

Р Е Ц Е Н З И Я

по конкурс за доцент
специалност 4.2. Химически науки (Неорганична химия)
към СУ „Св. Климент Охридски” – Факултет по химия и фармация
обявен в ДВ, бр. 31 от 18.04.2017 г.

Кандидат: гл. ас. д-р **Йоана Цветанова Захариева** (СУ – ФХФ)

Член на научно жури: проф. д-р Радостина Константинова Стоянова (ИОНХ-БАН)

1. Кратка биографична справка

Гл. ас. д-р Йоана Захариева е единствен кандидат в обявения от СУ „Св. Климент Охридски” конкурс за доцент по Химически науки (Неорганична химия). Обучението на д-р Захариева по химия протича във Факултета по химия и фармация към СУ, където се дипломира през 1997 г. като магистър по „Органична и аналитична химия”. Образователното и научно развитие на д-р Захариева продължава между 2004 и 2008 г. в същия Факултет като докторант към Катедра „Обща и неорганична химия”. Научно-изследователската дейност попада в областта на неорганичния синтез, и по-специално върху разработването на специфични препаративни методи на основата на реакции от типа „зол-гел”. Придобитите нови познания в тази област ѝ помагат да защити успешно през 2011 г. дисертационен труд на тема „Синтез и имобилизиране на някои оптично-активни комплекси”. Като възпитаник на Факултета, д-р Захариева се реализира ефикасно в работата на Катедра „Неорганична химия” като химик (2008 - 2009 г.), асистент (2009 - 2011 г.) и главен асистент (от 2011 г.). Израз на това е значимата учебна натовареност, включваща водене на лекции и практически упражнения по неорганична химия. Тази справка разкрива, че гл.ас. д-р Захариева е много подходящ кандидат за обявения конкурс.

2. Описание на представените материали

В конкурса за доцент д-р Захариева участва с 23 научни труда, посветени на химията на тънки филми като матрици за имобилизиране на лантаноидни комплекси и на химичното модифициране на многокомпонентни оксидни системи. От тях 20 са отпечатани между 2009 и 2017 г. в списания, реферирани и индексирани в Web of Knowledge, като заслужава да се отбележат някои от реномираните международни списания *Applied Surface Science*, *Central European Journal of Chemistry*, *Journal of Alloys*

and Compounds, Thin Solid Films, както и българското индексирано списание *Bulgarian Chemical Communications*. Публикациите на кандидата са в съавторство с колеги от Факултета, с научни колективи от България (като ИК-БАН, ИЕ-БАН, Югозападен университет, Медицински университет - София) и чужбина (предимно от Германия и Румъния). Анализът на представените материали показва, че кандидатът участва активно в планирането и изпълнението на експерименталните дейности свързани със синтеза и спектроскопското охарактеризиране на изследваните вещества, както и в оформянето на научните статии в тази им част. Водещата роля на кандидата като учен се проявява най-добре в хабилитационния й труд, посветен на получаването, охарактеризирането и приложението на тънки филми, съдържащи оптично активни комплекси. Този труд е публикуван в специална глава на книгата „In Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings”, издадена от чуждестранно издателство и реферирана в Web of Science™ Core Collection (ВКСИ). Част от получените резултати са били представени на общо 21 научни форума (13 международни и 8 национални), като 6 са под формата на устни съобщения. Върху научните трудове на д-р Захариева досега са забелязани 58 независими цитати основно в международната литература, което разкрива още веднъж значимостта на проведените изследвания. Общият *h*-фактор на цялостната научна продукция на д-р Захариева е 5 (според база данни SCOPUS). Провеждането на тази интензивна научно-изследователска дейност е възможно благодарение на активното участие на д-р Захариева в проекти с различни източници на финансиране (общо 10 след 2010 г.).

Наред с научно-изследователските занимания трябва да се подчертае активното участие на д-р Захариева в учебно-преподавателската дейност на катедра Неорганична химия към ФХФ-СУ. Тя води лекции по обща и неорганична химия, както и практически упражнения по обща и неорганична химия със стехиометрични изчисления за различни специалности на студенти-бакалаври. Д-р Захариева е съавтор на одобреното от Катедрения съвет на 6.06.2017 г. ново „Ръководство за лабораторни упражнения с въпроси и задачи по неорганична химия” за студенти от специалност Биология. В заключение, представените от д-р Захариева материали за научна и преподавателска дейност са в пълен синхрон с тематиката на конкурса и надхвърлят значително приетите от ФХФ-СУ препоръчителни изисквания за присъждане на академични длъжности.

3. Основни научни приноси

Познанията върху химичните процеси за отлагане на тънки филми доведоха до създаването на ново поколение материали, проявяващи необичайни оптични, електрични, магнитни и корозионни свойства. В наши дни се разработват голямо разнообразие от методи за контролирано и селективно израстване на тънки филми, но всеки от тях има своите специфични ограничения и включва различни компромиси по отношение на дебелина, микроструктура и микрохимия. Затова, подборът на най-подходящия метод за всяко конкретно приложение изисква да се изведат съответните закономерности между условията на отлагане и физикохимичните параметри на филмите. В тази съвременна област на химическите науки могат да се причислят изследванията на д-р Захариева. Научните приноси могат да се обособят в три групи: (а) тънки филми като матрици за вграждане на оптично-активни комплекси; (б) тънки филми на основата на ферити; (в) нови данни за описание на корозионни процеси при алуминий и алуминиеви сплави; (г) химическо модифициране на магнитни и фотокаталитични свойства. В този ред ще бъдат описани по-подробно приносите от изследванията на кандидата.

