

по конкурс за получаване на образователната и научна степен „Доктор“

по професионално направление 4.4. Науки за Земята(Минералогия и Кристалография)
към направление „Структурна кристалография и материалознание“ в ИМК

Дисертант: главен асистент Красимир Стефанов Косев, Институт по Минералогия и
Кристалография

Рецензент: професор дхн Цонко Митев Колев, ПУ „П Хилендарски“ и ИОХЦФ-БАН

Красимир Стефанов Косев е роден в гр. Русе през 1961 г.

Завършил средно образование в СОУ „Христо Ботев“ - гр. Русе

Завършил висше образование в СУ „Климент Охридски“ гр. София - матистър по
органична и аналитично химия, 1987 г.

Завършил едногодишна СДК в „Климент Охридски“ по дифракционни методи за анализ,
1988 г.

Завършил специализация по опазване на околната среда в НФРЗ, 1995 г, експерт по
компоненти :отпадъци, води и въздух.

1989-90 г. научен сътрудник в Химически факултет на СУ.

1991-94 г. Институт по Полимери на БАН, химик, а след провеждане на конкурс за НС
през

1995- научен сътрудник в ЦЛМК, след преобразуването ИМК на БАН, понастоящем
главен асистент

Със заповед № 312РД09 от 17.09.2013 г. на директора на ИМК „Акад. Иван Костов“ доц.
д-р Ж. Дамянов на основание на чл. 10 от Правилника за условията за придобиване на
научни степени и за заемане на академични длъжности в ИМК-БАН и Решение на
Научния съвет на ИМК(Протокол №27/17.09.2013 г. т.2) главен асистент Красимир
Стефанов Косев е зачислен в докторантура на самостоятелна подготовка по научната
специалност 4.4. Науки за Земята(Минералогия и Кристалография) към направление
„Структурна кристалография и материалознание“ в ИМК със срок на обучение три години,
считано от 17.09.2013 г. и тема на докторантурата „Кристалохидрати и уреати на
магнезиеви соли“ . За научни консултанти са определени доц. д-р Росица Николова и доц.
д-р Борис Шивачев.

На 19 май 2017 г. въз основа на Заповед на Директора на ИМК-БАН 112РД-09/3.5.2017 г.,
в заседателна зала на ИМК-БАН се провежда научен семинар за предварителна защита на
дисертационния труд на гл. асистент **Красимир Косев** на тема „**Синтез и структура на
кристалохидрати и уреати на магнезиеви соли**“ за придобиване на образователната и
научна степен „доктор“ и са предложени членове на научното жури.

Със заповед на Директора на ИМК проф. д-р Росица Николова №131РД-09 от 23.05.2017
г.

на основание чл. 4 (2) от Закона за развитието на академичния състав в Република
България (обн. ДВ, бр. 38/21.05.2010 г., изм. и доп. ДВ, бр. 101/28.12.2010 г.,изм. ДВ, бр.

68/02.08.2013 г.), чл. 30 (3) от Правилника за прилагане на Закона за развитието на академичния състав в Република България (обн. ДВ, бр. 75/24.09.2010 г., изм. и доп. ДВ, бр. 19/08.03.2011 г., доп. ДВ, бр. 9/31.01.2012 г., изм. ДВ, бр. 62/12.07.2013 г.), чл. 16 (4) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИМК-БАН и Решение на Научния съвет на ИМК-БАН (Протокол № 17/23.05.2017 г., т. 2), съм определен за рецензент за защита на дисертационния труд „Синтез и структура на кристалохидрати и уреати на магнезиеви соли" на докторанта в ИМК-БАН Красимир Стефанов Косев за придобиване на образователната и научна степен „доктор" по научната специалност „Минералогия и кристалография", професионално направление 4.4. Науки за Земята

1. Общо описание на представените материали

Дисертацията съдържа 99 страници, в които са включени 14 фигури, и 20 таблици. Цитирани са 90 литературни източника. Дисертационният труд е базиран на изследвания, отразени в 3 публикации, които са цитирани 29 пъти в научната литература (по SCOPUS). Дисертацията е обсъдена и насочена за защита на заседание на ИМК-БАН на научен семинар за предварителна защита на дисертационния труд на гл. асистент **Красимир Косев** на тема „Синтез и структура на кристалохидрати и уреати на магнезиеви соли" за придобиване на образователната и научна степен „доктор" и са предложени членове на научното жури

Обща характеристика на научната дейност на кандидата

Внимателният анализ на цялостната научна дейност на гл. асистент **Красимир Стефанов Косев** показва, че той е учен с широки интереси, включващи: синтез и структурно изследване на кристалохидрати и уреати на магнезиеви соли. Дисертационният труд включва обстоен преглед методите за получаване на магнезиев хлорат, негови хидрати и уреати. Разработен е лабораторен метод за получаване на магнезиев хлорат хексауреат, свободен от съпътстващи неорганични соли. Кандидатът предлага относително проста процедура и липса на специализирано оборудване дава възможност да се допусне, че той е достатъчно мащабируем и без усобени усилия би могъл да се използва във високотонажно производство.

