

**Резюмета на рецензираните публикации на доц. д-р Християн  
Александров Александров на български език и на един от езиците,  
които традиционно се ползват в съответната научна област  
(английски език)**

1. „Adsorbed and Subsurface Absorbed Hydrogen Atoms on Bare and MgO(100)-Supported Pd and Pt Nanoparticles”

Sergey M. Kozlov, Hristiyan A. Aleksandrov, and Konstantin M. Neyman

*The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, *118* (28), 15242–15250

Heterogeneous catalysts customarily contain active metal nanoparticles (NPs) deposited on oxides. It is often difficult to understand in detail the influence of supports on NP properties based solely on experimental data. Here, we study by means of electronic structure calculations the effect of a rather chemically inert defect-free support MgO(100) on adsorption and absorption properties of 1.6 nm large Pd<sub>127</sub> and Pt<sub>127</sub> NPs representative of bigger species. We show that metal nanostructuring only slightly affects adsorption of single hydrogen atoms on terrace sites. At the same time, structural flexibility of the NPs increases thermodynamic stability of subsurface H in Pt NPs and seems to kinetically assist absorption of H in both Pd and Pt. For H bound to Pd, NPs influence of the support is only noticeable near the metal–oxide interface, while for Pt NPs H atoms more distant from the interface are also affected. Overall, the support is found to change the binding energies of H to Pd<sub>127</sub> and Pt<sub>127</sub> NPs by less than 0.1 eV. Quantitative estimates of the differences between adsorption and absorption properties of bare and MgOsupported noble metal NPs are important for modeling of catalytic systems not featuring strong metal–support interactions.

Хетерогенните катализатори обикновено съдържат активни метални наночастици (НЧ), отложени върху оксиди. Много често е трудно да се разбере в детайли влиянието на носителя върху свойствата на НЧ, базирайки се единствено на експериментални данни. В настоящето изследване чрез квантово-химични изчисления изследвахме ефекта на химически инертен носител MgO(100) без дефекти върху адсорбционните и абсорбционните свойства на Pd<sub>127</sub> и Pt<sub>127</sub> НЧ с големина от 1.6 нм, които могат да се разглеждат като представителни и за по-големи НЧ. Показахме, че наноструктурата на метала слабо влияе върху адсорбцията на водороден атом, разположен в средата на

фасетите. В същото време, структурната гъвкавост на НЧ увеличава термодинамичната стабилност на подповърхностен Н атом в Pt НЧ и изглежда, че и кинетично подпомага абсорбцията на Н и в двете Pd и Pt НЧ. За Н атом, свързан с Pd, влиянието на носителя върху НЧ е забележимо само в близост до метало-оксидната система, докато за Pt НЧ са засегнати и Н атоми, които са разположени и по-далеч от носителя. Като цяло установихме, че наличието на носител променя енергиите на свързване на Н към Pd<sub>127</sub> и Pt<sub>127</sub> НЧ с по-малко от 0.1 eV. Количествените оценки на разликите между адсорбционните и абсорбционните свойства на изолирани и отложени върху MgO НЧ от благородни метали са важни за моделирането на каталитични системи, които не се характеризират със силни взаимодействия на метал-носител.

2. “New method for preparation of delivery systems of poorly soluble drugs on the basis of functionalized mesoporous MCM-41 nanoparticles”

M. Popova, A. Szegedi, K. Yoncheva, S. Konstantinov, G. P. Petrova, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, P. Shestakova

*Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 198, 247–255

MCM-41 silica with spherical morphology and small particle sizes (100 nm) was synthesized and modified by post-synthesis method with amino and/or carboxylic groups. Solid state reaction was applied for the first time for loading of poorly soluble drug mesalazine (5-aminosalicylic acid – 5-ASA). The non-loaded and drug loaded mesoporous silicas were characterized by XRD, TEM, N<sub>2</sub> physisorption, elemental analysis, thermal analysis, FT-IR and solid state NMR spectroscopy. Quantum-chemical calculations were used to predict the interactions between the drug molecule and the functional groups of the carrier. The nanoparticles were post-coated with sodium alginate and the coating modified the rate of mesalazine release from MCM-41NH<sub>2</sub> and MCM-41NH<sub>2</sub>COOH particles. Cytotoxic evaluation on colon adenocarcinoma cell line revealed that the alginate coating reduced cytotoxicity of mesalazine loaded in the post-coated particles compared to the pure mesalazine. The functionalized, polymer coated mesoporous systems are suitable oral drug delivery systems providing an opportunity to modify drug release.

MCM-41 силикалит със сферична морфология и малки размери на частиците (100 nm) беше синтезиран и модифициран чрез пост-синтетичен метод с amino и/или карбоксилни групи. Твърдофазна реакция беше приложена за първи път за натоварване

на слабо разтворимото лекарство месалазин (5-аминосалицилова киселина – 5-ASA). Ненатоварените и натоварените с лекарство мезопорести силикалити бяха охарактеризирани с XRD, ТЕМ, N<sub>2</sub> физисорбция, елементен анализ, термичен анализ, FT-IR и твърдотелна ЯМР спектроскопия. Квантово-химични изчисления бяха използвани за предсказване на взаимодействията между лекарствената молекула и функционалните групи на носителя. Наночастиците бяха покрити с натриев алгинат, като покритието модифицира скоростта на освобождаване на месалазин от частиците MCM-41NH<sub>2</sub> и MCM-41NH<sub>2</sub>COOH. Цитотоксичната оценка на клетъчната линия на аденокарцином на дебелото черво показва, че алгинатното покритие намалява цитотоксичността на месалазин, натоварен в частиците с алгинатно покритие в сравнение с чистия месалазин. Функционализираните, покрити с полимер мезопорести системи са подходящи за орален прием лекарство-доставящи системи, които предоставят възможност за модифициране на освобождаването на лекарството.

### 3. “DFT studies of oxygen dissociation on the 116-atom platinum truncated octahedron particle”

Paul C. Jennings, Hristiyan A. Aleksandrov, Konstantin M. Neyman and Roy L. Johnston  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, *16*, 26539–26545.

Density functional theory calculations are performed to investigate oxygen dissociation on 116-atom truncated octahedron platinum particles. This work builds on results presented previously [Jennings et al., *Nanoscale*, 2014, 6, 1153], where it was shown that shell flexibility played an important role in facilitating fast oxygen dissociation. In this study, through investigation of the larger particle size, it is shown that oxygen dissociation on the (111) facet of pure platinum species is still aided by shell flexibility at larger sizes. Only the hollow sites close to the edges of the (111) facet mediate oxygen dissociation; oxygen is bound too weakly at other hollow sites for dissociation to occur. Further studies are performed on the (100) facet, which is larger for the Pt<sub>116</sub> particle than for either the Pt<sub>38</sub> or Pt<sub>79</sub> ones. Much higher dissociation barriers are found on the (100) facet compared to the (111) facet, where the bridge sites are favourable for oxygen dissociation.

Квантово-химични изчисления базирани на теорията на функционала на плътността са проведени, за да се изследва дисоциацията на кислород върху платинови частици с форма на пресечен октаедър, съдържащи 116 атома. Тази работа се базира на резултати,

представени по-рано [Jennings et al., *Nanoscale*, 2014, 6, 1153], където беше показано, че гъвкавостта на повърхността на частицата играе важна роля в ускоряването на дисоциацията на кислород. В това изследване, чрез моделиране на по-голяма по размер частица, беше показано, че дисоциацията на кислород върху (111) фасета на чисти платинови частици все още се подпомага от гъвкавостта на повърхността, дори и при по-големи размери на частицата. Само позициите, в които  $O_2$  взаимодейства с три метални центъра (*hollow*) в близост до ръбовете между две (111) фасети, благоприятстват дисоциацията на кислорода; кислородът се свързва твърде слабо към другите *hollow* позиции и процесът на дисоциация не може протече. Проведени бяха и квантово-химични изчисления на дисоциацията на  $O_2$  върху (100) фасета, която е по-голяма при  $Pt_{116}$  частицата, отколкото при частиците  $Pt_{38}$  или  $Pt_{79}$ . Много по-високи дисоциационни бариери бяха намерени върху (100) фасетата в сравнение с (111) фасетата, където мостовите позиции по ръба на фасетите благоприятстват дисоциацията на кислород.

#### 4. “Effect of Si/Al Ratio on the Nature and Reactivity of HY Zeolite-Supported Rhodium Dicarbonyl Complexes”

Artem Vityuk, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Shuguo Ma, Oleg S. Alexeev, and Michael D. Amiridis

*The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118 (46), 26772–26788.

