда на фондация за подпомагане на висшето образование и проф. д-р. х. к. Bernd-Artin Wessels (2001 г.), стипендии на фондация “Еврика” (2000-2003 г.).

3. Основни приноси от научно-изследователската дейност на кандидата

Научно изследователската дейност на кандидата е насочена към изясняване на молекулно ниво на механизмите на протичане на реакции върху повърхности и факторите, които влияят върху тях на базата на квантово-химичното моделиране чрез използване на теорията на функционала на плътността (ТФП). В конкурса кандидатът участва с 36 публикации и 1 учебно помагало, като 32 от тях са в списания, индексирани с квантил Q1, а 4-с квантил Q2.

3.1. Оценка на хабилитационния труд

Хабилитационният труд е насочен към „Изясняване на факторите влияещи на хидрогенирането на алкени върху преходни метали – теоретично изследване“. Той включва 6 публикации от последните 6 години. Всички статии са в много престижни

специализирани издания, с висок импакт фактор и квантил Q1. В две от тях кандидатът е първи, а в три-втори автор.

След обстоен преглед на литературата кандидатът обосновава необходимостта от детайлен анализ и търсене на алтернативни подходи за изясняване на механизма на процеса на хидриране върху сложни нанокмпозитни системи, състоящи се от метал, нанесен върху метален оксид. Кандидатът обръща внимание на някои съвременни теории относно механизма на хидрогениране, които засягат ролята на ко-адсорбираните въглеродни отлагания, участието на подповърхностни водородни атоми в различните стадии на процеса на хидрогенирането на алкени, формирането на интермедиати, модифициращи повърхността на катализатора, ефекта от размера на металните частици. Д-р Александров си поставя нелеката задача да изясни ролята на С атоми върху проникването на Н в подповърхностния слой върху модели на Pd наночастици и до колко той е енергетично и кинетично стабилен по отношение на преходни метали. Специално внимание е отделено на ролята на носителя върху свойствата на наночастици на преходни метали, влиянието на адсорбиран Н върху стабилизацията на подповърхностния Н в различни по размер частици на преходни метали, изясняване на ролята на наличието на подповърхностен водород и ко-адсорбирани частици етилидин $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, влиянието на големината на алкиловия радикал, размера на частиците и наличието на ниско координирани центрове в тях върху хидрогенирането на алкил до алкен. За целта на изследванията са симулирани идеални M(111) повърхности (M = Pd, Pt, Rh и Ni). Използван е модел на метална наночастица с форма на пресечен октаедър, като реагентите, интермедиатите и продуктите са сорбирани на различни позиции в наночастицата. Квантово-химичните изчисления са проведени чрез използването на програмен пакет, базиран на ТФП. По-важните резултати от изследванията са:

- Показано е, че подповърхностната дифузия на С атом, адсорбиран на (111) фасета на Pd₇₉ наночастица и на Pd(111) повърхност е винаги екзотермичен процес, като най-стабилни позиции са близките до повърхностния слой. Подповърхностните позиции са значително по-изгодни от тези на повърхността на Pd.

- Доказано е, че при ниски концентрации Н атоми предпочитат да останат на повърхността на Pd наночастица. Всички подповърхностни позиции за Н атом в Pd(111) са по-малко стабилни от съответните позиции на повърхността.

- Подробно е разгледано влиянието на С атом върху свързването на Н атом, намиращ се на различни позиции върху Pd₇₉ наночастицата. Доказано е, че подповърхностните

атоми С в Pd наночастици значително дестабилизира Н атоми, разположени в непосредствена близост до тях, като е налице и подобен ефект на Н върху С.

- При вариране на концентрацията на Н на повърхността и различни концентрации на С в подповърхностната област е показано, че наличието на подповърхностни атоми С върху Pd не повишава концентрацията на подповърхностни Н атоми при ниска концентрация на Н на повърхността. Направен е извод за положителния ефект на високи концентрации на Н на повърхността върху проникването му в подповърхностния слой на Pd. Доказано е, че освен при Pt, Pd и Ni подповърхностният С може да бъде стабилен и при други метали като Cu, Ag, Au. Показано е, че позициите с ниска координация подпомагат неговото образуване и запазват стабилността му.

