

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-х Любомир Тодоров Влаев, понастоящем пенсионер

Относно: Разкриване на процедура за защита на дисертационен труд във ФПН при БДУ „Проф. д-р Асен Златаров“ на редовния докторант **Георги Василев Русев** за получаване на образователна и научна степен „доктор“ по докторска програма „Неорганична химия“ от професионално направление 4.2. Химични науки, област от висшето образование 4. Природни науки, математика и информатика на тема: „Синтез, структура и свойства на оксотелурати(IV, VI) на елементи от IV Б група“ с научен ръководител доц. д-р Светлана Димитрова Желева.

Позиция на представещият рецензията: член на научно жури за защита на дисертационен труд за получаване на образователна и научна степен „доктор“.

Основание за рецензията: Решение на Факултетния съвет при Факултета по природни науки /Протокол № 25 от 18.06.2025 г./ и Заповед № РД 235 от 30.06.2025 г. на Ректора на БДУ „Проф. д-р Асен Златаров“.

Познавам лично докторанта от момента на зачисляването му в катедра «Химия» като редовен докторант и следя неговото научно развитие, бидейки докторант на моя бивша докторантка от същия Факултет, работила по подобна тематика. Нямам съвместни публикации с него и не съм в конфликт на интереси с докторанта.

1. Сведение и данни за професионалното развитие на докторанта.

През 2016 г. Георги Василев Русев получава бакалавърска степен по специалност «Органични химични технологии», през 2019 г. е магистър по «Компютърни системи и технологии» и през 2021 г. - магистър по «Информатика и информационни технологии в химията и химичното образование» в Университет «Проф. д-р Асен Златаров», Бургас. От януари 2025 г., след явяване на конкурс, е назначен като редовен «асистент» в катедра «Химия» на същия Университет.

2. Оценка на научно-изследователската дейност на докторанта.

В качеството ми на **Рецензент** са ми представени на хартиен носител и в електронен вариант: Дисертацията на докторанта, Автореферат на Дисертацията и три броя публикации във връзка с научната работа на докторанта в пълен текст. Представеният от Георги Русев Дисертационен труд отговаря на изискванията на ППЗРАСРБ и съдържа» Въведение, Цели и задачи, Литературен обзор, Експериментална част, Резултати и обсъждане, Изводи и Цитирана литература. Дисертационния труд е написан на 159 стандартни страници, включва 76 фигури и 19 таблици, като коректно са цитирани 257 литературни източника, публикувани основно след 2000 година. Към Дисертационния труд има добавени и 5 страници Приложения. Авторефератът е в обем от 64 страници и завършва с Изводи, Научни приноси и Списък с начинът и формите за разпространение на получените научни резултати.

Във връзка с дисертационния труд са представени три научни публикации, излезли от печат, като и трите са в квартал Q3. От трите журнала, в които са публикувани научните съобщения, с най-висок импакт-фактор ($IF = 4,7$), е Journal of Molecular Structure, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis ($IF = 1,7$) и International Journal of Chemical Kinetiks ($IF = 1,6$). Първата публикация е в обем от 14 стр., в която докторантът е трети съавтор от общо четири. Втората е от 27 стр. (втори съавтор от общо шест), а третата е 9 стр. (първи съавтор от общо четири), като съдържанието и на трите публикации отговаря на темата на Дисертационния труд. Това ми дава основание да заключа, че докторантът е работил в колектив, като собственото му участие в провеждането на експеримента и интерприрането на получените резултати основно е негово дело. Наред с това, докторантът е взел участие в работата на ЧЕТИРИ научни конференции в страната, като във всички е бил първи съавтор.

3. Същност на дисертационния труд, цели и задачи

Темата на Дисертационния труд е „Синтез, структура и свойства на оксотелурати (IV, VI) на елементи от IV Б група“ като целта е, на базата на хидротермалния синтез да бъдат получени титаниеви, циркониеви и хафниеви оксотелурати(IV, VI), чиято структура и свойства да бъдат охарактеризирана посредством физикохимични методи на анализ, да се опише кинетиката на разлагането им при неизотермни условия на нагряване и да се изследва каталитичната им активност в някои моделни реакции.