Fourier transform infrared (FTIR), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements, and DFT calculations were used to characterize the species formed following reaction of a  $Rh(CO)_2(acac)$  precursor with dealuminated HY zeolites with different Si/Al ratios. The results indicate the formation of two types of  $Rh(CO)_2$  species with characteristic  $\nu_{CO}$  bands at 2117/2053 and 2110/2043  $cm^{-1}$ . Both species are attached to the zeolite framework and have similar structural properties. However, their thermal stabilities are different, and the fraction of each species formed strongly depends on the Si/Al ratio of the zeolite. The carbonyl ligands in both types of these zeolite-bound  $Rh(CO)_2$  complexes can react with gas-phase  $C_2H_4$  to form  $Rh(CO)(C_2H_4)$  species. However, the reaction rate is substantially higher for the  $Rh(CO)_2$  complex with the  $\nu_{CO}$  bands at 2117/2053  $cm^{-1}$ , suggesting that the electronic properties of the Rh site affect the reactivity of the carbonyl ligands. The results further indicate that the two types of  $Rh(CO)_2$  species are not associated with unreacted or partially reacted  $Rh(CO)_2(acac)$  complexes or

with the formation of a hydrated  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})_x$ -type species. Instead, the results of the DFT calculations suggest that the differences observed can be attributed to differences in the structure of the binding sites in the dealuminated faujasites framework.

Фурие преобразувана инфрачервена спектроскопия (FTIR), *extended Xray absorption fine structure* (EXAFS), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността (DFT) бяха използвани за да се охарактеризират комплексите получени при реакцията на  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  прекурсор с деалуминирани HY зеолити с различни съотношения Si/Al. Резултатите показаха образуването на два вида  $\text{Rh}(\text{CO})_2$  комплекси с характеристични  $\nu_{\text{CO}}$  ивици при 2117/2053 и 2110/2043  $\text{cm}^{-1}$ . И двата комплекса са захванати към зеолитната решетка и имат сходни структурни свойства. Тяхната термична стабилност, обаче е различна и количеството на всеки комплекс зависи силно от съотношението Si/Al в зеолита. Карбонилните лиганди в тези два  $\text{Rh}(\text{CO})_2$  комплекса, свързани към зеолита могат да реагират с  $\text{C}_2\text{H}_4$  до образуване на  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$  комплекс. Въпреки това, скоростта на реакцията е значително по-висока за  $\text{Rh}(\text{CO})_2$  комплекса характеризиращ се с  $\nu_{\text{CO}}$  ивици при 2117/2053  $\text{cm}^{-1}$ , което предполага, че електронните свойства на позицията на Rh влияят на реактивоспособността на карбонилните лиганди. В допълнение, резултатите ни показват, че двата типа  $\text{Rh}(\text{CO})_2$  комплекси не могат бъдат обяснени като нереагирали или частично реагирали  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  комплекси или с образуването на хидратен  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})_x$ -тип комплекс. Вместо това, резултатите от квантово-химичните изчисления, базирани на DFT показват, че наблюдаваните разлики могат да се дължат на различията в структурата на местата за свързване в зеолитната решетка на деалуминираните зеолити тип фужасит.

##### 5. “How Absorbed Hydrogen Affects the Catalytic Activity of Transition Metals”

Hristiyan A. Aleksandrov, Sergey M. Kozlov, Svetlana Schauer mann, Georgi N. Vayssilov and Konstantin M. Neyman

*Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53, 13371–13375.

Abstract: Heterogeneous catalysis is commonly governed by surface active sites. Yet, areas just below the surface can also influence catalytic activity, for instance, when fragmentation products of catalytic feeds penetrate into catalysts. In particular, H absorbed below the surface is required for certain hydrogenation reactions on metals. Herein, we show that a sufficient

concentration of subsurface hydrogen,  $H^{sub}$ , may either significantly increase or decrease the bond energy and the reactivity of the adsorbed hydrogen,  $H^{ad}$ , depending on the metal. We predict a representative reaction, ethyl hydrogenation, to speed up on Pd and Pt, but to slow down on Ni and Rh in the presence of  $H^{sub}$ , especially on metal nanoparticles. The identified effects of subsurface H on surface reactivity are indispensable for an atomistic understanding of hydrogenation processes on transition metals and interactions of hydrogen with metals in general.

Резюме: Хетерогенният катализ обикновено се определя от наличието на активни каталични центрове на повърхността на катализатора. Въпреки това, областите точно под повърхността на катализатора могат също да влияят върху каталитичната му активност, например, когато продуктите от каталичната реакция проникнат в катализатора. По-специално, за някои реакции на хидрогениране върху метали е необходимо наличието на абсорбирани подповърхностно H атоми. В настоящето изследване показахме, че в зависимост от метала достатъчна концентрация на подповърхностен водород,  $H^{sub}$ , може значително да увеличи или намали енергията на свързване и реактивоспособността на адсорбирания на повърхността водород. Показахме, че хидрогенирането на етил се ускорява върху Pd и Pt, но се забавя върху Ni и Rh в присъствието на  $H^{sub}$ , особено върху метални наночастици. Намерените ефекти на подповърхностния H върху реактивоспособността на H атоми намиращи се на повърхността са съществени за разбирането на процесите на хидрогениране върху преходни метали на атомно ниво и на взаимодействия на водород с метали като цяло.

## 6. “Energetic Stability of Absorbed H in Pd and Pt Nanoparticles in a More Realistic Environment”

Sergey M. Kozlov, Hristiyan A. Aleksandrov, and Konstantin M. Neyman

*The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, *119* (9), 5180–5186.

Absorbed hydrogen can dramatically increase hydrogenation activity of Pd nanoparticles and was predicted to do so also for Pt. This calls for investigations of the energetic stability of absorbed H in Pd and Pt using nanoparticle models as realistic as possible, i.e., (i) sufficiently large, (ii) supported, and (iii) precovered by hydrogen. Herein, hydrogen absorption is studied in MgO(100)-supported 1.6 nm large Pd and Pt nanoparticles with surfaces saturated by hydrogen. The effect of surface H on the stability of absorbed H is found to be significant and

to exceed the effect of the support. H absorption is calculated to be endothermic in Pt, energy neutral in Pd(111) and bare Pd nanoparticles, and exothermic in H-covered Pd nanoparticles. Hence, we identify the abundance of surface H and the nanostructuring of Pd as prerequisites for facile absorption of hydrogen in Pd and for the concomitantly altered catalytic activity.

Абсорбиран водород може драстично да увеличи каталитичната активност на Pd наночастици в реакции на хидрогениране и беше пресказано, че Pt също има подобно каталитично поведение. Това налага изследване на енергетичната стабилност на абсорбиран H в Pd и Pt, използвайки възможно най-реалистични модели от наночастици, т.е.: (i) достатъчно големи, (ii) отложени върху носител и (iii) с максимално покрита от H атоми повърхност. В настоящото изследване беше изследвана абсорбцията на водород в повърхностно наситени с водород и отложени върху MgO наночастици от Pd и Pt с размер от 1.6 nm. Беше установено, 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 ни изчисления показаха, че абсорбцията 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. Оттук, установихме, че наличието на H атоми на повърхността и наноструктурата на Pd са основните предпоставки за улесняване на проникването на водорода в подповърхностните слоеве на Pd и за последваща промяна в каталитична активност на Pd.

#### 7. “O<sub>2</sub> Dissociation on M@Pt Core–Shell Particles for 3d, 4d, and 5d Transition Metals”

Paul C. Jennings, Hristiyan A. Aleksandrov, Konstantin M. Neyman and Roy L. Johnston

*The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, *119* (20), 11031–11041.

Density functional theory calculations are performed to investigate oxygen dissociation on 38-atom truncated octahedron platinum-based particles. This study progresses our previous work (Jennings et al. *Nanoscale*, 2014, 6, 1153), where it was shown that flexibility of the outer Pt shell played a crucial role in facilitating fast oxygen dissociation. In this study, the effect of forming M@Pt (M core, Pt shell) particles for a range of metal cores (M = 3d, 4d, and 5d transition metals) is considered, with respect to O<sub>2</sub> dissociation on the Pt(111) facets. We show that forming M@Pt particles with late transition metal cores results in favorable shell flexibility for very low O<sub>2</sub> dissociation barriers. Conversely, alloying with early transition

metals results in a more rigid Pt shell because of dominant M–Pt interactions, which prevent lowering of the dissociation barriers.

Квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността бяха проведени, за да се изследва дисоциацията на кислород върху 38-атомни платина-съдържащи частици с формата на пресечен октаедър. Това изследване доразвива предишната ни работа (Jennings et al. *Nanoscale*, 2014, 6, 1153), където беше показано, че гъвкавостта на повърхността на наночастиците, съставена от Pt играе решаваща роля при ускоряването на процеса на дисоциация на кислород. В това изследване се разглежда ефекта от формиране на частици тип M@Pt (M - сърцевина, Pt - повърхност), като е вариран металът в сърцевината на частицата (M = 3d, 4d и 5d преходни метали) по отношение на дисоциацията на O<sub>2</sub> върху Pt (111) фасети. Показваме, че образуването на частици M@Pt със сърцевина от преходен метал с изцяло или почти изцяло запълнени с електрони d-орбитали води до благоприятстване на гъвкавостта на повърхността на частиците и оттам до много ниски бариери на дисоциация на O<sub>2</sub>. Обратно, образуването на сплави с преходни метали с по-малко от 5 електрона на d-орбиталите води до формирането на по-твърда Pt повърхност, поради доминиращите M-Pt взаимодействия, което възпрепятства понижаването на дисоциационните бариери.

