

Рецензия

на материалите, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „Професор” в Област на висше образование 4. „Природни науки, математика и информатика“, Професионално направление 4.2. „Химически науки“ (Органична химия – Органичен катализ), обявен в ДВ, бр. 52 от 02.07.2019 г. за нуждите на Факултета по химия и фармация при Софийски университет „Св. Кл. Охридски“

Рецензент: проф. д-р Наташа Трендафилова, Институт по обща и неорганична химия, БАН

В настоящия конкурс за заемане на академичната длъжност (АД) „Професор” в Професионално направление 4.2. „Химически науки“ (Органична химия – Органичен катализ), участва един кандидат, доц. д-р **Християн Александров Александров** (*Author ID (SCOPUS): 56926848100, Research ID (Web of Science): R-4055-2016, ORCID ID: 0000-0001-8311-5193*).

1. Обща характеристика на постъпилите материали. Представеният от доц. д-р Християн Александров комплект материали за участие в настоящия конкурс за заемане на АД „Професор“, е в пълно съответствие с изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение, както и с Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Кл. Охридски“ (от 17 юли 2019 г.). Справката на доц. д-р Александров за изпълнението на минималните национални изисквания по чл. 26 от ЗРАСРБ за научна област 4. „Природни науки, математика и информатика“ в Професионално направление 4.2. „Химически науки“, при заемане на АД „Професор“ показва, че кандидатът изпълнява и надвишава необходимия минимум по всички показатели.

2. Биографични данни, образование и професионален опит. Доц. д-р Александров завършва средното си образование в Националната Природо-Математическа Гимназия (профил химия) в 1998 г. със среден успех отличен (6.00). В периода 1998-2002 г. той е студент в Химическия факултет (ХФ) на Софийски Университет „Св. Кл. Охридски“, а в 2002 г. завършва курса на обучение със среден успех от следването отличен (6.00) и Диплома за висше образование на ОКС „Бакалавър“, Специалност „Химия“ и Специализация по „Теоретична химия и физикохимия“. В периода 2003-2008 г., кандидатът е докторант в ХФ на СУ, където в 2008 г. успешно защитава дисертация на тема: ”Теоретично изследване структурата на цинк-съдържащи йони в порите на ZSM-5 зеолити и механизма на дехидрогениране на етан върху тях”. В същата година започва работа като „Старши асистент“ в ХФ на СУ, а в 2009 г. е избран за „Главен асистент“. През 2014 г., след успешен конкурс, кандидатът е избран за „Доцент“ във ФХФ-СУ, която академична длъжност заема до момента. Доц. д-р Александров е провел две дългосрочни специализации, в Техническият университет, Мюнхен (2008–2009 г.) и в Университета на Барселона (2011–2012 г.). По-късно той провежда и редица краткосрочни специализации в същите университети и в Pacific Northwest National Laboratory, USA.

Справката за участията на кандидата в научни проекти показва общо 30 проекта, от които 22 национални, финансирани от Фонд „Научни изследвания“ (МОН) и различни Оперативни Програми към Структурни Фондове на Европейския Съюз, 8 международни, финансирани от DFG (Германия), Министерство на образованието (Испания), Ministerio de Economía y Competitividad (Испания), Европейската комисия. Доц. д-р Александров е бил ръководител на един проект и ръководител на екипа от СУ в 4 проекта. Той има още и участия в две Европейски мрежи: COST Action CM1104 „Reducible oxide chemistry, structure and functions” и COST Action MP1306 „Modern Tools for Spectroscopy on Advanced Materials”.

Научната компетентност на доц. д-р Александров е забелязана от международната научна общност и поради това той многократно е бил търсен за рецензент на публикации, представени за печат в едни от най-реномираните международни списания в областта на неговите изследвания като: *Journal of Catalysis*, *The Journal of Physical Chemistry C*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *Surface Science*, *ChemCatChem*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Applied Surface Science*, *Computational and Theoretical Chemistry*, *Chemical Physics Letters*, *The Journal of Chemical Theory and Computation*, *Langmuir*, *Chemical Engineering Science* и др.