За да се постигне поставената цел, са решени следните задачи:

1. Да се проведе хидротермален синтез на оксотелурати(IV, VI) на елементите от IVБ група в температурния интервал 100 – 250°C, като получените твърди фази се охарактеризират с помощта на инструментални техники и методи (XRD, TGA, UV-vis, IR, Raman, XPS, SEM).
2. Да се определи типа на кристалната решетка на синтезираните монокристали от оксотелурати и анализира реакционната способност и свойствата на получените съединения посредством теоретични квантовохимични методи.
3. Да се изучи термичната стабилност и направи анализ за кинетиката на разлагането на оксотелурати от IVБ на Периодичната система при неизотермен режим на нагряване.
4. Да се изследва каталитичната активност на оксотелуратите в моделната реакция на естерификация и изследва кинетиката на хетерогенния процесите.

4. Литературен обзор:

В *Литературния обзор* е направена подробна литературна справка относно синтеза, структура и свойства на оксотелуратите(IV, VI) на Ti, Zr и Hf. На 38 страници, с включването на 31 фигури и 3 таблици е описано фактическото положение по въпроса, като са направени съответните критични изводи, които показват следното:

а) Наличие на оскъдни данни за кристалната структура и свойства на оксотелурати(IV, VI) на титан, цирконий и хафний, а данни за термичната стабилност и кинетиката на разлагане, както и каталитичната активност изобщо отсъстват.

б) Големият интерес на изследователите към изучаването на този екзотичен клас съединения, е продиктуван от необичайните кристални структури на оксотелуратите(IV) и трайно очертаната нова насока на приложение на телуритните стъкла в разработване на оксотелурати(IV) за биомедицински цели.

в) Липсват данни за термичната стабилност и кинетиката на термично разлагане на оксотелурати(IV, VI) на титан, цирконий и хафний при нагряване, както и за каталитичната активност на оксотелурати(IV, VI) и кинетиката на моделни хетерогенни каталитични реакции.

На базата на тези констатации са очертани предпоставките, които са мотивирали целта и задачите в настоящата дисертационна работа.

5. Експериментална част

В *Експерименталната част*, на 10 стр. са описани условията на хидротермалния синтез на телуратите, теоретичните (Анализ на граничните молекулни орбитали (FMO) и Анализ на повърхността на Хиршфелд) и експерименталните (Рентгенографски методи, Инфрачервена спектроскопия (FTIR), Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), сканираща електронна микроскопия (SEM), ултравиолетова спектроскопия (UV-Vis) и термичен анализ (TG/DTA, TG/DSC)) физикохимични методи за анализ. Описан е подробно математичният апарат, използван за изучаване кинетиката на разлагане при неизотермно нагряване на изследваните оксотелурати. Към него са добавени уравненията, даващи връзка между Активиращата енергия E_A , предекспоненциалния множител A в уравнението на Арениус и скоростната константа k на реакцията, както и връзките между термодинамичните функции на състоянето изменение на енергията на Гибс, енталпията и ентропията при образуването на активирания комплекс от реагента. Освен това, е описан и кинетичния експеримент с избраните моделни реакции с участието получените оксотелурати в качеството на хетерогенни катализатори.

6. Резултати и обсъждане

Основният раздел *«Резултати и обсъждане»*, е представен на 71 стр. и съдържа 37 фигури и 13 таблици. Графиките са изпълнени акуратно, подходящо димензионирани и добре очертаващи хода на съответните зависимости. Много от фигурите са цветни, което прави различните криви добре различими и по-лесни за тълкуване. Смятам, че експерименталните резултати са интерпретирани адекватно от докторанта, за което гаранция е обемът и нивото на научните съобщения, публикувани в съответните специализирани списания.