#### 8. “Formation of N<sub>3</sub><sup>-</sup> during interaction of NO with reduced ceria”

Mihail Y. Mihaylov, Elena Z. Ivanova, Hristiyan A. Aleksandrov, Petko St. Petkov, Georgi N. Vayssilov and Konstantin I. Hadjiivanov  
*Chemical Communications*, 2015, 51, 5668-5671.

We show that the first stages of interaction between NO and reduced ceria comprise the formation of azides, N<sub>3</sub><sup>-</sup> with simultaneous oxidation of Ce<sup>3+</sup> to Ce<sup>4+</sup>. This finding imposes revision on some current views of catalytic NO conversion and may contribute to design of new deNO<sub>x</sub> materials and processes.

Показахме, че първите етапи на взаимодействието между NO и редуциран цериев диоксид включват образуването на азиди, N<sub>3</sub><sup>-</sup> с едновременно окисление на Ce<sup>3+</sup> до Ce<sup>4+</sup>. Този резултат налага преразглеждане на някои от концепциите за каталитичната конверсия на NO и може да допринесе за дизайна на нови deNO<sub>x</sub> материали и процеси.



9. “FTIR and density functional study of NO interaction with reduced ceria: Identification of  $N_3^-$  and  $NO^{2-}$  as new intermediates in NO conversion”

Mihail Y. Mihaylov, Elena Z. Ivanova, Hristiyan A. Aleksandrov, Petko St. Petkov, Georgi N. Vayssilov and Konstantin I. Hadjiivanov

*Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, 176–177, 107–119.

To design new deNO<sub>x</sub> materials and processes we need to know in details the mechanism of NO interaction with solid surfaces. Many NO<sub>x</sub> conversion catalysts contain ceria as a component and cerium changes its oxidation state in the course of redox catalytic processes. Here we show that the interaction between NO and reduced ceria leads to formation of azides ( $N_3^-$ , 2044–2042 cm<sup>-1</sup>) and nitric oxide dianion ( $NO^{2-}$ , 1010–980 cm<sup>-1</sup>) with the simultaneous oxidation of Ce<sup>3+</sup>. These species are established for the first time after NO adsorption on solid surfaces and their relative concentrations strongly depend on the sample morphology. At ambient temperature  $N_3^-$  does not interact with NO or O<sub>2</sub> alone but easily disappears in the co-presence of the two gases, thus demonstrating reactivity similar to that of isocyanates. In contrast,  $NO^{2-}$  accepts one NO molecule and is converted into hyponitrite (bands in the 1030–970 cm<sup>-1</sup> region). At further stages of interaction, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, nitrites and nitrates are formed. The present findings enrich the current opinions of catalytic NO conversion and impose some revisions.

За да направим дизайн на нови deNO<sub>x</sub> материали и процеси, трябва да познаваме в детайли механизма на взаимодействието на NO с твърди повърхности. Много катализатори за конверсия на NO<sub>x</sub> съдържат като компонент цериев диоксид, а церият променя окислителното си състояние в хода на редокс-каталитичните процеси. В настоящето изследване показахме, че взаимодействието между NO и редуциран цериев диоксид води до образуване на азиди ( $N_3^-$ , 2044–2042 cm<sup>-1</sup>) и азотен оксид анион ( $NO^{2-}$ , 1010–980 cm<sup>-1</sup>), което е съпроводено с окисление на Ce<sup>3+</sup>. Тези частици са установени за първи път след адсорбцията на NO върху твърди повърхности и техните относителни концентрации зависят силно от морфологията на образеца. При стайна температура  $N_3^-$  не взаимодейства само с NO или с O<sub>2</sub>, но лесно може да бъде премахнат при едновременно третиране с двата газа, като по този начин демонстрира подобна реактивоспособност на тази на изоцианатите. Точно обратното,  $NO^{2-}$  взаимодейства с молекула NO и се превръща в хипонитрит (ивици в областта 1030–970 cm<sup>-1</sup>). На следващите етапи се образуват N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, нитрити и нитрати. Получените резултати

обогащават продължаващата в литературата дискусия относно каталитичната конверсия на NO и налагат преразглеждане на някои от съществуващите концепции.

10. “Inhibition of Palm Oil Oxidation by Zeolite Nanocrystals“

Kok-Hou Tan, Hussein Awala, Rino R. Mukti, Ka-Lun Wong, Baptiste Rigaud, Tau Chuan Ling, Hristiyan A. Aleksandrov, Iskra Z. Koleva, Georgi N. Vayssilov, Svetlana Mintova, and Eng-Poh Ng

*Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2015**, 63 (18), pp 4655–4663.

The efficiency of zeolite X nanocrystals (FAU-type framework structure) containing different extra-framework cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Ca}^{2+}$ ) in slowing the thermal oxidation of palm oil is reported. The oxidation study of palm oil is conducted in the presence of zeolite nanocrystals (0.5 wt %) at 150 °C. Several characterization techniques such as visual analysis, colorimetry, rheometry, total acid number (TAN), FT-IR spectroscopy,  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, and Karl Fischer analyses are applied to follow the oxidative evolution of the oil. It was found that zeolite nanocrystals decelerate the oxidation of palm oil through stabilization of hydroperoxides, which are the primary oxidation product, and concurrently via adsorption of the secondary oxidation products (alcohols, aldehydes, ketones, carboxylic acids, and esters). In addition to the experimental results, periodic density functional theory (DFT) calculations are performed to elucidate further the oxidation process of the palm oil in the presence of zeolite nanocrystals. The DFT calculations show that the metal complexes formed with peroxides are more stable than the complexes with alkenes with the same ions. The peroxides captured in the zeolite X nanocrystals consequently decelerate further oxidation toward formation of acids. Unlike the monovalent alkali metal cations in the zeolite X nanocrystals ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{Li}^+$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  reduced the acidity of the oil by neutralizing the acidic carboxylate compounds to  $\text{COO}^-(\text{Ca}^{2+})_{1/2}$  species.

Докладвана е ефективността на нанокристали от зеолит X (FAU тип зеолитна решетка), съдържаща различни извънрешетъчни катиони ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) при забавяне на термичното окисление на палмово масло. Изследването на окислението на палмовото масло е проведено в присъствието на нанокристали от зеолит (0.5 тегл. %) при 150°C. Няколко техники за охарактеризиране като визуален анализ, колориметрия, реометрия, общо киселинно число (TAN), ИЧ спектроскопия,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия и Карл Фишер анализи са приложени за проследяване на окислението на маслото във времето.

Беше установено, че нанокристалите от зеолита забавят окислението на палмовото масло чрез стабилизиране на хидропероксидите, които са първичен продукт на окисление, както и чрез адсорбция на вторичните продукти на окислението (алкохоли, алдехиди, кетони, карбоксилни киселини и естери). В допълнение към експерименталните резултати бяха проведени периодични квантово-химични изчисления базирани теорията на функционала на плътността (ТФП), за да се изясни допълнително процеса на окисление на палмовото масло в присъствието на нанокристали от зеолита. ТФП изчисленията показаха, че металните комплекси образувани с пероксиди са по-стабилни от комплексите на алкени със същите йони. Пероксидите се улавят в нанокристалите от зеолит X и така се забавя по-нататъшното им окисление до образуване на киселини. За разлика от едновалентните алкални катиони в нанокристалите от зеолит X ( $K^+$ ,  $Na^+$  и  $Li^+$ ),  $Ca^{2+}$  намалява киселинността на маслото чрез неутрализиране на киселите карбоксилатни съединения до  $COO^-(Ca^{2+})_{1/2}$ .

11. “The structure and stability of reduced and oxidized mononuclear platinum species on nanostructured ceria from density functional modeling”

Hristiyan A. Aleksandrov, Konstantin M. Neyman, and Georgi N. Vayssilov

*Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, *17*, 14551–14560.

We report our results for the structure and relative stability of mononuclear platinum species on a ceria nanoparticle  $Ce_{21}O_{42}$  depending on reduction or oxidation of the system. The most stable platinum species is  $Pt^{2+}$  at small {100} facets, where the ion is coordinated in a square-planar complex with four oxygen anions as ligands. Partial reduction of the system does not affect the state of platinum in this position but causes reduction of cerium ions. Atomic platinum species in all other modeled positions on the surface of the ceria nanoparticle are found to be in the oxidation state 0. Based on the calculated thermodynamic quantities we analyzed the formation of a preferable type of platinum species depending on the temperature and  $O_2$  pressure. Our thermodynamic model shows that the most stable species under standard conditions is PtO, while at the partial pressure of  $O_2$  below 100 Pa the stoichiometric complex Pt– $Ce_{21}O_{42}$  is formed. In both structures there is  $Pt^{2+}$  located in a square-planar complex. The characteristics of these two structures fit well the available EXAFS and XPS data. These structures are energetically stable with respect to sintering, while the agglomeration to platinum clusters is exothermic for the neutral mononuclear Pt species located at {111} facets.

