

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дн Юрий Ангелов Кълвачев, Институт по катализ, Българска академия на науките, член на научно жури, назначено със заповед на Ректора на Софийски университет „Св. Климент Охридски“, № РД-38-743/09.12.2025 год.

на дисертационен труд на Стоян Павлов Граматиков,  
на тема: “Квантовохимично изследване на адсорбция и химични трансформации в  
зеолити”,  
ръководител: чл.-кор. проф. дхн Георги Вайсилов,  
представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор“  
в област 4. Природни науки, математика и информатика,  
професионално направление 4.2. Химически науки, докторска програма „Теоретична  
химия“

Представените от кандидата документи са в съгласие с изискванията на ЗРАСРБ за придобиване на ОНС „Доктор“ и включват: дисертационен труд, автореферат, списък на научните публикации по темата на дисертацията, справка за съответствие с минималните национални изисквания за ОНС „доктор“ за професионално направление 4.2. (Химически науки), автобиография.

### Кратки биографични данни

Стоян Граматиков завършва образователно-квалификационната степен „бакалавър“ по специалност „Химия“, профил „Органична химия“ през 2021 г. в СУ „Св. Климент Охридски“, а през 2022 г. се дипломира като магистър в същия университет по специалността „Изчислителна химия“. През януари 2023 г. е зачислен като редовен докторант по докторска програма „Теоретична химия“ във ФХФ – СУ, катедра „Органична химия и фармакогнозия“ след явяване на конкурс. За научен ръководител на докторантурата е определен проф. Георги Вайсилов. На 1 декември 2025 г. е отчислен с право на защита предсрочно, преди приключване на редовния срок на докторантурата, поради положително решение на първичното звено за готовността за защита на дисертационния труд.

## **Дисертационен труд и автореферат**

Дисертационният труд на Стоян Граматиков е оформен върху 122 стандартни страници като е богато илюстрирана с 18 таблици и 47 фигури. Състои се от Увод (3 стр.), Литературен обзор (22 стр.), Методика на проведените теоретични изследвания (13 стр.), Цели и задачи на изследването (2 стр.), Резултати и обсъждане (58 стр.), Изводи (2 стр.), Списък с цитирана литература (7 стр.) с включени 114 източника.

Темата на литературния обзор точно кореспондира с темата на дисертацията, като детайлно е представено състоянието на изследователския проблем в световната литература. Методиката на проведените изчисления е изложена компактно и стегнато, като са описани използваните изчислителните методи и моделната система. Дадени са и детайли за проведените квантово-химични изчисления. Поставената основна цел на дисертационния труд е значима и важна от теоретична и практична гледна точка. Изясняване на структурата, стабилността и електронните характеристики на зеолитните материали, изясняването на промените в тези характеристики поради наличие на молекули-гости в каналите и кухините на кристалната решетка на зеолита спомага за разбирането на механизма на процесите, които протичат с участието на зеолитите и тяхното оптимизиране. Задачите за нейното изпълнение са формулирани ясно и конкретно. Дисертационният труд обхваща и систематизира изследванията по изясняване на структурата на германиевите центрове в германосиликатен зеолит тип MFI; промени в структурните параметри на зеолит тип RHO при ниски температури; влияние на органичен структуро-насочващ агент при синтез на боросиликатни зеолити.

Резултатите от изследванията са представени детайлно и ясно. Направените изводи са подкрепени с помощта на подходящи техники и коректно обобщават постигнатите резултати.

Представеният проект за автореферат точно отразява основните резултати и заключения от дисертационния труд.

## **Научни приноси и значимост**

Представеният дисертационен труд е с тематика в областта на изчислителната химия и нейното използване за изясняване на структурни особености на зеолитите, за моделиране на етапи от тяхното синтезиране.

Най-значимите приноси на дисертацията са:

1. При изследване на синтез на германосиликат с MFI структура и съотношение  $Si/Ge=6$  (едно от най-ниските за MFI структура, т.е. с високо съдържание на германий) в присъствие на структуро-насочващ агент с помощта на квантовохимични пресмятания чрез Теория на Функционала на Плътноста) е установена локалната

структура около германиевите центрове. Установен е нов тип структурен фрагмент в германосиликатните зеолити и е доказана ролята му за компенсиране на заряда на органичните структури-насочващи агенти. За пръв път е доказано наличието на двоен кислороден мост между два германиеви центъра в структурата на германосиликат GeMFI. Този мост компенсира заряда на структуро-насочващия агент. Това се потвърждава и от данните на експериментални спектрални методи. Тук за отбелязване е, че GeMFI зеолитът с високо съдържание на Ge, демонстрира изключителна термична и хидротермична стабилност, надвишаваща внушителните 1050°C, благодарение както на конфигурацията с установения двоен мост, така и на бездефектната структура. Това открива път за преоценка на синтеза на германосиликати и техни потенциални приложения.