Според собственото заключение на докторанта, по-важните изводи от научните му изследвания могат да се обобщят в следните ТРИ групи резултати:

I. Синтез, структурно охарактеризиране, термична стабилност и каталитична активност на циркониеви и хафниеви оксотелурати(VI) .

* В хидротермални условия са синтезирани нови циркониев и хафниев оксотелурати(VI), дефинирани като цирконил хидрогентелурат тетрахидрат, $\text{ZrO}(\text{HTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и хафниев хидрогентелурат октахидрат, $\text{Hf}(\text{HTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Получените кристални фази притежават необходимата фазова чистота и ясно изразени красталографски параметри. Спектроскопските изследвания (FTIR и Раман) разкриват характерни трептения на връзките Te–O и M–O и потвърждават формирането на устойчиви координационни среди.

** Чрез теоретичен подход е охарактеризирана електронната структура, респективно химичната реактивоспособност на синтезираните нови фази от циркониев и хафниев оксотелурати(VI). Установено е, че нуклеофилната реактивност на цирконил хидроген телурата се определя от положителния заряд на водородните атоми. Te-атоми в хафниевия хидрогентелурат притежават по-изразен положителен потенциал, отколкото тези в цирконил хидроген телурата.

*** Изследвана е термичната стабилност на $\text{ZrO}(\text{HTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hf}(\text{HTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до 1000°C , като за първи път е предложен механизъм на разлагане и са определени кинетичните параметри на процесите, прилагайки различни изчислителни процедури. $\text{ZrO}(\text{HTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ се дехидратира по-бързо от $\text{Hf}(\text{HTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, което се обяснява с по-слаби водородни връзки и по-ниска енергия на активиране.

**** Синтезираните хидрогентелурати за първи път са изследвани като киселинни каталитични системи в процес на естерификация. Установено е, че висококиселинния водороден атом (H26) под формата на HTeO_4^{4-} фрагменти обуславя нуклеофилната реактивност на цирконил хидрогентелурата. При хафниевия образец, водородните атоми (H33 и H44) с по-нисък положителен потенциал се определят като най-електрофилни центрове. XPS анализът доказва, че HTeO_4^{4-} фрагменти са най-повърхностно разпространени. Последното ги прави подходящи за хетерогенни киселинни катализатори в «зелената» химия и устойчивите технологии.

II. Синтез, структурно охарактеризиране и свойства на циркониев хлороксотелурат(IV)

* В хидротермални условия е синтезирана нова фаза, циркониев хлор-оксотелурат(IV) със състав $\text{ZrTe}_2\text{O}_6\text{Cl}$. От получената кристална фаза успешно е изолиран монокристал, който структурно е охарактеризиран. Циркониевият хлор-оксотелурат(IV) принадлежи към моноклинна центросиметрична кристална система, с пространствена група C2/m .

** Посредством теоретичен подход е анализирана кристалната структура на $\text{ZrTe}_2\text{O}_6\text{Cl}$. Изчислените дължини на връзки и валентни ъгли показват близки стойности с тези, определени от експерименталния метод. Приложен е анализът на повърхността на Хиршфелд и двуизмерните диаграми на „пръстовите отпечатыци“, с цел по-задълбочен анализ на кристалната структура.

*** Изследвана е термичната стабилност на $\text{ZrTe}_2\text{O}_6\text{Cl}$ до 1200°C . Съединението се разлага с три етапа на загуба на маса: първият, дължащ се на освобождаването на физически адсорбирана вода, а другите два – на разлагането на фазата.

III. Синтез, структурно охарактеризиране и термична стабилност на хафниев оксотелурат(IV).

* В хидротермални условия е синтезирана нова фаза, хафниев оксотелурат(IV) със стехиометричен състав $\text{Hf}_3\text{Te}_3\text{O}_{12} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Проведеният XRD анализ потвърждава фазова чистота и ясно дефинирана кристална структура.

* * Изследвана е термичната стабилност на получения хафниев оксотелурат(IV) до 1200°C . Анализът установява ясен триетапен процес на разлагане, включващ дехидратация, частично разрушаване на оксотелуратната структура и пълно разлагане до оксиди.