В настоящото изследване докладвахме резултати относно структурата и относителната стабилност на моноядрени платинови частици върху наночастица от цериев диоксид  $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$  в условията на редукция или окисление на системата. Най-стабилната платина-съдържаща частица е  $\text{Pt}^{2+}$  катионът разположен върху малката {100} фасета, където йонът се координира под формата на квадратно-планарен комплекс към четири кислородни аниона като лиганди. Частичната редукция на системата не влияе на окислително-редукционното състояние на платината в тази адсорбционна позиция, но води до редукция на цериеви йони. Установихме също, че моноядрени платинови частици във всички останали моделирани позиции на повърхността на наночастицата от цериев диоксид са в окислително-редукционно състояние 0. На базата на изчислените термодинамични величини анализирахме формирането на най-изгодните платина-съдържащи частици в зависимост от температурата и парциалното налягане на  $\text{O}_2$ . Нашият термодинамичен модел показва, че най-стабилните частици при стандартни условия са PtO, докато при парциалното налягане на  $\text{O}_2$  под 100 Pa се образува стехиометричен комплекс Pt– $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ . И в двете структури има  $\text{Pt}^{2+}$  катион, разположен в квадратно-планарен комплекс. Характеристиките на тези две структури са в добро съответствие с наличните EXAFS и XPS данни. Тези структури са енергетично стабилни спрямо синтероване, докато агломерацията в платиновите клъстери е екзотермичен процес за неутралните моноядрени Pt частици, разположени на {111} фасетите.

## 12. “Effect of Si/Al Ratio and Rh Precursor Used on the Synthesis of HY Zeolite-Supported Rhodium Carbonyl Hydride Complexes”

Konstantin Khivantsev, Artem Vityuk, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Oleg S. Alexeev, and Michael D. Amiridis

*The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, 119 (30), 17166–17181.

$\text{Rh}(\text{CO})_2$  complexes anchored on various dealuminated HY zeolites were used as precursors for the surfacemediated synthesis of  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_x$  species. The carbonyl ligands of the initial  $\text{Rh}(\text{CO})_2$  complexes react with gas-phase  $\text{C}_2\text{H}_4$  to form  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$  species and subsequently well-defined  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_x$  complexes when the former are exposed to  $\text{H}_2$  at room temperature. Zeolite-supported  $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  and  $\text{Rh}(\text{NO})_2$  can also be used as precursors, but both complexes must be converted into  $\text{Rh}(\text{CO})_2$  first to allow the formation of  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_x$  species. The  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_x$  species thus formed are characterized by a set of well-defined  $\nu_{\text{CO}}$

and  $\nu_{\text{RhH}}$  bands in their Fourier transform infrared spectra. Density functional theory calculations provide strong evidence for the formation of a family of  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_2$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_2$ , and  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})$  complexes, all of which are attached differently to the zeolite framework. The fraction of each individual complex formed varies significantly with the Si/Al ratio of the zeolite and the nature of the precursor used and therefore has an effect on the number and intensity of infrared bands observed experimentally.

$\text{Rh}(\text{CO})_2$  комплекси, свързани към различни деалуминирани HY зеолити бяха използвани като прекурсори за синтезата на  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_x$  комплекси. Карбонилните лиганди на началните  $\text{Rh}(\text{CO})_2$  комплекси реагират първо с  $\text{C}_2\text{H}_4$  от газова фаза до образуване на  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$  комплекси и впоследствие се образуват  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_x$  комплекси, когато първите взаимодействат с  $\text{H}_2$  при стайна температура.  $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  и  $\text{Rh}(\text{NO})_2$  сорбирани в зеолит, също могат да се използват като прекурсори, но и двата комплекса първо трябва да бъдат превърнати в  $\text{Rh}(\text{CO})_2$  комплекси, за да е възможно образуването на  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_x$  комплекси. Така образуваните  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_x$  комплекси се характеризират в техните ИЧ спектри с набор от добре дефинирани  $\nu_{\text{CO}}$  и  $\nu_{\text{RhH}}$  ивици, получени с Фурие преобразувана инфрачервена спектроскопия. Квантово-химичните изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността дават убедителни доказателства за образуването на смес от  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_2$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_2$  и  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})$  комплекси, като всички са свързани по различен начин към зеолитната решетка. Количеството на всеки отделен комплекс варира значително със съотношението Si/Al в зеолита и природата на използвания прекурсор и следователно оказва ефект върху броя и интензитета на инфрачервените ивици, наблюдавани експериментално.

13. "Relative stability and reducibility of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$  species on the surface and in the cavities of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : a periodic DFT study"

Iskra Z. Koleva, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Renata Duarte and Jeroen A. van Bokhoven

*Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, *17*, 22389-22401.

We report the structure and stability of ceria units deposited on the surface of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  or incorporated in its cavities, as determined by periodic density functional calculations. Ceria species are modeled as  $\text{CeO}_2$  or  $\text{Ce}_2\text{O}_4$  moieties or as a small nanoparticle,  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ , on the (100) and (001) surfaces of a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  slab. Among the studied structures the incorporation of

Ce<sup>4+</sup> ions in cavities of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is favored with respect to the ions on the surface only in subsurface cavities of the (100) surface. The calculations also suggested that formation of a surface layer of ceria on the (100) alumina surface is preferable compared to three-dimensional moieties. The deposition of a small ceria nanoparticle on (100) and (001) surfaces of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduces the energy for oxygen vacancy formation to an essentially spontaneous process on the (100) surface, which may be the reason for the experimentally detected large fraction of Ce<sup>3+</sup> ions in the CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. The deposition of a single rhodium atom or RhO unit in some of the structures with a CeO<sub>2</sub> unit and Ce<sub>13</sub>O<sub>26</sub> showed that spontaneous electron transfer from rhodium to cerium ion occurs, which results in reduction of Ce<sup>4+</sup> to Ce<sup>3+</sup> and the oxidation of rhodium. Only in the presence of deposited rhodium atoms, the incorporated cerium ions can be reduced to Ce<sup>3+</sup>.

В настоящото изследване представихме структурата и стабилността на частици от цериев диоксид, нанесени върху повърхността на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или включени в нейните кухини, определени чрез периодични квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността. Частиците от цериев диоксид са моделирани като CeO<sub>2</sub> или Ce<sub>2</sub>O<sub>4</sub> клъстери или като малка наночастица, Ce<sub>13</sub>O<sub>26</sub>, отложени на (100) и (001) повърхности на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сред изследваните структури включването на Ce<sup>4+</sup> йони в кухините на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> е изгодно спрямо адсорбцията на йоните на повърхността само в подповърхностните кухини на повърхността (100). Квантово-химичните ни изчисленията също така показаха, че образуването на повърхностен слой от цериев диоксид върху (100) повърхност от Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> е енергетично по-изгодно в сравнение с образуването на триизмерни частици от CeO<sub>2</sub>. Отлагането на малка наночастица от цериев диоксид върху (100) и (001) повърхности на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> намалява енергията за образуване на кислородна ваканция до на практика спонтанен процес на повърхността (100), което може да е причината за експериментално наблюдаваната голяма фракция от Ce<sup>3+</sup> йони в системите CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При отлагането на единичен родиев атом или RhO частица в някои от структурите с частица CeO<sub>2</sub> и Ce<sub>13</sub>O<sub>26</sub> наночастица се получи спонтанен електронен трансфер от родия към цериев йон, което доведе до редукция на Ce<sup>4+</sup> йона до Ce<sup>3+</sup> и окисление на родия. Само в присъствието на адсорбирани родиеви атоми, включените в обема на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цериеви йони могат да бъдат редуцирани до Ce<sup>3+</sup>.

14. "Experimental and theoretical study of quercetin complexes formed on pure silica and Zn-modified mesoporous MCM-41 and SBA-16 materials"

Margarita Popova, Ivalina Trendafilova, Agnes Szegedi, Judith Mihaly, Peter Nemeth, Sylvia G. Marinova, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov  
*Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 228, 256-265.

SBA-16 and MCM-41 silica materials were synthesized and modified by post-synthesis method with different amounts of Zn (2 and 4 wt.%). Quercetin, a flavonol compound, was loaded by incipient wetness impregnation method on the pure silica and Zn-modified mesoporous MCM-41 and SBA-16 supports. The parent and drug loaded formulations were characterized by powder XRD, N<sub>2</sub> physisorption, thermal analysis, TEM, UV Vis and FT-IR spectroscopies. The formation of Zn:quercetin complex was studied by FT-IR spectroscopy and quantum-chemical calculations. Loading of quercetin on mesoporous carriers made the sustained delivery of the bioactive compound possible in a buffer with pH = 5.5, typical of dermal formulations. The results from the release experiments are in good accordance with the interaction energy between the bioactive molecule and non-modified and Zn-modified mesoporous materials, predicted by the quantum-chemical calculations. For the first time the formation of the most stable Zn quercetin complexes loaded on the mesoporous silica materials were determined. The obtained mesoporous delivery systems with Zn-quercetin complex are promising as dermal formulations.