Определена е кристалната структура на два от хидратите на магнезиев хлорат - магнезиев хлорат дихидрат $Mg(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и магнезиев хлорат хексахидрат $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Определена е кристалната структура на три уреатни комплекска на магнезиеви соли - магнезиев хлорат хексауреат. $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6OC(NH_2)_2$, магнезиев сулфат тетрауреа монохидрат $MgSO_4 \cdot 4OC(NH_2)_2 \cdot H_2O$ и магнезиев сулфат хексауреа семихидрат $MgSO_4 \cdot 6OC(NH_2)_2 \cdot 1/2H_2O$.

При изследваните уреати и хидрати на магнезия координационното число на магнезиевия атом е шест, като не се наблюдават значителни деформации на координационния октаедър.

При изследваните съединения се образуват голям брой водородни връзки, които определят надмолекулната структура и я стабилизират. Проблемите свързани с водородните връзки са дискутирани подробно в статиите и е подчетана тяхната важност

за стабилизиране на кристалната структура на съответните съединения. Моята оценка е че, дисертационния труд е замислен като фундаментално изследване приложението на магнезиевите съединения като изкуствени торове, дефолианти и т.н. ми дава основание да определя научното творчество на кандидата като **насочено фундаментално изследване**.

Общият брой на публикациите в специализирани научни списания: 3.

Броят на цитатите на публикациите на които е базирана докторската дисертация е 29.

Дисертационният труд е разделена на шест глави .

Научни приноси на дисертацията са систематизирани в 6 раздела, отразяващи правилно научната стойност на дисертацията.

1. Получени и охарактеризирани са два нови уреата на магнезиев сулфат - магнезиев сулфат тетрауреа монохидрат $MgSO_4 \cdot 40C(NH_2)_2 \cdot H_2O$ и магнезиев сулфат хексауреа семихидрат $MgSO_4 \cdot 60C(NH_2)_2 \cdot 1/2H_2O$
2. Определена е кристалната структура три уреатни комплекска на магнезиеви соли - магнезиев хлорат хексауреат., магнезиев сулфат тетрауреа монохидрат и магнезиев сулфат хексауреа семихидрат.
3. Определена е кристалната структура на два от хидратите на магнезиев хлорат - магнезиев хлорат дихидрат и магнезиев хлорат хексахидрат
4. Разработен е лабораторен метод за получаване на магнезиев хлорат хексауреат свободен от съпътстващи неорганични соли. Показано е, че при взаимодействие на магнезиев сулфат с натриев хлорат в присъствие на карбамид получаващия се натриев сулфат може да бъде отделен от реакционната смес при което се получават свободни от съпътстващи неорганични соли уреати на магнезиев хлорат
5. Показано е, че при изследваните уреати и хидрати на магнезия координационното число на магнезиевия атом е шест, като не се наблюдават значителни деформации на координационния октаедър.
6. Показано е, че при изследваните съединения се образуват голям брой водородни връзки, които определят надмолекулната структура и я стабилизират.

Публикуваните научни резултати са в съавторство с най-добрите български кристалографи и тяхната стойност не буди съмнение. Структурите са отснети при оптимални условия и са решени (разшифровани) с добри R фактори.

Списък публикации по темата:

1. Magnesium Sulfate Tetra Urea Mono Hydrate, T. Todorov, R. Petrova, K. Kossev, J. Macicek, and O. Angelova, Acta Cryst. C, 54, 456-458 (1998)
2. Magnesium Sulfate Hexaurea Hemihydrate, T. Todorov, R. Petrova, K. Kossev, J. Macicek, and O. Angelova, Acta Cryst. C, 54, 1758-60, (1998)
3. Hexakis(urea)magnesium Chlorate., T. Todorov, R. Petrova, K. Kossev, J. Macicek, and O. Angelova, Acta Cryst. C, Vol : 54 , p. : 927 – 929 (1998).

Участие в научни конференции

1. Синтез и структурно охарактеризиране на уреати на магнезиеви соли за фитотерапевтични препарати, Кресимир Косев, Росица Петрова, I^{ВН} Национален Кристалографски симпозиум, 22-23 октомври София, 2009.