- Доказан е слаб ефект на нередуцируем носител MgO(100) върху средните междуатомни разстояния, електронната структура и поляризация на плътността на заряда поради пренос на електрони от носителя към Pd и Pt наночастици, съдържащи 49-155 атома. Показано е, че тези особености водят до слабо влияние на носителя върху адсорбционните и абсорбционните свойства на наночастиците по отношение на водород, което бързо затихва с увеличаване на разстоянието от носителя. Демонстрирано е, че абсорбцията на водород в Pd₁₂₇ и Pt₁₂₇ наночастици, предварително покрити от адсорбиран водород, дестабилизира подповърхностния и стабилизира абсорбираните в обема водород. Въз основа на това е направен извод за преобладаващия ефект на запълването на повърхността с Н атоми върху абсорбционните свойства на Pd и Pt наночастици в сравнение с ефекта, произтичащ от тяхното взаимодействие с носителя MgO(100).

- Моделирана е реакция на хидрогениране на етил върху модели на Pd(111) идеална повърхност и наночастица Pd₇₉ с различни подреждания и концентрации на Н атоми. Показано е, че повишаването на концентрацията на Н върху Pd(111) повърхността води до отслабване на свързването на етил към Pd повърхност, а присъствието на етилидин повишава екзотермичността на реакцията. Показано е повишение на енергетичния бариер при нарастване на дължината на въглеродородната верига. Установено е, че подповърхностния Н върху Pd дестабилизира адсорбираните Н атоми чрез промяна на електронната му структура, което е по-силно изразено за металните наночастици в сравнение с моделите на (111) повърхност. Много съществен е изводът, че скоростта на хидрогениране нараства с увеличаване на съдържанието на N_{sub} дори, когато той не е в непосредствена близост до каталитичния център, т.е. реактивоспособността на системата не се определя единствено от структурата на активните центрове.

- Чрез прилагане на аналогични модели кандидатът изучава валидността на направените изводи за Pd и за други преходни метали (Pt, Ni и Rh). Показано е, че докато Pt има подобно поведение на Pd, то при Ni и Rh природата на свързване на водорода е различна т.е. наличието на H_{sub} води до нарастване на връзката между H_{ad} и метала.

В заключение, бих искала да подчертая, че теоретичните изследвания, представени в хабилитационния труд са с потенциално приложение в нефтохимията, финия органичен синтез, хранителната промишленост и др.

3.2. Оценка на научните изследвания извън хабилитационния труд.

30 от статиите и 1 учебно помагало, с които кандидатът участва в конкурса, не са отразени в хабилитационния труд. От тях, 26 са публикувани в списания с квантил Q1, а останалите 4- с квантил Q2. Изследванията са насочени към квантово-химично моделиране на зеолитни системи съдържащи катиони и техни комплекси; каталитични системи на базата на SeO_2 и наночастици на преходни метали. Изследвано е взаимодействието на органични молекули със зеолити и графен.

По-важни резултати от изследванията са:

- Показано е, че формирането на стабилни W–O–Si мостове в модифицирани с W зеолити променя тяхната структура, хидрофобност и Люисова киселинност. Това се отразява на свойствата на MFI зеолитите в каталитично епоксидиране на стирен и повишава чувствителността за детектиране на ниски CO_2 и NO_2 поради образуването на нитрати и карбонати върху инкорпорираните $W^{VI}=O$ частици. Изследвано е образуването на комплекси при взаимодействието на Rh модифициран фузазит с CO, H_2 , C_2H_4 и NO, в процеса на хидрогениране на C_2H_4 . Доказана е ролята на комбинацията от Брьонстедови киселинни центрове с извън-решетъчни Al-съдържащи частици в процеса при отсъствие на катиони на преходни метали в зеолита. Демонстрирана е пълна сорбция на CO и NO върху Pd модифициран шабазит поради формиране на смесен карбонил-нитрозилен паладиев комплекс в микропорите на зеолита;
- Моделирани са различни N-съдържащи частици, които могат да се получат при адсорбцията на NO върху редуцирани модели на цериев диоксид ((111) повърхност и наночастица) и NO и ко-адсорбцията върху стехиометричен SeO_2 , което е принос в световната литература, засягаща каталитичната конверсия на NO;