SBA-16 и MCM-41 материали от силициев диоксид бяха синтезирани и модифицирани чрез пост-синтетичен метод с различни количества Zn (2 и 4% тегл.). Кверцетин, флавонолово съединение, беше натоварен чрез импрегниране в силициеводиоксидните и Zn-модифицираните мезопорести носители MCM-41 и SBA-16. Изходните и натоварените с лекарствено образци бяха охарактеризирани с прахов рентгенов фазов анализ (XRD), физисорбция на N<sub>2</sub>, термичен анализ, TEM, UV Vis и ИЧ спектроскопии. Образуването на комплекс Zn:кверцетин е изследвано чрез ИЧ спектроскопия и квантово-химични изчисления. Натоварването на кверцетин в мезопорести носители прави възможно продължителното доставяне на биоактивното съединение в буфер с pH = 5.5, типично за дермалните лекарства. Резултатите от експериментите за освобождаване са в съответствие с енергиите на взаимодействие между биоактивната молекула и немодифицираните и Zn-модифицираните мезопорести материали, предсказани чрез квантово-химичните изчисления. За първи път бяха определени най-

стабилните комплекси Zn-кверцетин, натоварени в мезопористите силициеви материали. Получените мезопорести системи за доставяне на лекарства с комплекс Zn-кверцетин са обещаващи като дермални лекарства.

15. “Can the state of platinum species be unambiguously determined by the stretching frequency of an adsorbed CO probe molecule?”

Hristiyan A. Aleksandrov, Konstantin M. Neyman, Konstantin I. Hadjiivanov and Georgi N. Vayssilov

*Physical Chemistry Chemical Physics*, **2016**, 18, 22108-22121.

The paper addresses possible ambiguities in the determination of the state of platinum species by the stretching frequency of a CO probe, which is a common technique for characterization of platinum-containing catalytic systems. We present a comprehensive comparison of the available experimental data with our theoretical modeling (density functional) results of pertinent systems – platinum surfaces, nanoparticles and clusters as well as reduced or oxidized platinum moieties on a ceria support. Our results for CO adsorbed on-top on metallic Pt(0), with C–O vibrational frequencies in the region 2018–2077  $\text{cm}^{-1}$ , suggest that a decrease of the coordination number of the platinum atom, to which CO is bound, by one lowers the CO frequency by about 7  $\text{cm}^{-1}$ . This trend corroborates the Kappers–van der Maas correlation derived from the analysis of the experimental stretching frequency of CO adsorbed on platinum-containing samples on different supports. We also analyzed the effect of the charge of platinum species on the CO frequency. Based on the calculated vibrational frequencies of CO in various model systems, we concluded that the actual state of the platinum species may be mistaken based only on the measured value of the C–O vibrational frequency due to overlapping regions of frequencies corresponding to different types of species. In order to identify the actual state of platinum species one has to combine this powerful technique with other approaches.

В настоящата статия си поставихме за цел изясняването на състоянието на платина-съдържащи частици чрез C–O вибрационната честота на CO, използвана като молекула-сонда, което е често използвана техника за охарактеризиране на платина-съдържащи каталитични системи. Представихме цялостно сравнение на наличните експериментални данни с тези от нашето теоретично моделиране (базирано на теорията на функционала на плътността) на подходящи системи - платинови повърхности,



наночастици и кълстери, както и редуцирани или окислени платинови частици отложени върху носител от цериев диоксид. Нашите резултати за адсорбиран СО към един метален Pt<sup>0</sup> атом, с С–О вибрационни честоти в региона 2018–2077 cm<sup>-1</sup>, показваха, че намаляването на координационното число на платиновия атом, към който СО е свързан, с единица води до понижаване на честотата на СО с около 7 cm<sup>-1</sup>. Тази тенденция е в съответствие с корелацията на Kappers – van der Maas, получена при анализа на експериментални изследвания на С–О вибрационните честоти, получени при адсорбция на СО върху платина-съдържащи образци, отложени на различни носители. Анализирахме и ефекта на заряда на платиновите частици върху СО вибрационната честотата. На базата на изчислените С–О вибрационни честоти в изследваните от нас различни моделни системи, стигнахме до заключението, че типът на платина-съдържащите частици може да бъде определен погрешно, вземайки предвид единствено измерената стойност на С–О вибрационната честота, тъй като има припокриващи се области от честоти, съответстващи на различни типове Pt-съдържащи частици. За да се идентифицира еднозначно състоянието на платина-съдържащите частици, резултатите от тази важна експериментална техника трябва да се комбинират с резултатите от други подходи.

#### 16. “Stabilization of Small Platinum Nanoparticles on Pt-CeO<sub>2</sub> Thin Film Electrocatalysts During Methanol Oxidation”

Olaf Brummel, Fabian Waidhas, Firas Faisal, Roman Fiala, Mykhailo Vorokhta, Ivan Khalakhan, Martin Dubau, Alberto Figueroba, Gabor Kovacs, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Sergey M. Kozlov, Konstantin M. Neyman, Vladimír Matolín, and Jörg Libuda

*The Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, 120 (35), 19723–19736. Pt-doped CeO<sub>x</sub> thin film electrocatalysts have recently been shown to exhibit high activity and stability at the anode of proton exchange membrane fuel cells (PEM-FC). To identify the role of the Pt dopant and the origin of the high stability of Pt–CeO<sub>x</sub> films, we applied electrochemical in situ IR spectroscopy on Pt–CeO<sub>x</sub> model thin film catalysts during methanol (1 M methanol) oxidation. The model catalysts were prepared by magnetron cosputtering of Pt (9–21 atom %) and CeO<sub>2</sub> onto clean and carbon-coated Au supports. All samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) before and after reaction. At pH 1 (0.1 M HClO<sub>4</sub>) the Pt–CeO<sub>x</sub> dissolves partially during potential cycling, whereas the films are largely stable at

pH 6 (0.1 M phosphate buffer). Electrochemical IR spectroscopy of the adsorbed CO shows that metallic Pt is formed on all Pt–CeO<sub>x</sub> samples during methanol oxidation. In comparison to Pt(111), Pt aggregates on Pt–CeO<sub>x</sub> show a CO on-top signal, which is red shifted by at least 25 cm<sup>-1</sup> and suppression of the bridging CO signals. Whereas the Pt particles on Pt–CeO<sub>x</sub> films with high Pt concentration (>20 atom %) undergo rapid sintering during the potential cycling, small metallic Pt aggregates are stable under the same conditions on films with low Pt concentration (<15 atom % Pt). By means of density functional theory (DFT) calculations we analyzed the spectral shifts of adsorbed CO as a function of nanoparticle size both on free and ceria-supported Pt particles. Comparison with the experiment suggests the formation of “subnano”-particles, i.e., particles with up to 30 atoms (<1 nm particle diameter), which do not expose regular (111) facet sites. At sufficiently low Pt loading, these subnano-Pt particles are efficiently stabilized by the interaction with the ceria support under conditions of the dynamically changing electrode potential.

В наскоро публикувани резултати беше показано, че Pt-дотирани CeO<sub>x</sub> тънки филми, използвани като електрокатализатори проявяват висока активност и стабилност в анода на горивните клетки с протонно-обменена мембрана (PEM-FC). За да изясним ролята на Pt и причината за високата стабилност на тънките филми от Pt-CeO<sub>x</sub>, използвахме електрохимична *in situ* ИЧ спектроскопия на тънки филми от моделни Pt-CeO<sub>x</sub> катализатори по време на окислението на метанол (1 М метанол). Моделните катализатори бяха приготвени чрез магнетронно разпръскване на Pt (9-21 атомни %) и CeO<sub>2</sub> върху чисти и покрити с въглерод Au носители. Всички образци бяха охарактеризирани преди и след реакцията чрез сканираща електронна микроскопия (SEM), енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDX) и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). При pH 1 (0.1 М HClO<sub>4</sub>) Pt-CeO<sub>x</sub> се разтваря частично по време на потенциалния цикъл, докато филмите са до голяма степен стабилни при pH 6 (0.1 М фосфатен буфер). Електрохимичната ИЧ спектроскопия на адсорбирания CO показва, че се образува метална Pt върху всички Pt-CeO<sub>x</sub> образци по време на окислението на метанол. В сравнение с Pt(111), Pt агрегати на Pt-CeO<sub>x</sub> се характеризират с C-O ивица, съответстваща на координация на CO към един Pt център, която е червено отместена с поне 25 cm<sup>-1</sup> и намаляване на ивицата за мостово свързвани CO молекули. Pt частици в Pt-CeO<sub>x</sub> филмите с висока концентрация на Pt (> 20 атомни %) претърпяват бързо синтероване по време на потенциалния цикъл, докато малките метални Pt агрегати са стабилни при същите условия върху филми с ниска

концентрация на Pt (< 15 атомни % Pt). Чрез квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността, анализирахме зависимостта на спектралните отмествания на адсорбирания CO от размера на наночастиците, както при изолирани, така и при отложени върху цериев диоксид Pt частици. При сравнението с експерименталните резултати беше направен извода, че най-вероятно се образуват "субнано"-частици, т.е. частици с до 30 атома (диаметър на частиците <1 nm), които нямат добре изразени (111) фасети на повърхността. При достатъчно ниски концентрации на Pt тези субнано-Pt частици се стабилизират при условията на динамично променящ се електроден потенциал чрез взаимодействието с носителя (цериевия диоксид).