Доц. д-р Александров е носител на Наградата „Питагор” за млад учен, за 2014 г., на Годишната награда на Ректора на СУ “Св. Кл. Охридски” за 2002 г. и на Наградата на фондация за подпомагане на висшето образование и Професор Доктор Хонорис Кауза, Bernd-Artin Wessels, 2001 г. В периода 2000-2003 г. кандидатът е бил стипендиант на фондация “Еврика”. Представени са данни за участия в Научни журита, назначени за провеждане на конкурси за заемане на АД „Доцент“ (3 бр.) и „Главен асистент“ (2 бр.).

Доц. д-р Александров е бил съорганизатор на редица научни форуми (FEZA post-conference School, 2017, “International Training School on Spectroscopy Codes” в рамките на COST Action MP1306, 2018). Той е бил член на организационния комитет на „Humboldt Research Conference on Computational Chemistry“, 2002, „Second Humboldt Conference on Computational Chemistry“, 2004, International Symposium “Catalytic processes on advanced micro- and mesoporous materials”, 2005, „Third Humboldt Conference on Computational Chemistry“, 2006, „Second International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials“, 2007, „Third International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous materials, 2009, „Fourth Humboldt Conference on Computational Chemistry, 2010, 7th FEZA Conference, 2017, 1-ва - 18-та Национална Конференция по Химия за Студенти и Докторанти, 2002 - 2019 г.

Към биографията на доц. д-р Александров следва да се добави и активното му участие в академичния живот на ФХФ-СУ като: член на Факултетния Студентски Съвет на ХФ в периода 1999-2007 г., член на Факултетния Съвет на ХФ, 2003-2007 г., член на Факултетния Съвет на ФХФ, 2015-2019 г.

3. Оценка на научната дейност

Научни публикации. Пълният списък на научните трудове на доц. д-р Християн Александров съдържа 61 научни публикации, от които 57 (~93%) са в реномирани международни списания с общ импакт фактор 317.111. 51 от публикациите (~84%) са в списания от категорията Q1, 6 (~10%) са в Q2 списания, 2 са глави от книги, издадени от издателство Elsevier, 1 е в нереферирано от Scopus списание, а 1 е учебно помагало. Общият брой на цитатите на кандидата е 637, от които 559 са открити в научни публикации, отпечатани в реферирани и индексирани в Scopus издания. H-факторът на кандидата, изчислен върху всички публикации е 14. Научните резултати са докладвани общо с 55 представяния на национални и международни форуми, от които 35 устни доклада (11 от тях поканени) и 20 постерни съобщения (всички доклади и постери са представени лично от кандидата).

В конкурса за АД „Професор“, доц. д-р Александров участва с 36 оригинални научни труда в международни списания от висок ранг, с общ импакт фактор 226.573, които не са били включени в дисертацията за ОНС „Доктор“ и в списъка за участие в конкурса за „Доцент“. Разпределението на публикациите за участие в настоящия конкурс по квартали на списанията, в които са публикувани е както следва: 32 публикации (~89%) са в Q1 списания и 4 публикации (11%) са в Q2 списания. Представено е и едно учебно помагало. Всички публикации са в съавторство, като разпределението им по брой автори е както следва: 7 публикации са с 6 автора, 6 публикации са с 5 автора, 5 публикации са с 4 автора, 4 публикации са с 3 автора, 4 публикации са с 8 автора, 2 публикации са със 7 автора, а останалите 8 публикации са с повече от 10 автора. Кандидатът е първи автор в 6 от публикациите, а в 7 е кореспондиращ автор.

Върху представените за конкурса публикации са забелязани 234 цитата, от които 209 са открити в реферирани и индексирани в Scopus издания. H-факторът, изчислен по отношение на тези статии е 9.

Приемам за рецензиране всичките 36 научни публикации, представени от кандидата за участие в настоящия конкурс за АД „Професор“. Тези статии описват изчерпателни и широкоспектърни изследвания в областта на теоретичното моделиране на структурата и свойствата на катализатори, използвани в хетерогенния органичен катализ, както и на реакции и процеси протичащи върху и/или в тях.