- Показано е формирането на стабилни Pt^{2+} катиони под формата на квадратно-планарен комплекс върху малката (100) фасета на CeO_2 . Показано е, че частичната редукция на системата, чрез отделяне на един или два кислородни атома води до редукция на Ce^{4+} йони, но не влияе на окислителното състояние на Pt в този комплекс, докато моноядрени платиновни частици във всички останали позиции на повърхността на наночастицата от цериев диоксид са в окислително-редукционно състояние 0. Демонстрирано е влияние на парциалното налягане на O_2 и големината на цериевооксидната частица върху структурата на платиновите частици. Направени е извод, че състоянието на Pt не може да бъде еднозначно определено чрез използване на FTIR и CO като молекула-сонда, а е необходимо използването и на допълнителни техники. Кандидатът е изследвал и по-сложни композитни системи. Интересен резултат е, че образуването на повърхностен слой от цериев диоксид върху (100) повърхност от Al_2O_3 е енергетично по-изгодно в сравнение с образуването на триизмерни частици от CeO_2 , който обяснява литературните данни за присъствието на високи концентрации от Ce^{3+} йони. За моделите на (111) CeO_2 повърхност е доказано, че енергетически изгодно е инкорпориране на Y^{3+} катиони близо един до друг около подповърхностна кислородна ваканция.

-Направено е моделно изследване на образуването на C-C и C-O връзки върху Ni(111) повърхност. Получените резултати показват, че дезактивирането на катализатора поради формиране на въглеродни отложения се забавя при използването на малки наночастици от Ni, докато успешното образуване на графен изисква реакцията да се извършва при по-ниска температура и върху големи никелови частици. Показано е, че дисоциацията на кислород върху (111) фасета на чисти платиновни частици се подпомага от гъвкавостта на повърхността, дори при големи размери на частицата като от съществено значение са позициите, в които O_2 взаимодейства с три метални центъра в близост до ръбовете. Много интересни са и резултатите върху би-метални M/Pt частици.

Бих искала да отбележа и изследванията на молекулно ниво на взаимодействие на различни органични молекули с повърхности и по-конкретно, взаимодействието на лекарства с модифицирани мезопорести материали с потенциално приложение за получаване на ефективни лекарство доставящи системи.

Заклучение

Научните изследвания на д-р Християн Александров са съществен принос в теоретичните изследвания на взаимодействието на различни молекули с повърхности, което е предпоставка за правилно разбиране на процесите и мощно средство за оптимизиране свойствата на материалите с приложение в адсорбцията и катализа. В своите изследвания кандидатът използва съвременни подходи за моделиране, основаващи се на ТФП, като в много случаи съчетава своите теоретични изследвания с други подходящи експериментални методи. Бих искала да отбележа логичното планиране на експериментите и задълбоченото интерпретиране на резултатите, които обуславят публикуването им в голям брой престижни научни списания с висока цитируемост. Дейността на кандидата не се ограничава само с провеждане на научни изследвания. Налице е много разгърната преподавателска дейност, участие в проекти (национални и международни), участие в организацията на редица научни мероприятия. Големият дял на публикации, в които кандидатът е водещ автор, показва водещата роля на д-р Александров в изследванията, признание, за което са получените престижни награди. В допълнение искам да акцентирам на добрата подготовка на кандидата в резултат на обучение в престижни лаборатории. Не без значение е високият темп на работа през всички години и съществените научни резултати, получени след избирането му за „доцент“. Считам, че участието му в конкурса за „професор“ в младата възраст, в която той се намира, отваря нови хоризонти за неговото израстване като изследовател и преподавател. Считам, че качествата на кандидата напълно съответстват на изискванията на ЗРАСРБ за заемане на академичната длъжност „професор“ по професионално направление 4.2. Химически науки (Органична химия – органичен катализ) и ще са от съществена полза за нуждите на Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“. Поради това убедено препоръчвам на членовете на уважаемото Научно жури и на почитаемия Факултетен съвет на ФХФ, СУ „Климент Охридски“ да присъдят на д-р Християн Александров, понастоящем доцент в същия факултет, академичната длъжност „професор“.

9.10.2019 г.

София

Рецензент:

/ проф. дхн Таня Христова/