17. "Decomposition behavior of platinum clusters supported on ceria and  $\gamma$ -alumina in the presence of carbon monoxide"

Iskra Z. Koleva, Hristiyan A. Aleksandrov and Georgi N. Vayssilov

*Catalysis Science & Technology*, **2017**, 7, 734-742.

Since the catalytic behavior of supported platinum species strongly depends on their nuclearity under the reaction conditions, in this study we addressed the stability of platinum species in the presence of CO. We applied density functional modeling to clarify the effect of the CO coverage on the structure and stability of small platinum clusters deposited on CeO<sub>2</sub>(111) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surfaces and on a ceria nanoparticle. The stability was evaluated with respect to decomposition of the clusters to Pt, Pt<sup>0</sup>(CO) and/or Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> species. The results suggest that decomposition of pristine platinum clusters to Pt<sup>0</sup> atoms is endothermic on all considered supports. On the other hand, the formation of Pt<sup>0</sup>(CO) monocarbonyls is essentially energy-neutral when the platinum cluster deposited on the ceria nanoparticle or ceria (111) surface is fully covered by CO molecules. Formation of Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> species can occur only when the support is a small ceria nanoparticle which ensures low-coordinated O centers and easily reducible Ce<sup>4+</sup> ions. On the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surface, the platinum cluster remains stable with respect to decomposition even when it is fully covered by CO but the interaction of the cluster with the alumina surface is strongly weakened. Thus, based on the results, one may suppose that under CO pressure platinum clusters behave differently depending on the support – decomposition to neutral monocarbonyls on the ceria surface and to cationic complexes on the ceria nanoparticle, while on alumina the carbonylated cluster remains intact but is almost detached from the surface.

Тъй като каталитичното поведение на отложените върху носител платинови частици силно зависи от техния размер в условията на конкретната реакция, в това изследване разгледахме стабилността на различни Pt частици в присъствието на CO. Използвахме квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността за да изясним ефекта на концентрацията на CO върху структурата и стабилността на малки платинови кълстери, нанесени върху повърхности на CeO<sub>2</sub>(111) и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001), както и върху наночастица от цериев диоксид. Стабилността беше оценена по отношение на разлагането на кълстерите до Pt, Pt<sup>0</sup>(CO) и/или Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> частици. Резултатите ни показаха, че разлагането на чистите платинови кълстери до Pt<sup>0</sup> атоми е ендотермичен процес върху всички разгледани носители. От друга страна, образуването на Pt<sup>0</sup>(CO) монокарбонили е на практика енергетично неутрално, когато платиновият кълстер, нанесен върху наночастица или (111) повърхност от цериев диоксид е напълно покрит с CO молекули. Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> комплекси могат да се образуват само, когато носителът е малка наночастица от цериев диоксид, която осигурява ниско координирани O центрове и лесно редуцируеми Ce<sup>4+</sup> йони. На повърхността на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) платиновият кълстер остава стабилен спрямо разлагане, дори когато е напълно покрит от CO, но взаимодействието на кълстера с повърхността на алуминиевия оксид е силно отслабено. По този начин, на базата на получените резултатите, може да се предположи, че при наличието на CO в газовата фаза, платиновите кълстери ще 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 кълстер остава цял, но е почти откъснат от повърхността.

#### 18. “Synthesis, Modeling, and Catalytic Properties of HY Zeolite-Supported Rhodium Dinitrosyl Complexes”

Konstantin Khivantsev, Artem Vityuk, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Douglas Blom, Oleg S. Alexeev, and Michael D. Amiridis  
*ACS Catalysis*, **2017**, 7, 5965–5982.

HY zeolite-supported Rh(CO)<sub>2</sub> complexes were used as precursors for the surface-mediated synthesis of Rh(NO)<sub>2</sub> species. The results of FTIR, EXAFS, and mass spectrometry measurements, as well as DFT calculations, show that the replacement of the CO ligands in

the Rh(CO)<sub>2</sub> complexes by NO is a facile substitution process which is not affected by the Si/Al ratio of the zeolite support used. The Rh(NO)<sub>2</sub> complexes thus formed are site-isolated 14-electron species with a Rh–N bond distance of 1.77 Å, a N–Rh–N angle of ~104°, and NO ligands significantly deviating from a linear configuration (Rh–N–O angle ~148°). These species exhibit a characteristic set of well-defined  $\nu_{\text{NO}}$  bands at 1855 and 1779 cm<sup>-1</sup> in their FTIR spectra and have an additional empty d orbital at the rhodium center allowing for coordination of a third electron-donating ligand. Therefore, the Rh(NO)<sub>2</sub> species react with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> to form 16-electron Rh(NO)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) species which are stable in the presence of gas-phase C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and can be further converted into Rh(NO)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) complexes by addition of H<sub>2</sub>. The Rh(NO)<sub>2</sub>/HY30 material catalyzed both C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> hydrogenation and dimerization reactions at room temperature with TOFs of 0.01 and 6.7 × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> at steady state, respectively. During these processes, the Rh sites remain monodispersed. An inverse kinetic isotope effect was observed for both reactions, thus underlining the similarities of the catalytic properties of the supported Rh(NO)<sub>2</sub> species examined and molecular organometallic Rh complexes in solution. This is a notable example demonstrating that Rh dinitrosyl complexes anchored on a solid support can catalyze hydrocarbon reactions.

Rh(CO)<sub>2</sub> комплекси сорбирани в HY зеолит, бяха използвани като прекурсори за синтеза на Rh(NO)<sub>2</sub> комплекси. Резултатите от FTIR, EXAFS, и масспектрометрични измервания, както и DFT изчисления, показват, че заместването на CO лигандите в Rh(CO)<sub>2</sub> комплекси с NO е лесен процес на заместване, който не се влияе от съотношението Si/Al в използвания зеолит. Така образуваните Rh(NO)<sub>2</sub> комплекси са 14-електронни, с дължина на връзките Rh-N от 1.77 Å, N-Rh-N ъгъл от ~104° и NO лиганди, значително отклоняващи се от линейна конфигурация (Rh–N–O ъгълът е ~148°). Тези комплекси се характеризират с набор от добре дефинирани  $\nu_{\text{NO}}$  ивици при 1855 и 1779 cm<sup>-1</sup> в FTIR спектрите си и имат допълнителна празна орбитала при родиевия център, позволяваща координация на трети електронодонорен лиганд. Ето защо, Rh(NO)<sub>2</sub> комплексите реагират с C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, като образуват 16-електронни Rh(NO)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) комплекси, които са стабилни в присъствието на C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в газовата фаза и могат да бъдат превърнати в Rh(NO)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) комплекси при добавяне на H<sub>2</sub>. Rh(NO)<sub>2</sub>/HY30 катализира, както реакцията на хидрогениране на C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, така и на димеризация при стайна температура с TOFs съответно 0.01 и 6.7×10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. По време на тези процеси Rh центрове остават монодисперсни. Наблюдава се обратен кинетичен изотопен ефект и за двете реакции, което подчертава приликите в каталитичните

свойства на изследваните  $\text{Rh}(\text{NO})_2$  комплекси сорбирани в зеолити и молекулните органометални Rh комплекси в разтвор. Това е забележителен пример, показващ, че динитрозилните комплекси на Rh, нанесени върху твърд носител, могат да катализират трансформации на въглеводороди.

19. “Approaching complexity of alkyl hydrogenation on Pd via density-functional modelling”  
Hristiyan A. Aleksandrov, Sergey M. Kozlov, Georgi N. Vayssilov and Konstantin M.

Neyman

*Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**, 19, 21514- 21521.

Pd is widely used to catalyse hydrogenation and dehydrogenation reactions. One of them is the hydrogenation of ethylene, which includes the transformation of ethyl species to ethane. Herein, by means of density-functional calculations we address several still insufficiently understood factors affecting the latter process. In particular, we shed light on the following aspects of hydrogenation of alkyls on Pd: (i) the mechanistic details of how subsurface H accelerates the reaction on a (111) surface; (ii) the role of nanoparticle edges; and (iii) the influence of a common spectator ethylidyne,  $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ . These factors are identified as significant for the height of the ethyl hydrogenation barrier on Pd. Moreover, we show that butyl hydrogenation on Pd is also governed by very similar interactions, which suggests a broader applicability of our conclusions. This study highlights the complexity of alkyl hydrogenation and analyses the factors that need to be taken into account for a more realistic description of the hydrogenation processes on metal surfaces.