Хабилитационният труд на доц. д-р Християн Александров е на тема: „Изясняване на факторите влияещи на хидрогенирането на алкени върху преходни метали – теоретично изследване“. Той обобщава изследванията на кандидата описани в 6 публикации, всичките в списания от категория Q1, с които той изпълнява и надвишава изискуемия минимален брой точки по Показател 4 от Група В. Кандидатът е първи автор в 3 от публикациите, в две е първи и кореспондиращ автор и в една е само кореспондиращ автор. Публикациите по темата на Хабилитационния труд включват експериментални и теоретични изследвания, проведени с цел да се изучат факторите, които влияят на кинетиката на хидрогенирането на алкени върху преходни метали: това са различните повърхностни атоми или молекулни фрагменти, структурните характеристики на катализатора, както и типа и електронната структура на метала. Теоретичните изследвания на доц. д-р Александров в тези публикации демонстрират по най-добър начин ключовата роля на теоретичното моделиране за разбиране на механизмите на комплексните процеси в хетерогенния катализ. Чрез проведените квантово-химични изчисления е изучено влиянието на C атоми върху ад/абсорбирани в близост H атоми върху модели на Pd наночастици, и още по какъв начин присъствието на C улеснява проникването на H в подповърхностния слой на Pd системи. Проследено е влиянието на носителя върху свойствата на наночастици на преходни метали, както и влиянието на адсорбиран H върху стабилизацията на подповърхностен H в големи частици и наночастици на преходни метали. Теоретичното моделиране е проведено в детайли, с подходящи съвременни квантово-химични методи базирани на теорията на функционала на плътността. За периодичните DFT изчисления е използван основно програмен пакет VASP (Vienna ab initio simulation package), който работи с периодични модели, описани с базисни функции от плоски вълни. В по-голяма част от изследванията е използван обменно-корелационен функционал с градиентно коригирана форма - PW91, доказал се като най-подходящ при провежданите изследвания. В зависимост от спецификата на изучаваните системи и процеси са конструирани възможно най-реалистични конкретни модели, като в някои случаи са използвани и други функционали (PW91-D2, PBE, VWN/LDA, RPBE/GGA). В резултат на изчисленията: (i) надеждно са предсказани енергетично-изгодни структури и позиции (повърхностни и подповърхностни), (ii) изчислени и дискутирани са геометрични параметри, междуатомни разстояния в наночастиците, електронна структура, DOS на метални атоми, заряди и разпределение на електронна плътност, енергии на свързване за адсорбция и абсорбция на различни атоми върху различни повърхности, бариери и активиращи свободни енергии на Гипс за реакции, активиращи бариери за миграция/дифузия, бариери на хидрогениране, скоростни константи; (iii) предсказвани са структури на изходни продукти, преходни състояния и крайни структури, както и много други характеристики на каталитичните системи и процеси.

Оригиналните научни приноси в изследванията на кандидата се състоят в разработването на реалистични теоретични модели и ефективни изчислителни процедури при моделирането. Получени са нови, стойностни теоретични резултати, с помощта на които са изучени структурата и свойствата на голям брой сложни каталитични системи, използвани в хетерогенния органичен катализ. Тези резултати са корелирани с прецизни експерименти и така са осветлени механизмите на реални каталитични процеси и факторите, които влияят

върху тях. Отличителна черта на проведените от доц. д-р Александров теоретични изследвания е, че във всички случаи те са били изключително целенасочени и са провеждани за да отговорят на конкретни въпроси възникнали от експеримента.

Конкретните научни приноси от квантово-химичните изследвания на доц. д-р Александров, някои резултати и по-важни изводи от тях са представени по-долу накратко в рамките на формулираните от кандидата четири научни теми.

Квантово-химично моделиране на зеолитни системи съдържащи катиони и техни комплекси с приложения в катализа

