

СТАНОВИЩЕ

Относно дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен „Доктор“ в област 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2 Химически науки (Теоретична химия)

Докторант: Стоян Павлов Граматиков, катедра „Органична химия и фармакогнозия“, Факултет по химия и фармация, СУ „Св. Климент Охридски“

Научен ръководител: чл.-кор. проф. д-рн Георги Вайсилов

Тема на дисертационния труд: „Квантовохимично изследване на адсорбция и химични трансформации в зеолити“

Член на научно жури, назначено със заповед № РД-38-743 от 09.12.2025 г. на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски“: проф. д-р Силвия Емилова Ангелова, Институт по оптически материали и технологии „Акад. Й. Малиновски“, Българска академия на науките

I. Кратки биографични данни за докторанта

Стоян Граматиков придобива образователно-квалификационна степен „Бакалавър“ през 2021 г. и образователно-квалификационна степен „Магистър“ през 2022 г. в СУ „Св. Климент Охридски“. През 2023 г. е зачислен като редовен докторант по научната специалност „Теоретична химия“ във Факултета по химия и фармация при СУ „Св. Климент Охридски“. През целия период на обучението си той се отличава като отличен студент със задълбочени познания и подчертан изследователски интерес в областта на квантовохимичните методи и молекулното моделиране. Участва активно в научни проекти и конференции, като демонстрира високо ниво на академична подготовка и мотивация за развитие в научната сфера.

II. Общо описание на дисертационния труд

Представеният за оценяване дисертационен труд на тема „Квантовохимично изследване на адсорбция и химични трансформации в зеолити“ е посветен на изясняване на структурата, стабилността и електронните характеристики на зеолитни материали, както и на промените в тези свойства, обусловени от наличието на молекули-гости в каналите и кухините на кристалната решетка на зеолитите. Темата на дисертационния труд е актуална и значима от гледна точка на съвременните изследвания в областта на химията на зеолитите, която представлява ключова област на съвременните неорганична химия, физикохимия и материалознание. Уникалната микропореста кристална структура и специфични електронни и повърхностни свойства на зеолитите ги превръщат в обект на интензивни фундаментални и приложни изследвания с висока научна и практическа значимост. Зеолитните материали намират широко приложение като катализатори, адсорбенти и йонни обменници, което обуславя засилен научен интерес към детайлното изясняване на тяхната структура, стабилност и електронни свойства, както и към

изследване на влиянието на включени в порестата им структура молекули-гости. В този контекст използването на съвременни квантовохимични методи, базирани на Теорията на функционала на плътността (Density Functional Theory, DFT) и *ab initio* молекулна динамика, предоставя възможност за получаване на надеждна и детайлна информация на атомно ниво, която често е трудно достъпна чрез експериментални подходи.

Научната значимост на дисертационния труд се определя от приноса му за изясняване на взаимодействията между зеолитната матрица и включените в нея молекули-гости, както и от възможността теоретичните резултати да послужат за интерпретация и предсказване на експериментално наблюдавани явления. Получените резултати разширяват съществуващите знания за електронната структура и стабилността на зеолитни системи и създават предпоставки за целенасочен дизайн и оптимизация на зеолитни материали с подобрени функционални характеристики.

Дисертационният труд е с обем 124 страници и е логично и последователно структуриран в следните основни раздели: увод, литературен обзор, методика на проведените теоретични изследвания, цели на изследването, резултати и обсъждане, изводи и използвана литература. Богатият илюстративен материал значително допринася за убедително представяне на резултатите. Дисертацията е придружена от автореферат с обем 53 страници. Изложението е ясно, прецизно и логично структурирано. Литературният обзор представя историческото развитие и основните положения в химията на зеолитите, като проследява еволюцията от първоначалните изследвания на естествени и синтетични зеолити до съвременните подходи за теоретичен и експериментален анализ на тяхната структура, стабилност и свойства. Обзорът е задълбочен, обхваща актуални и релевантни източници и демонстрира отличната информираност на докторанта относно съвременното състояние на изследванията в областта, включително прилагането на машинно самообучение (ML) и невронни мрежи за предсказване на нови зеолитни материали и спомагателни молекули за тяхното получаване. Използваните методи са подробно и точно описани, включително чрез необходимите математически формули.

Целта на дисертацията е задълбочено изясняване на структурата, стабилността и електронните свойства на зеолитни материали, както и влиянието на молекули-гости върху тяхната кристална решетка. В рамките на дисертацията са поставени три изследователски задачи, решаването на които е осъществено чрез съвременни квантохимични методи, включително DFT и *ab initio* молекулна динамика, приложени към три различни моделирани системи. Получените теоретични резултати са съпоставени с експериментални данни с цел потвърждаване или отхвърляне на хипотези за нови явления/свойства в химията на зеолитите.