Pd се използва широко като катализатор в реакциите на хидрогениране и дехидрогениране. Една от тези реакции е хидрогенирането на етилен, което включва хидрогенирането на етил до етан. В настоящето изследване с помощта на квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността изследвахме няколко все още недостатъчно изучени фактора, които влияят на споменатия по-горе процес. По-специално, изяснихме следните аспекти на хидрогенирането на алкилови частици върху Pd: (i) подробности за това как подповърхностния H ускорява реакцията, протичаща върху Pd(111) повърхност; (ii) ролята на ръбовете между две фасети на наночастиците; и (iii) влиянието на наличието на странични за реакцията частици като етилидин,  $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ . Беше показано, че тези фактори са значими за промяната на бариера на хидрогениране на етил върху Pd. Нещо повече, показахме, че хидрогенирането на

бутил върху Pd също се влияе от много сходни взаимодействия, което предполага по-широка приложимост на направените от нас изводи. Това изследване подчертава комплексността на хидрогенирането на алкил и анализира факторите, които трябва да бъдат взети предвид за по-реалистично описание на процесите на хидрогениране върху метални повърхности.

#### 20. “One-pot synthesis of silanol-free nanosized MFI zeolite”

Julien Grand, Siddulu Naidu Talapaneni, Aurélie Vicente, Christian Fernandez, Eddy Dib, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Richard Retoux, Philippe Boullay, Jean-Pierre Gilson, Valentin Valtchev, and Svetlana Mintova  
*Nature Materials*, **2017**, *16*, 1010–1015.

The synthesis of nanostructured zeolites enables modification of catalytically relevant properties such as effective surface area and diffusion path length. Nanostructured zeolites may be synthesized either in alkaline media, and so contain significant numbers of hydrophilic silanol groups, or in expensive and harmful fluoride-containing media. Here, we report and characterize, using a combination of experimental and theoretical techniques, the one-pot synthesis of silanol-free nanosized MFI-type zeolites by introducing atomically dispersed tungsten; this prevents silanol group occurrence by forming flexible W–O–Si bridges. These W–O–Si bonds are more stable than Si–O–Si in the all-silica MFI zeolite. Tungsten incorporation in nanosized MFI crystals also modifies other properties such as structural features, hydrophobicity and Lewis acidity. The effect of these is illustrated on the catalytic epoxidation of styrene and separation of CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. Silanol-free nanosized W-MFI zeolites open new perspectives for catalytic and separation applications.

Синтезата на наноразмерни зеолити позволява модифициране на свойства свързани с каталитичното им приложение, като ефективна площ повърхността и дължина на дифузионния път на сорбирани молекули. Зеолитите с наноразмерна структура могат да бъдат синтезирани или в алкална среда, и така да съдържат значителен брой хидрофилни силанолни групи, или във флуорид-съдържаща среда, което прави синтезата скъпа и вредна за околната среда. В настоящото изследване, използвайки комбинация от експериментални и теоретични техники докладвахме и охарактеризирахме едностадийна синтеза на наноразмерни зеолити тип MFI чрез внасянето на атомно диспергиран волфрам в реакционната смес; това предотвратява

появата на силанолни групи чрез образуване на гъвкави W–O–Si мостове. Тези W–O–Si връзки са по-стабилни от Si–O–Si връзките в зеолитите изградени изцяло от SiO<sub>2</sub>. Включването на волфрам в наноразмерните кристали на MFI модифицира също и други свойства като структурни характеристики, хидрофобност и Люисова киселинност. Ефектът от тях е илюстриран с примери на каталитично епоксидиране на стирен и селективна адсорбция на CO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>. Наноразмерните W-MFI зеолити без силанолни групи отварят нови перспективи за използването на тези материали за каталитични приложения, както и за селективна адсорбция и разделяне на газове.

21. “Elucidation of the higher coking resistance of small versus large nickel nanoparticles in methane dry reforming via computational modeling”

Hristiyan A. Aleksandrov, Nikolaos Pegios, Regina Palkovits, Kalin Simeonov and Georgi N. Vayssilov

*Catalysis Science & Technology*, **2017**, 7, 3339-3347.

Dry reforming of methane (DRM) is a promising utilization process of greenhouse gases, namely CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. Nickel-based catalysts are the most popular ones for DRM, because they are inexpensive and relatively active but deactivate rapidly mainly due to carbon formation. Carbon gasification by either partial or complete oxidation is considered to be the main route for carbon-free catalysis. To clarify the competition between carbon deposition and carbon gasification in this computational study, we modeled the formation of C–C and C–O bonds on large and small Ni-nanoparticles (~1 nm). We found that C prefers to penetrate into the subsurface, whereas O prefers to adsorb on the surface of both large and small nickel particles. The formation of CO at low concentrations is significantly more exothermic than C<sub>2</sub> formation but the C<sub>2</sub> moiety is formed faster than CO. At low carbon concentrations, the formation of the C–C bond is not favorable with respect to the two C species located in the subsurface region. However, at high C concentrations, on the large metal particles, multicarbon C<sub>n</sub> species are formed; those species are potential precursors of carbon deposits such as graphene or coke. On the other hand, the flexibility of the small nickel nanoparticles allows separation of monoatomic C to remain stable as subsurface species. Thus, C<sub>n</sub> species, considered to be precursors of carbon deposits leading to catalyst deactivation, are found to preferably form on large rather than on small Ni nanoparticles.



Реакцията на реформинг на метан с  $\text{CO}_2$  (DRM) е обещаващ процес за оползотворяването на два парникови газа:  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Катализаторите на базата на никел са най-популярните за този процес, тъй като са евтини и относително активни, но бързо се дезактивират главно поради образуването на въглерод на металната повърхност. Газификацията на въглерода чрез частично или пълното му окисление се счита за основен начин за премахването му от катализаторите. За да се изясни конкуренцията между отлагането на въглерод и газификацията на въглерода в настоящето теоретично изследване, моделирахме образуването на C–C и C–O връзки върху големи и малки Ni-наночастици (~1 nm). Намерихме, че C предпочита да проникне в подповърхностния слой, докато O предпочита да се адсорбира на повърхността, както на големи, така и на малки никелови частици. Образуването на CO при ниски концентрации е значително по-екзотермичен процес от образуването на  $\text{C}_2$  частици, но  $\text{C}_2$  частиците се формират по-бързо от CO. При ниски концентрации на въглерод, образуването на връзка C–C не е енергетично изгодно спрямо системата от два C атома, разположени в подповърхностния слой на метала. Обаче, при високи концентрации на C, върху големите метални частици се образуват частици съдържащи няколко въглеродни атома -  $\text{C}_n$  частици; тези частици са потенциални прекурсори за въглеродни отлагания, като графен или кокс. От друга страна, гъвкавостта на малките наночастици от никел позволява моноатомните C частици да останат стабилни като подповърхностни частици. По този начин установихме, че  $\text{C}_n$  частиците, които се считат за прекурсори на въглеродни отлагания, водещи до дезактивирането на катализатора, се образуват по-скоро върху големи, отколкото върху малки наночастици от Ni.

22. “Structural transformations and adsorption properties of PtNi nanoalloy thin film electrocatalysts prepared by magnetron co-sputtering”

Olaf Brummel, Fabian Waidhas, Ivan Khalakhan, Mykhailo Vorokhta, Martin Dubau, Gábor Kovács, Hristiyan A. Aleksandrov, Konstantin M. Neyman, Vladimir Matolín, Jörg Libuda *Electrochimica Acta*, **2017**, 251, 427–441.

PtNi thin film catalysts provide higher activity and enhanced Pt efficiency in the oxygen reduction reaction (ORR) in comparison to pure Pt catalysts. We explored the structural transformations and degradation mechanisms in such films by cyclic voltammetry (CV), electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM), and electrochemical infrared reflection

absorption spectroscopy (EC-IRRAS) using CO as a probe. The model catalysts were prepared by magnetron sputtering, and the results were compared to reference experiments on Pt(111). Freshly prepared catalysts show two characteristic IR bands in the on-top CO region. The signal at lower wavenumbers is assigned to isolated CO on Pt sites. Based on density functional theory (DFT) calculations, we suggest that another blue-shifted CO band can be attributed to dicarbonyls on low-coordinated Pt centers, generated by the leaching of surface Ni. This band vanishes upon cycling to 1.1 V versus the reversible hydrogen electrode ( $V_{RHE}$ ) and the catalyst shows a weak decrease in grain size in AFM. A dramatic change of the film structure is observed upon potential cycling to 1.2  $V_{RHE}$ . CV indicates the formation of [110] and [100] steps and AFM points to a strong decrease in particle size. Simultaneously, EC-IRRAS shows the appearance of a new, strongly red-shifted CO band. Based on DFT, we assign these changes to a transient enrichment of Ni in the (sub) surface region. Upon cycling to higher potential, Ni is completely leached from the surface region, and large Pt particles are formed.