- С квантово-химични изчисления са установени най-стабилните W-съдържащи центрове в порите на бездефектни наноразмерни MFI зеолити. Резултатите са показали, че включването на волфрам модифицира структурата на зеолита, хидрофобността и Люисовата киселинност, което е причина за по-доброто каталитично поведение на тези образци. Обяснена е високата чувствителност на W-MFI филма към ниски концентрации на CO₂ и NO₂ (1-3 ppm), която се дължи на образуването на нитрати и карбонати върху инкорпорираните W^{VI}=O частици, докато CO и NO се адсорбират слабо.
- Периодични квантово-химични изчисления са показали, че разликата между двата вида експериментално установени Rh⁺(CO)₂ комплекси се дължи на различия в структурата на местата за свързване на комплекса в зеолитната решетка тип фуказит. В друго изследване е показано, че заместването на CO лигандите в Rh⁺(CO)₂ комплексите във фуказит с NO става лесно като се образуват 14-електронни Rh⁺(NO)₂ комплекси, които имат допълнителна свободна орбитала при родиевия център, позволяваща координация на трети електрон-донорен лиганд. Така е обяснена способността на Rh⁺(NO)₂ комплексите да реагират с C₂H₄, като образуват 16-електронни Rh⁺(NO)₂(C₂H₄) комплекси, които при добавяне на H₂ се превръщат в Rh⁺(NO)₂(C₂H₅) комплекси, което по-нататък води до образуване на етан.
- Експериментални резултати са провокирали кандидата да проведе изключително детайлни квантово-химични изчисления, с които е осветлена каталитичната активност на деалуминирани HY зеолити с различни съотношения Si/Al, които при стандартни условия могат да катализират хидрогенирането на C₂H₄ до C₂H₆ в присъствие на H₂ без да се наблюдава димеризация на C₂H₄.
- В друго изследване са моделирани различни Pdⁿ⁺(CO)_x(NO)_y комплекси (n = 1 и 2; X = 0 – 2; Y = 0 – 2), сорбирани в зеолит тип шабазит, с което е изяснено действието на тази зеолитна структура, натоварена със значително количество атомно (йонно) диспергиран паладий (2 wt%) като CO и пасивен NO_x адсорбент. Показано е, че тези газове едновременно могат да бъдат напълно премахнати чрез образуване на смесен карбонил-нитрозил палადиев комплекс в микропорите на зеолита.
- С периодични квантово-химични изчисления е изследвана стабилността на различни моно- и двуядрени Fe-съдържащи катиони в порите на ZSM-5 зеолит и е определен техният ред на стабилност: Fe²⁺(H₂O) > Fe³⁺OH > Fe²⁺ > Fe²⁺OFe²⁺ > Fe²⁺OH.
- Комбинирани теоретични и EXAFS изследвания на различни Fe-HZSM-5 образци са показали, че в експерименталните Fe-HZSM-5 съществуват изолирани Fe²⁺ йони. На основата на теоретично получените стабилни структури е обяснена експериментално наблюдаваната температурна еволюция на желязо-съдържащи зеолитни образци.

Квантово-химично моделиране на каталитични системи на базата на CeO₂

- Теоретичните изследвания на кандидата по тази тема включват моделиране на различни азот-съдържащи частици, които могат да се получат при адсорбцията на NO върху редуцирани модели на цериев диоксид ((111) повърхност и наночастица). Изучена е адсорбцията на NO и

ко-адсорбцията на NO и O₂ върху стехиометричен цериев диоксид. Получени са ценни резултати относно каталитичната конверсия на NO, които налагат преразглеждане на някои от съществуващите концепции в световната литература.

- Моделирана е структурата и относителната стабилност на моноядрени платинови частици, отложени върху Ce₂₁O₄₂ наночастица в условията на редукия или окисление на системата. Квантово-химични изчисления на моноядрени платинови частици върху по-голяма наночастица Ce₄₀O₈₀ са доказали, че в образци на наночастици от цериев диоксид с размер до 2 нм, съдържащи платина само като Pt⁴⁺ йони, най-вероятно се съдържат пероксо (O₂²⁻) частици, стабилизиращи на границата PtO_x-CeO₂.
- Изчерпателно теоретично моделиране на различни моделни системи, като платинови повърхности, наночастици и кълъстери, както и редуцирани или окислени платинови частици отложени върху носител от цериев диоксид, е довело до резултати, с които е оценен ефекта на заряда на платиновите частици върху C-O вибрационната честота. Резултатите са показали, обаче, че C-O вибрационната честота, не може да бъде указание за типа на платина-съдържащите частици.
- Чрез квантово-химични изчисления, доц. д-р Александров изследва стабилността на различни Pt частици в присъствие на CO. Оценен е ефектът на концентрацията на CO върху структурата и стабилността на малки платинови кълъстери, нанесени върху CeO₂(111) и γ-Al₂O₃(001) повърхности, както и върху наночастица от цериев диоксид. Стабилността е определена по отношение на разлагането на кълъстерите до Pt, Pt⁰(CO) и/или Pt²⁺(CO)₂ частици. Резултатите са показали, че при наличието на CO в газовата фаза, платиновите кълъстери имат различно поведение в зависимост от носителя - разлагане до неутрални монокарбонили на повърхността от цериевия диоксид и до катионни комплекси върху наночастиците от цериев диоксид, докато върху алуминиевия оксид карбонилният кълъстер остава цял, но е почти откъснат от повърхността.
- С помощта на периодични квантово-химични изчисления са моделирани и сложни трикомпонентни каталитични системи, съдържащи два оксида и един преходен метал. Изучена е структурата и стабилността на частици от цериев диоксид (под формата на CeO₂ или Ce₂O₄ кълъстери или като малка наночастица, Ce₁₃O₂₆), отложени на (100) и (001) повърхности на γ-Al₂O₃. Посредством три типа модели: на CeO₂(111) повърхност и на две наночастици от цериев диоксид с различни размери и форми, е изследвана локалната структура и предпочитаните позиции за итриевите катиони и кислородните ваканции в Y-дотиран цериев диоксид.