2. K. Kossev, L. Dimowa, R. Nikolova, B. Shivachev, Synthesis and crystal structure of magnesium chlorate crystallohydrate, Fourth Nacional Crystallographic Symposium with International Participation, 1-3 nov. Sofia, Bulgaria, p 40

Личният принос на гл. асистент Красимир Стефанов Косев е в синтеза на изследваните вещества, тяхното пречистване и „отглеждането“ на монокристали с подходящи размери за монокристална Рентгенова дифракция. Този метод е единствения „абсолютен“ структурен метод (засега) и структурните данни, получени от него с най-голяма стойност в структурните изследвания на ниво кристал и молекула. Ненапразно кандидатът е цитиран 29 пъти до началото на 2017 г. и цитирането му продължава. В момента гл. асистент Красимир Стефанов Косев може да провежда самостоятелно и кристалографски експеримент на получените от него нови кристални фази. По този начин той прави завършен цикъл от синтез на нови вещества до получаване на кристална структура.

Искам да подчертая и участието на кандидата в синтези на получаване на хидрати на магнезиев хлорат. Той е избрал да синтезира използвания магнезиев хлорат, като изходни вещества за синтеза се били магнезиев хлорид и магнезиев сулфат. Този подход дава допълнителното предимство, че разработената лабораторна технология може да се мащабира за промишлено използване. Определям този подход като технологичен, поради възможността за създаване на пилотна инсталация и промишлено производство. Особена трудност е устойчивостта на магнезиевият хлорат хексахидрат. Той е устойчив до температура 35°C. Отчитайки влиянието на присъстващи в разтвора соли, кристални зародиши и подобни фактори е добре да се работи при температури по-ниски от 35°C, което от своя страна е значителна експериментална трудност. Въпреки това дисертантът се е справил успешно. Успешните експерименти са проведени на SuperNovaDual дифрактометър с Atlas CCD детектор и MoK α ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) източник на рентгеново лъчение в поток от охладен до 150 K азот при използване на Cobra, Oxford cryosystems. Дифракционните данни са събрани при тази температура с използване на ω -scan техника. Водородните атоми са определени от картата на разликата в разпределението на електронната плътност, експериментално и изчислено въз основа на структурния модел и са уточнени с $U_{iso}(\text{H}) = 1.2U_{eq}(\text{O})$.

Параметрите и методите, използвани при монокристалния експеримент, както и стойностите на факторите за достоверност са посочени в таблица 5. Определянето на параметрите на елементарната клетка, събирането на дифракционни данни и корекцията за адсорбция бяха извършени с програмния пакет CrysAlisPro. Структурите са решени чрез директни методи, и програмния пакет ShelxS и рафинирани по метода на най-малките квадрати с F^2 процедурата на ShelxL-97. Програмата ORTEP е използвана за визуализиране на структурните единици, изграждащи кристалните фази, магнезиев хлорат хексахидрат и магнезиев хлорат дихидрат. И при двете фази магнезият е октаедрично координиран, което е типичния случай при соли на Mg^{2+} . При $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ координацията се осъществява от кислородните атоми на кристализационната вода, а при $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ две от позициите в аксиално положение са заети от кислородни атоми на водни молекули, а останалите четири от кислородни атоми на хлоратни аниони. И в двата случая отклоненията на геометричните параметри от тези при идеален координационен октаедър са несъществени. При **1** дължината на връзките е в интервала (2.04-2.07 Å), а при **2** в интервала (2.04-2.10 Å). Отклоненията в ъглите също са несъществени, в интервала +/-

2° В случая на хексахидрат. Моето мнение е, че молекулната структура на $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ е много интересна, защото е една хибридна органично-неорганична такава. Водородните атоми не са представени на фигурата, но всяка amidна $-\text{NH}_2$ група има по два протона които могат да образуват водородни връзки с електронодонорни атоми. В таблица 13 в текста на дисертацията е представена геометрията на образуваните многобройни водородни връзки. Те се образуват както между молекулите на координирания карбамид, така и с координираната вода и кислородните атоми на сулфатния йон. Тези водородни връзки стабилизират тримерната кристалната структура. В случая на хексауреат и шестте позиции на координационния октаедър на Mg^{2+} са заети от карбамидни молекули, като разстоянията $\text{O}-\text{Mg}$ са в интервала 2,043-2,098 Å (табл. 12). Координационния октаедър не е деформиран и ъглите между лигандите са близки до 90°