А. Тънки филми като матрици за вграждане на оптично-активни комплекси

Изследванията по тази тема се развиват, следвайки интегралния подход на анализ: от изучаване на структурните особености на лантаноидни комплекси с β -дикетони и производни на кумарина; през определяне на условията на отлагане на тънки филми на основата на SiO_2 , полиметилметакрилат и хибридна система SiO_2 /полиестер; до разработване на оригинални методи за вграждане на някои от тези комплекси в подбрани матрици и до измерване на оптичните свойства на получените композити. Поради спецификите на всеки отделен етап от изследването са използвани широк спектър от препаративни техники на неорганичната химия и съответните микроскопски и спектроскопски методи за анализ на микроструктурата на тънките филми и оптичните свойства на композитните системи. Най-ярките приноси, които могат да бъдат открити, са както следва:

- Показано е, че механохимичният синтез може успешно да се използва при синтеза на лантаноидни комплекси при условие, че те се отличават с достатъчна термична стабилност. Предимствата на механохимичния синтез са демонстриран при получаването на смесения комплекс на европий с теноилтрифлуорацетон и 1,10-фенантролин $[\text{Eu}(\text{TfA})_3 \cdot \text{phen}]$. Структурата и оптичните свойства на механохимично

получения комплекс не се отличават от тези на комплекса, получен по класическия метод от разтвор.

- Получен е нов комплекс на европий със състав тетрабутиламониев(1+) [тетракис(добензоил-метанато)европат(III)]-диметилсулфоксид под формата на монокристал и е описана неговата структура. Показано е, че добензоилметанът действа като бидентатен лиганд в комплекса.

- Синтезирани са смесено-лигандни комплекси на европий с добензоилметанати и 1,10-фенантролин или 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, които са по-стабилни и се характеризират с по-интензивна луминесценция в сравнение с еднолигандните добензоилметанатни комплекси. ЯМР спектроскопия на ^1H и ^{13}C е използвана успешно за прецизиране на условията на синтез. Прецизното отчитане на особеностите на отделните системи позволява да се получат нови данни за техните оптични свойства.

- Изучени са условията за получаване на комплекси на лантаноиди ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}$ и Tb) с производни на кумарин в молно съотношение 1:1. Въз основа на данни от инфрачервена спектроскопия е показано, че най-вероятната координация на металните йони включва карбонилни и хидроксилни групи от лиганда и H_2O молекули от кристалната вода. В сравнение с комплексите с β -дикетони, комплексите с производни на кумарина са по-стабилни.

- Разработен е оригинален метод за имобилизиране на оптично-активни комплекси на Eu , Nd и Tb в тънки филми на основата на полиметилметакрилат (ПММА). Методът се състои в използване на разтвор на полимера (ПММА), в който се внася комплекса и се отстранява разтворителя. Когато филмите се отлагат по метод, включващ протичане на *in-situ* полимеризация на мономерния метилметакрилат (ММА) в присъствие на оптически активния комплекс и инициатора на полимеризацията се наблюдава частично разграждане на комплекса. Показано е, че морфологията на филмите може да се контролира или чрез метода на отлагане (спрей-пиролиза, потапяне/изтегляне или въртене) или чрез вида на използваните лиганди (единични β -дикетони и производни на кумарина или смесени лиганди с участието на 1,10-фенантролин или 4,7-дифенил-1,10-фенантролин).

- Намерени са най-подходящите условия за отлагане на тънки филми на основата на силициев диоксид, SiO_2 , по пътя на киселинно катализирана хидролиза на алкоксисилани. Въз основа на експериментално установените закономерности между

условията на синтез (като рН на зола, химичната природа на изходния силан, методът на отлагане на филмите) и морфологията на филмите е предложен ефективен подход за имобилизиране на оптически-активни комплекси на лантаноиди. Химичната природа на матрицата (SiO_2 или ПММА) оказва влияние върху оптичните свойства на комплекса, изразяващо се предимно в изменение на времето на живот във възбудено състояние.

- Благодарение на оптичните си свойства имобилизираните комплекси са използвани успешно като кислородни сензори. Създаден е нов тип кислороден оптичен сензор на основата на имобилизиран комплекс на Ru(II) с трис(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) в три вида химически различни матрици: SiO_2 , ПММА и хибридна система „ SiO_2 /полиестер”. Свойствата на предложения кислороден сензор са изследвани в кисела, неутрална и алкална среда с цел да се определят най-благоприятните условия за използване на имобилизираните комплекси в различните матрици.