* * * Приложени са изчислителни процедури за определяне на кинетичните параметри на процесите на разлагане на $\text{Hf}_3\text{Te}_3\text{O}_{12} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ и е установено, че всеки от етапите демонстрира уникален механизъм, подчертаващ сложността и многостепенния характер на цялостния процес на разлагане. Основният етап протича с активизираща енергия $231,9 \text{ kJ/mol}$, което свидетелства за стабилна и силно свързана кристална структура. Процесът е ендотермен, с отрицателна ентропия ($\Delta S < 0$), показваща преминаване от подредено кристално към по-хаотично междинно състояние.

* * * * Изчислените термодинамични функции (ΔH , ΔS , ΔG) потвърждават сложността и стабилността на разграждането.

7. Приноси и значимост на работата за науката и практиката

* Към *научните приноси* може да се отнесе фактът, че за първи път са синтезирани оксотелурати(IV, VI) на цирконий и хафний със стехиометричен състав: $\text{ZrO}(\text{HTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}(\text{HTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrTe}_2\text{O}_6\text{Cl}$ и $\text{Hf}_3\text{Te}_3\text{O}_{12} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

** Извършено е цялостно структурно охарактеризиране на получените съединения чрез теоретичен квантовохимичен подход и експериментални методи на анализ, включващ XRD, FTIR, Raman, UV-Vis, XPS и SEM. позволяващ задълбочено разбиране на тяхната координационна среда и морфология.

*** Изчислени са кинетични и термодинамични параметри на термично разлагане, които допринасят за изграждане познанието ни за стабилността и реактивността на нови окотелуратни материали.

* Към *научно-приложените приноси* могат да се отнесат резултатите от естерификационни процеси и установената каталитична активност и свойства на синтезираните цирконил хидрогентелурат и хафниев хидрогентелурат, които очертават възможността за приложение им като ефективни хетерогенни катализатори. Установената добра термична стабилност ги определя като подходящи за каталитични процеси при повишени температури.

** Очертана е връзката между структура и каталитична активност на материалите, което е предпоставка за създаване на основа за рационален дизайн на нови функционални оксидни катализатори.

*** Предоставена е методологична рамка за приложение на метални оксотелурати(VI) в катализ и бъдещият им потенциал в сензорните технологии.

8. Критични бележки и препоръки

Дисертационният труд е написан на добър научен език, а техническите несъответствия и печатни грешки са пренебрежимо малко. Така например, има две различни таблици, които са с номер 12 (на стр 95 и 98). На отделни места в Дисертационната работа за температурата са използвани градуси Целзий, докато в болшинството случаи е използвана абсолютната термодинамична температура, Келвин. Фигурите и таблиците са представени акуратно и позволяват бързо разчитане на информацията. Принципно възражения към материала, представен в дисертацията нямам.

Личните ми впечатления от докторанта са много добри предвид факта, че той води редовни упражнения по дисциплината Физикохимия, поради което искам да изразя задоволството си, че добре се справя с достатъчно сложен математичен апарат (виж Табл, 5 и уравнения 4-10), правилно борави с физикохимичните параметри и добре интерпретира съответните зависимости.

9. Заключение

Дисертационният труд съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват самостоятелен и оригинален принос в науката и практиката и отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ в ДБУ «Проф. д-р Асен Златаров».

Дисертационният труд показва, че докторантът **Георги Василев Русев** притежава задълбочени теоретични знания и професионални умения по научна специалност «Неорганична химия» като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане и възлагане на научни изследвания.

Предвид изложеното по-горе, убедено давам своята **положителна оценка** за проведените изследвания и получените резултати, като предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен «**доктор**» на **Георги Василев Русев** в област на висше образование «Неорганична химия» от професионално направление 4.2. Химични науки, област от висшето образование 4. Природни науки, математика и информатика .

Дата:
10.08. 2025 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:

/Проф дхн Любомир Тодоров Влаев/

Подпис задличен
Чл.2 от ЗЗЛД