Квантово-химично моделиране на наночастици на преходни метали и каталитични превръщания върху тях

- В рамките на тази тема, посредством квантово-химични изчисления е изследван ефектът на инертен носител като MgO(100) без дефекти върху адсорбционните и абсорбционните свойства на наночастици Pd₁₂₇ и Pt₁₂₇ с големина от 1.6 нм. Изследванията са продължили с моделиране на абсорбцията на водород във възможно най-реалистични модели от Pd и Pt наночастици: достатъчно големи, отложени върху носител и с максимално покрита от H атоми повърхност. Установено е, че абсорбиран водород може значително да увеличи каталитичната активност на Pd наночастици в реакции на хидрогениране на ненаситени въглеводороди и е предсказано, че Pt също има подобно каталитично поведение. Намерено е, че ефектът на H атоми, разположени на повърхността на наночастицата върху стабилността на абсорбирания H атом е значителен и е много по-важен от ефекта на носителя. Квантово-химичните изчисления са показали, че абсорбцията на H е ендотермична в Pt, енергетично неутрална в Pd(111) и чисти Pd наночастици и екзотермична в Pd наночастици с покрита от H атоми повърхност, от където е предположено, че H атоми на повърхността и наноструктурата на Pd са основните предпоставки

за улесняване на проникването на водорода в подповърхностните слоеве на Pd и за промяна в каталитичната му активност.

- Чрез квантово-химични изчисления, доц. д-р Александров изследва хидрогенирането на алкилови частици върху Pd, с цел да изясни как подповърхностния H ускорява реакцията, протичаща върху Pd(111) повърхност, каква е ролята на ниско координираните центрове (ръбове), намиращи се между две фасети на Pd наночастици, и какво е влиянието на странични за реакцията частици като етилидин, $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$. Показано е, че някои от тези фактори могат значително да променят бариера на хидрогениране на етил върху Pd и още, че хидрогенирането на бутил върху Pd също се влияе от някои от тях, което съществено разширява значението на направените изводи.
- Задълбочено теоретично моделиране е помогнало на кандидата да изучи влиянието на подповърхностния H върху реакцията на хидрогениране на етил върху четири преходни метала Pd, Pt, Ni и Rh, за което са предложени два различни механизма.
- Моделирано е образуването на C-C и C-O връзки върху модели на Ni(111) повърхност и наночастица Ni₁₇₉ (~1 nm), с цел да се изясни конкуренцията между отлагането и газификацията на въглерода. Създаден е модел на графен и е изследвана електронната му структура с оглед понататъшно моделиране на метални наночастици, отложени върху графен и изследване на каталитични реакции върху тях. Обект на теоретично моделиране са били и комплекси на графен с непланарни органични съединения като трифенилметилов радикал, анион и катион.
- Енергетични и кинетични резултати, получени от доц. д-р Александров чрез квантово-химични изчисления на модели на периодични повърхности и наночастици, са дали индикация, че включването на C атоми в подповърхностния слой намалява електронната плътност на околните метални атоми и по този начин влияе върху тяхната химична и каталитична активност, поради което е необходимо те да бъдат разгледани дори и за системи от благородни метали.
- Квантово-химично моделиране е използвано и за изследване на дисоциацията на кислород върху платинови наночастици с форма на пресечен октаедър, съдържащи 116 атома. Изследванията са продължили с моделиране на дисоциацията на кислород върху 38-атомни платина-съдържащи частици с формата на пресечен октаедър при вариране на метала (3d, 4d и 5d) в сърцевината на частици от типа M@Pt. Така е оценено влиянието на електронната структура на преходния метал върху дисоциацията на O₂ върху Pt(111) фасети.