2. Изследвана е гъвкавостта на решетката на натриево-цезиева форма на зеолит RHO в присъствие и отсъствие на вода и при охлаждане. Зеолитът RHO намира широко приложение основно в индустрията като високоселективен адсорбент и молекулно сито поради своята уникална гъвкава структура. Най-значимото приложение на RHO е селективното отделяне на въглероден диоксид от метан, например при пречистването на природен газ. Това е зеолит с гъвкава кристална структура, която променя обратимо своята големина и симетрия. Структурната промяна в зеолит RHO се дължи на движението на извънрешетъчните метални йони или адсорбция на газове като въглероден диоксид. Тази структурна гъвкавост е изследвана обстойно при стайна и по-висока температура, докато структурните промени при ниски температури са пренебрегвани. Приносът на кандидата е в изследване чрез теоретично моделиране точно на такъв структурен отговор на зеолитната решетка при ниски температури. Установено е, че както количеството вода, така и температурата влияят върху този отговор. Интерес от практическа гледна точка представлява фактът, че пренареждането на водните молекули в кухините на зеолит RHO, предизвикано от охлаждани при ниска температура (-25°C) води до устойчиви мрежи от водородни връзки между тях и това предотвратява структурно връщане при последващо нагряване до стайна температура. Капацитета на такава форма RHO зеолит за адсорбция на въглероден диоксид е сравним с този на конвенционално активиран зеолит при минимум 350°C.

3. Чрез използване на квантовохимично моделиране е изследвано взаимодействието между органичния структуро-насочващ агент и чистите силициеви и боросиликатните зеолитни структури, които настъпват по време на синтез на порестите материали. При синтеза, изследван от други автори, се използват различни зародишни кристали. Резултатите показват, че използването на еднакъв състав на синтетичния гел ( $B_2O_3/SiO_2$ ) и

различен тип зеолитни зародиши води до получаване на неочаквани кристализационни продукти. За структуро-насочващ агент е използван октилтриметиламониев хлорид. Чрез прилагането на квантовохимичен подход е обяснено предпочетеното образуване на определен тип зеолитна решетка пред друга в процес на зародишо-насочен синтез в присъствието на органичен темплейт. Дефиниран е изчислителен дескриптор, базиращ се на общата енергия на темплейт-съдържащите зеолити – *ASTE*. Дескрипторът отчита както термодинамичната стабилност на силикатните решетки, така и специфичните взаимодействия на зеолитите с органичните структуро-насочващи агенти. Резултатите от изследването показват, че по-силни са взаимодействията между октилтриметиламониевия катион и боросиликатните форми на моделираните системи, което отлично съвпада с експериментално направено изследване.

Представеният дисертационен труд включва голям по обем материал и коректно тълкуване на получените резултати. При неговото изпълнение докторантът е получил възможност да прилага редица методи за теоретичните изчисления. Получените от Стоян Граматиков резултати са актуални и значими в област, която се радва на сериозен интерес от различни колективи в страната и чужбина с огромно обществено значение – изясняване на структурните особености на микропорести материали и структурни изменения настъпващи при взаимодействие с молекули-гости.

### **Публикационна активност**

Върху резултатите от проведените изследвания са публикувани три научни статии в международни научни издания – и трите в квантил Q1 – *Microporous and Mesoporous Materials*, *Journal of the American Chemical Society*, *Small Methods* с импакт фактор съответно 4,7; 15,7 и 9,1. В първата статия, кандидатът е първи автор. Стоян Граматиков е участвал или представил резултатите си на 6 научни форума, на част от които е изнесъл доклад, което прави много добро впечатление за комуникативни умения.

Направените от докторанта изследвания изискват прецизност, аналитичен подход и способност за самостоятелно систематично разработване на конкретни научни задачи. Освен това, Стоян Граматиков е работил успешно в различни екипи, като участник в четири научни проекта.

Съгласно чл. 10, ал.2 на ЗРАСРБ давам становище, че няма данни за плагиатство в научните трудове и в дисертацията на кандидата. Внимателният преглед на предоставените ми за рецензия материали, ми дава основание да твърдя, че представените данни в тях са достоверни. Допълнително основание за това твърдение е

и публикуването на трудовете в реномирани списания, които следят за наличие на плагиатство.

Оформянето и представянето на дисертацията прави много добро впечатление. Тя е богато илюстрирана с таблици и графики. Дисертацията е написана задълбочено и детайлно са описани както осъществените изследвания, така и изводите, до които водят. Имам въпрос към кандидата – Известни ли са други случаи на синтез на зеолити, при които се получават продукти, различни от използваните зародиши?

### **Заклучение**

Дисертационният труд на Стоян Павлов Граматиков съдържа достатъчни по обем научни резултати, които са оригинален принос и отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника за прилагането му и съответния Правилник на Софийски Университет.

Научните резултати, доброто им представяне, научните публикации са основание да дам положителна оценка на представения дисертационния труд и с убеденост гласувам за присъждане на образователната и научна степен **“доктор”** на Стоян Павлов Граматиков.

15.02.2026 год.

проф. дн Юрий Кълвачев