- Иmobилизираните рутениеви комплекси са използвани по рационален начин като сензори за определяне на съдържанието на кислород в бели и червени вина. Описани са някои ограниченията при тяхното действие, което от своя страна позволява с достатъчна достоверност да се определя експериментално съдържанието на кислород в съответните вина.

Б) Тънки филми на основата на ферити

Показано е, че тънки оксидни филми от шпинели със състав $\text{M(II)Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}$) и перовскито-производни съединения като LaFeO_3 могат да се отложат по метода на „спрей-пиролиза”. В основата на този метод е подборът на прекурсори, в които металните йони се смесват на атомно ниво и след серия от ниско температурни реакции се превръщат в крайния продукт. Оригиналноста тук е използването на етиленгликолови разтвори на цитратни комплекси на преходно метални йони и La(III). Детайлно е проследено влиянието на условията на процеса на отлагане (като концентрация на комплексите в разтвора, скорост и вид на газа-носител, температура на подложката при нанасянето, термична обработка след нанасянето, ъгъл, време и брой на пулверизациите) върху свойствата на отложените филми (като стехиометрия на феритите, дебелина, морфология, кристална структура и адхезия). Информацията от тези изследвания е от потенциален интерес при използването на феритите като

електроди в горивни клетки, суперкондензатори и литиево-йонни батерии, както и за газови сензори и фотокатализатори.

В) Нови данни за описание на корозионни процеси при алуминий и алуминиеви сплави

Рационалният подход при използването на алуминий и неговите сплави в производството на автомобили и самолети е тясно свързан с познанията ни върху корозионните процеси, протичащи при тях. Научно-изследователската дейност на д-р Захаријева е насочена към изследване на корозията на алуминий и съответната сплав във воден разтвор на етиленгликол, използван като охладител в автомобилните двигатели. Комплексното изследване на химичната природа на корозионните продукти в системата „алуминий/алуминиева сплав – етиленгликол – вода” позволява да се установи, че корозията се дължи най-вероятно на гликоловата киселина, докато себациновата киселина има предимно инхибиращо действие. Сравнителният анализ показва, че алуминиевата сплав проявява по-голяма склонност към корозия. Специално трябва да се подчертае, че това са едни от първите изследвания в литературата за този период.

Г) Химическо модифициране на магнитни и фотокаталитични свойства

Един от подходите за подобряване на свойствата на материалите е чрез химическото им модифициране включващо дотиране или образуване на композити от типа „ядро-обвивка”. Този подход е приложен от д-р Захаријева за модифициране на магнитни и фотокаталитични свойства на оксиди на основата на ферити и TiO_2 . Оксидите са получени под формата на наноразмерни прахове по метода на „зол-гел” или механохимично третиране. Установено е, че добавки от Eu^{3+} и Tb^{3+} йони (в количества между 1 и 5 %) към ферити със състав $NiFe_2O_4$ и $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ водят до намаление на размера на частиците, без да се вграждат в кристалната структура. Изменението на размера на частиците се отразява върху магнетизацията на насищане на феритите. Фотокаталитичните свойства на феритите по отношение на реакцията на разлагане на малахитово зелено във водна среда зависят не само от състава им ($Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$), но и от модифицирането им със златни частици. Най-висока фотокаталитична активност показват богатите на цинк ферити. Златните частици влияят върху скоростната константа на фотокаталитичната реакция при MFe_2O_4 ($M = Mg, Co, Zn$).

Титановият диоксид проявява изключителна фотокаталитична активност, ако е получен с висока специфична повърхност и има определена мезопорьозна структура. Приносите на д-р Захаријева са свързани с модифициране на TiO_2 с цел да се подобрят неговите фотокаталитични свойства. Това е постигнато чрез отлагане на кобалтов ферит, CoFe_2O_4 , и силициев диоксид, SiO_2 , така че да се получи композит от типа „ядро-обвивка”: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Композитът проявява добра фотокаталитична активност. За разлика от композита, модифицирането на TiO_2 с въглеродни нанотръбички няма благоприятен ефект. Положителен ефект върху фотокаталитичната активност на TiO_2 е установен при добавяне на радиоактивни добавки като ThF_4 и UO_3 и на лантаноидни йони като Eu и Nd . Получените резултати от това изследване дават нови насоки при изучаване на взаимовръзките между условията на синтез, микроструктурата и свойствата на фотокатализатори.

4. Заключение

Отличителна черта на цялостната научна и преподавателска дейност на д-р Захаријева е системното изучаване и целенасочено прилагане на химически методи за отлагане на тънки филми и използването им като матрици за вграждане на оптически активни комплекси на лантаноидни йони, както и за получаване на наноразмерни прахове с модифицирани свойства. Проведените изследвания разкриват основният принос на д-р Захаријева, а именно установяване на нови корелации между методите на синтез, морфологията и свойствата на определен клас от материали. Заедно с това, д-р Захаријева участва активно и успешно в учебно-преподавателската дейност на катедра Неорганична химия към ФХФ-СУ. Всичко това ми дава основание да предложа убедено на Научното жури да присъди на гл.ас. д-р Йоана Захаријева академичната длъжност „доцент” по химически науки (неорганична химия).

13.08.2017 г.

Радостина Стоянова