Квантово-химично моделиране на взаимодействието на органични молекули със зеолити и графен

- Във връзка с използването на мезопорестите материали като носители за контролирано доставяне на лекарствени вещества и необходимостта детайлно да се изучи взаимодействието между лекарството и носителя на молекулно ниво, доц. д-р Александров провежда квантово-химично моделиране на взаимодействието между *месалазин* и модели на носител, модифициран с -COOH и -NH₂ групи, както и на взаимодействието между две молекули *месалазин*. Теоретично е изследвано и взаимодействието на *кверцетин* с модели на мезопорест силикалит, съдържащ силанолни групи или Zn²⁺ катиони, както и взаимодействието на *кверцетин* с модели на силикалит модифициран с amino групи (KIT-6NH₂). В друго изследване е моделирано взаимодействието на *куркумин* с модел на мезопорест силикалит, модифициран с amino групи. Квантово-химични изчисления са били проведени още и с цел изследване на адсорбцията на *верапамил* към модели на силикалит, модифициран с -SO₃H и -COOH.
- С цел изучаване на взаимодействието между органичната молекула и зеолита е моделирана и сорбцията на *паракват* в зеолит тип фуказит. Установено е как зеолитите обменени с катиони

могат да подобрят стабилността на палмовото масло спрямо окисление и термична обработка. За целта е моделирано взаимодействието на хидропероксиди (HOOH и C₂H₅OOH) и алкени (етен и цис-бутен) с M-X зеолити (M = Li, Na, K, Ca). Изчислените енергии на свързване са предсказали, че Ca-X е най-добър за възпрепятстване на окислението на палмовото масло.

4. Оценка на учебната дейност на кандидата. Справката за учебната натовареност на доц. д-р Александров показва, че през последните пет години той има много активна преподавателска дейност. Кандидатът е представил данни за лекционни курсове по Органична химия I, Приложна квантова химия, Моделиране на периодични системи и наноструктури и Хетерогенен катализ за различни специалности и форми на обучение в ФХФ и БФ на СУ, провеждал е и Семинари и упражнения по Органична химия I и II за всички специалности на ФХФ и БФ. Той е съръководител на един успешно защитил в 2017 г. докторант от ФХФ и на един дипломант от БФ на СУ. Доц. д-р Александров е бил консултант на докторанти в Техническият Университет Мюнхен и в Университета в Барселона.

5. Лични впечатления и заключително становище. През последните години, доц. д-р Християн Александров убедително се утвърждава като задълбочен изследовател и експерт в областта на теоретичното моделиране на различни каталитични системи и процеси. В конкурса за заемане на АД „Професор“, той е представил достатъчен брой научни трудове, публикувани след защитата на ОНС „Доктор“ и заемането на АД „Доцент“. В изследванията на кандидата има оригинални научни приноси, които са забелязани от международната научна общност и са получили международно признание. От представените материали става ясно, че доц. д-р Александров притежава отлична теоретична подготовка, безспорна научна квалификация и потенциал за провеждане и ръководене на стойностни научни изследвания в бъдеще. Задълбочените научни изследвания и професионализъм на кандидата, нарастващата му компетентност и научна активност през последните години, категорично аргументират заемането на АД „Професор“. **На основата на всички научни постижения и мои лични впечатления, убедено гласувам с „да“ за това, доц. д-р Християн Александров Александров да заеме академичната длъжност „Професор“ по професионално направление 4.2. Химически науки (Органична химия - органичен катализ).**

Рецензент:

15.10.2019 г., София

(Наташа Трендафилова, проф. д-р)