III. Основни научни резултати

В дисертационния труд са проведени три основни научни изследвания върху структурата и стабилността на зеолитни системи и влиянието на сорбирани молекули-гости върху тях.

Първото изследване разглежда влиянието на тетрапропиламониев катион върху германосиликатната решетка на зеолит MFI (GeMFI). Чрез комбинация на DFT квантовохимични изчисления с експериментални спектрални методи е доказано наличието на двоен кислороден мост между два германиеви центъра в $[4^{15}2^62]$ клетката на GeMFI, който компенсира заряда на органичния темплейт. За първи път този структурен елемент е идентифициран в стабилни зеолитни решетки. Анализът на спиновата плътност в системите без темплейт показва, че германиевите йони остават в обичайната си степен на окисление +4. Експерименталните данни потвърждават тези резултати.

Второто изследване е фокусирано върху динамиката на алкални йони (Na^+ , Cs^+) и влиянието на абсорбираната вода върху структурата на алумосиликатен зеолит тип RHO. Чрез *ab initio* молекулна динамика е показано, че количеството вода в кухините определя размера и формата на алумосиликатната решетка. Установено е, че факторите вода и температура значително влияят на динамиката на алкалните йони, които компенсират заряда на алумосиликатната решетка. Резултатите от теоретичното изследване съвпадат с наличието на две фази RHO в експериментално получена рентгенова дифрактограма.

Третото изследване представлява квантовохимично моделиране на взаимодействията на органичен структуро-насочващ агент (OTMAC/OTMA⁺) със силикатни и боросиликатни зеолити и въвежда нов подход за оценка на стабилността на зеолитни структури с несилициеви тетраедрични центрове в присъствие на темплейт. За целта са направени общо 30 теоретични модела – 15 на силициеви зеолитни решетки (регулярни зеолитни решетки в базата данни на Международната зеолитна асоциация), съдържащи октилтриметиламониев хлорид (OTMAC) и 15 на боросиликатните им аналози с октилтриметиламониев катион (OTMA⁺). Изчислени са стойностите на енергията на трансформация от α -кварц за всички решетки, което позволява оценка на относителната термодинамична стабилност на структурите. Прилагането на този подход позволява обяснение на предпочитаното образуване на боросиликатни решетки в процеса на зародишо-насочен синтез с органични темплейти. Дефиниран е изчислителен дескриптор ASTE, който отчита както термодинамичната стабилност на силикатните решетки, така и специфичните взаимодействия с органичните структуро-насочващи агенти. Получените резултати корелират отлично с експериментални данни и доказват по-силните взаимодействия между OTMA⁺ и боросиликатните структури.

IV. Приноси и значимост на изследванията

Проведените от докторанта изследвания се отличават с оригиналност и последователност, като разкриват нови структурни особености на зеолитите и изясняват зависимости между стабилност, динамика на йоните и присъствието на молекули-гости. В контекста на все още неизяснените механизми на формиране на конкретни зеолитни структури и трудностите при оценяването на влиянието на структуро-насочващите агенти върху стабилността им, представеният труд адресира актуален и предизвикателен научен проблем.

Резултатите допринасят за по-задълбочено разбиране на механизмите на структуро-насочен синтез и стабилността на зеолитните материали, като обогатяват съществуващите теоретични модели и разширяват възможностите за анализ и прогнозиране на техните свойства. Получените изводи представляват съществен принос към развитието на теоретичните подходи в областта и придават на дисертационния труд значима научна стойност.

V. Преценка на публикациите и личния принос на кандидата

Изследванията по темата на дисертацията са изцяло или частично публикувани в три научни труда в пълен текст. Всички публикации са в списания от категория Q1, като докторантът е първи автор в една от публикациите (съавтор в тази публикация е само ръководителят на докторанта).

VI. Критични бележки и препоръки

Стоян Граматиков демонстрира отлично познаване на материята в областта на дисертацията, както и задълбочено разбиране на нейните теоретични основи. Не установявам съществени слабости в представената работа и нямам критични бележки или препоръки.

VII. Заключение

Дисертационният труд на Стоян Граматиков представлява целенасочено, добре планирано и висококачествено изпълнено изследване в областта на теоретичната химия. Значителен обем материал е синтезиран в последователна, добре структурирана и убедително аргументирана дисертация. Постигнатите резултати имат съществен научен принос, което дава основание за висока оценка на извършената работа.

Дисертационният труд напълно отговаря на изискванията за присъждане на образователната и научна степен „Доктор“. Въз основа на научните приноси и значимостта на извършените изследвания изразявам своето положително становище и предлагам на членовете на уважаемото научно жури да присъдят на Стоян Граматиков образователната и научна степен „Доктор“ по научна специалност „4.2. Химически науки“.

София

16.02.2026 г.

/проф. д-р Силвия Ангелова/