Тъй като имаме хемихидрат, молекулата вода образува водородни връзки с два съседни сулфатни йона. Освен от кулоновото взаимодействие кристалната структура се стабилизира от многобройните водородни връзки, които образуват протоните от amidните $-\text{NH}_2$ групи. В таблица 14 е дадена геометрията им. Водородните атоми са поставени на изчислени позиции ($\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, 0.95, Å) и са уточнени с фиксирани изотропни U стойности от 0.0506 \AA^2 . Определянето на молекулна структура на $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определям като съществено постижение на докторанта. Няколко структурни данни: магнезиевият атом е октаедрично координиран, което е типичния случай при соли на Mg^{2+} . Кординацията се осъществява от карбонилните кислородните атоми на карбамидните молекули. Това е типичния случай на координация на карбамида към метални йони. Структурата на получаващия се $[\text{MgU}_6]^{2+}$ йон в $[\text{MgU}_6]^{2+}(\text{ClO}_3)_2^-$ е много подобна на тази в $[\text{MgU}_6]^{2+}\text{SO}_4^{2-} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ определена в разд. 5.4 на дисертационния труд. Отклоненията от геометрията на координационни октаедър и при хлоратната сол са незначителни. Дължината на връзките е в интервала (2.067-2.096 Å), а отклоненията при ъглите са в интервала $90 \pm 1^\circ$. Не се наблюдават отклонения в геометрията на хлоратния йон. Дължините на връзките $\text{Cl}-\text{O}$ (табл. 19) са в интервала (1.46-1.47 Å), а ъгите около 107° и заедно с неподделената електронна двойка на хлорния атом образуват почти идеален тетраедър. На Фигура 14 в текста на дисертацията е показано тримерното разположение в пространството на структурните фрагменти в $[\text{MgU}_6]^{2+}(\text{ClO}_3)_2$. Определям тази фигура като най-информативна и впечатляваща в цялата дисертация. Подобни материали се използват при конструирането на различни *high tech* уреди. Моят съвет към докторанта е да обърне внимание за приложение на тези материали в сътрудничество с физични лаборатории в по-нататъшните си изследвания.

Последната глава (6) на дисертацията е посветена на изводите:

Показано е че при стапяне на магнезиев сулфат с натриев хлорат и/или взаимодействие в разтвор продукта е силно замърсен с изходни реагенти. Вероятно публикувани по-рано резултати за получен магнезиев хлорат са артефакт от използвания метод за определянето му.

Показано е, че при взаимодействие на магнезиев сулфат с натриев хлорат в присъствие на карбамид получаващия се натриев сулфат може да бъде отделен от

реакционната смес при което се получават свободни от съпътстващи неорганични соли уреати на магнезиев хлорат.

Определени са фазите кристализиращи от системата $MgSO_4 - OC(NH_2)_2 - H_2O$. Кристалната структура на две от тях – магнезиев сулфат тетрауреа монохидрат $MgSO_4 \cdot 4OC(NH_2)_2 \cdot H_2O$ и магнезиев сулфат хексауреа семихидрат $MgSO_4 \cdot 6OC(NH_2)_2 \cdot 1/2H_2O$.

Определени са фазите кристализиращи от системата $Mg(ClO_3)_2 - OC(NH_2)_2 - H_2O$, и е определена кристалната структура на магнезиев хлорат хексауреат. $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6OC(NH_2)_2$

Определена е кристалната структура на магнезиев хлорат дихидрат $Mg(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Определена е кристалната структура на магнезиев хлорат хексахидрат $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Магнезиевият сулфат (хлорат) не образуват съединение на включване с карбамида при съотношение на реагентите до 1/10

При изследваните уреати и хидрати на магнезия координационното число на магнезиевия атом е шест, като не се наблюдават значителни деформации на координационния октаедър. При изследваните съединения се образуват голям брой водородни връзки, които определят надмолекулната структура и я стабилизират.

Критични бележки

При прочита на всички приложени документи не открих съществени грешки. Допуснати са дребни неточности и правописни грешки. Описанието на структурните параметри би могло да бъде по-стегнато. Не са показани ИЧ спектрите на изследваните кристали, което би направило дисертацията по-богата и информативна. На места липсва добра хронология и т.н. Намирам всички тези критични бележки за поносими и нормални за един дисертационен труд и не омаловажават неговата стийност.

Заклучение:

Въз основа на задълбочения анализ на представените материали убедено заявявам, че гл асистент Красимир Стефанов Косев е изграден авторитетен специалист, притежаващ много добър научен опит и признание. Значителните научни постижения на кандидата, актуалността и перспективността на резултатите от изследователската му дейност ми дават основание убедено да препоръчам на Научното жури да приеме изцяло предоставените материали в дисертацията, да ги оцени положително, да избере и предложи

Гл. асистент Красимир Стефанов Косев

За получаване на образователната и научната степен „Доктор“ . Област на висшето образование: 4.0. Природни науки, по научната специалност „Минералогия и кристалография“, професионално направление 4.4. Науки за Земята

София 16.06.2017г.

Подпис:.....
/проф. Цонко Колев/