Катализаторите от PtNi тънки филми имат по-висока каталитична активност и повишена ефективност на Pt в реакцията на редукция на кислород (ORR) в сравнение с чистите Pt катализатори. Изследвахме структурните трансформации и механизмите на разграждане в такива филми чрез циклична волтаметрия (CV), електрохимична атомно-силова микроскопия (EC-AFM) и електрохимична инфрачервена рефлекторна абсорбционна спектроскопия (EC-IRRAS), използвайки CO като молекула-сонда. Моделните катализатори бяха приготвени чрез магнетронно разпръскване и резултатите бяха сравнени с експерименти върху Pt(111). Прясно приготвените катализатори имат две характеристични ИЧ ивици в областта на C-O вибрационните трептения, дължащи се на CO свързан към един Pt атом от частицата. Сигналът при по-ниски вълнови числа е отнесен за изолирани CO молекули взаимодействащи с Pt центрове. На базата на квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността (DFT) предположихме, че другата синьо-отместена C-O ивица може да бъде отнесена за дикарбонилни комплекси, формирани върху ниско координирани Pt центрове, генерирани при изпарението на Ni от повърхността. Тази ивица изчезва при експериментите с циклична волтаметрия (до 1.1  $V_{RHE}$ ) и катализаторът показва слабо намаление на размера на частиците в AFM. Наблюдава се драматична промяна в структурата на филма при потенциален цикъл до 1.2  $V_{RHE}$ . CV дава индикации за образуването на [110] и [100] стъпки, а AFM показва силно намаляване на размера на

частиците. Едновременно с това ЕС-IRRAS показва появата на нова, силно червено изместена CO ивица. Чрез DFT изчисленията обяснихме тези промени с преходно натрупване на Ni в/на (под)повърхностния регион. При CV до по-висок потенциал, Ni се изпарява изцяло от повърхността и се образуват големи Pt частици.

23. “Species formed during NO adsorption and NO+O<sub>2</sub> co-adsorption on ceria: A combined FTIR and DFT study”

Mihail Y. Mihaylov, Elena Z. Ivanova, Hristiyan A. Aleksandrov, Petko St. Petkov, Georgi N. Vayssilov, Konstantin I. Hadjiivanov

*Molecular Catalysis*, **2018**, *451*, 114-124.

Adsorption of NO and co-adsorption of NO and O<sub>2</sub> on ceria have been re-investigated by FTIR spectroscopy. To provide unambiguous assignments of the IR bands, adsorption of <sup>15</sup>NO and co-adsorption of <sup>14</sup>NO + <sup>15</sup>NO isotopic mixtures have also been studied and DFT calculations performed. At the initial adsorption stages mainly symmetric nitrite species (2472, 1304, ca. 1160 and 822 cm<sup>-1</sup>) and trans-hyponitrites ([N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, ca. 1100 cm<sup>-1</sup>) are simultaneously produced as a result of NO disproportionation. At further stages non-symmetric NO<sub>2</sub><sup>-</sup> species (1393 and 1014 cm<sup>-1</sup>), N<sub>2</sub>O (2240, 1252 cm<sup>-1</sup>) and small amount of nitrates are formed. Nitrates are the only surface products of the thermal decomposition of the nitrites and hyponitrites. In the presence of small amounts of oxygen, the hyponitrites are very easily oxidized. In contrast, all nitrites increase in concentration after addition of small amount of O<sub>2</sub> to the NO/CeO<sub>2</sub> system but are gradually oxidized in the presence of higher amount of oxygen giving rise to different surface nitrates.

Адсорбцията на NO и ко-адсорбцията на NO и O<sub>2</sub> върху цериев диоксид бяха повторно изследвани чрез FTIR спектроскопия. За да се осигурят еднозначни интерпретации на ИЧ ивиците са изследвани адсорбция на <sup>15</sup>NO, ко-адсорбция на изотопните смеси <sup>14</sup>NO + <sup>15</sup>NO и са извършени квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността. В началните етапи на адсорбция се получават едновременно основно симетрични нитритни частици (2472, 1304, около 1160 и 822 cm<sup>-1</sup>) и транс-хипонитрити ([N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, около 1100 cm<sup>-1</sup>) като резултат от диспропорционирането на NO. На следващите етапи се образуват несиметрични NO<sub>2</sub><sup>-</sup> частици (1393 и 1014 cm<sup>-1</sup>), N<sub>2</sub>O (2240, 1252 cm<sup>-1</sup>) и малко количество нитрати. Нитратите са единствените продукти от термичното разпадане на нитритите и

хипонитритите. При наличието на малки количества кислород, хипонитритите се окисляват много лесно. Обратно, всички нитрити увеличават концентрацията си на повърхността след добавяне на малко количество  $O_2$  към системата  $NO/CeO_2$ , но постепенно се окисляват в присъствието на по-голямо количество кислород, което води до получаването на различни повърхностни нитрати.

24. “Amino-modified KIT-6 mesoporous silica/polymer composites for quercetin delivery: Experimental and theoretical approaches”

Margarita Popova, Ivalina Trendafilova, Ivelina Tsacheva, Violeta Mitova, Mariya Kyulavska, Neli Koseva, Judith Mihály, Denitsa Momekova, Georgi Momekov, Hristiyan A. Aleksandrov, Sylvia G. Marinova, Petko St. Petkov, Georgi N. Vayssilov, Agnes Szegedi  
*Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, 270, 40-47.

The composite system comprising mesoporous silica nanoparticle KIT-6 with I3ad symmetry and polyelectrolyte complex ( $\kappa$ -carrageenan/chitosan/ $\kappa$ -carrageenan) was utilized as a promising carrier for the effective delivery of quercetin. KIT-6 silica nanoparticles with sizes around 45 nm were synthesized and modified with amino groups by post-synthesis method. Quercetin was successfully loaded into the amino-modified KIT-6 silica by incipient wetness impregnation or by solid state method. The quercetin-loaded KIT-6NH<sub>2</sub> particles were coated by a twolayer polymer complex of oppositely charged polysaccharides. All the materials were characterized by XRD, N<sub>2</sub> physisorption, thermal gravimetric analysis, AFM and ATR FT-IR spectroscopy. In-vitro release profile of quercetin loaded formulations was studied in a phosphate buffer with pH=6.8. Polymer coated KIT-6NH<sub>2</sub> formulations prepared by both methods showed slower quercetin release compared to that from the uncoated ones. ATR-FT-IR spectroscopic data suggested weak interaction of quercetin with the NH<sub>2</sub>-KIT-6. Density functional modeling revealed some aspects of quercetin bonding to the functionalized carrier at molecular level. The binding of quercetin to the protonated amino-functionalized silica carrier via the carbonyl group of the drug is more than twice weaker than the binding to the neutral carrier, which allows to be released easily as could be observed experimentally. The cytotoxicity potential of the mesoporous carrier was studied in three human cell lines (HEK-293, HL-60 and HUT-78). A comparative evaluation of the cytotoxic effect of quercetin loaded system vs. free drug was investigated in HUT-78 cell line.

Композитната система, включваща мезопореста наночастица от силициев диоксид КИТ-6 с  $I_{3d}$  симетрия и полиелектролитен комплекс (к-карагенан/хитозан/к-карагенан) беше използвана като обещаващ носител за ефективното доставяне на кверцетин. КИТ-6 силициеви наночастици с размери около 45 nm бяха синтезирани и модифицирани с amino групи чрез пост-синтетичен метод. Кверцетин беше успешно натоварен в аминомодифицирания силикат КИТ-6 чрез импрегниране или твърдофазен метод. Частиците от КИТ-6NH<sub>2</sub> натоварени с кверцетин бяха покрити с двуслоен полимерен комплекс от противоположно заредени полизахариди. Всички материали бяха охарактеризирани с прахов рентгенов фазов анализ (XRD), N<sub>2</sub> физисорбция, термогравиметричен анализ, AFM и ИЧ спектроскопия. Профилът на *in vitro* освобождаване на образците, натоварени с кверцетин, е изследван във фосфатен буфер с pH = 6.8. Лекарствата с полимерно покритие КИТ-6NH<sub>2</sub>, получени по двата метода, показват по-бавно освобождаване на кверцетин в сравнение с тези без полимерно покритие. Данните от ИЧ спектроскопията предполагат слабо взаимодействие на кверцетина с NH<sub>2</sub>-КИТ-6. Квантово-химичните изчисления базирани на теорията на функционала на плътността разкриха някои аспекти на свързването на кверцетин с функционализиран носител на молекулно ниво. Свързването на кверцетин чрез карбонилната си група с протониран амино-функционализиран силикатен носител е повече от два пъти по-слабо от свързването с неутралния носител, което позволява лесното му освобождаване, както може да се наблюдава експериментално. Цитотоксичният потенциал на мезопорестия носител е изследван в три човешки клетъчни линии (HEK-293, HL-60 и HUT-78). Направено беше и сравнително изследване на цитотоксичния ефект на системата, натоварена с кверцетин спрямо самия кверцетин в клетъчна линия HUT-78.

## 25. "Band Gap Modulation of Graphene on SiC"

Stefan Kolev, Victor Atanasov, Hristiyan Aleksandrov, and Teodor Milenov

*The European Physical Journal B*, **2018**, 91:272 (1-7).

A recipe on how to engineer a band gap in the energy spectrum for the carriers in graphene is conveyed. It is supported by a series of numerical simulations inspired by an analytical result based on the opening of a band gap in periodically corrugated graphene, e.g. the buffer layer grown on SiC at high temperatures.

Предложена е стратегия за това как да се моделира забранена зона в енергетичния спектър на графен. Тя е подкрепена от серия от квантово-химични изчисления, мотивирани от аналитичния резултат за отваряне на забранена зона в периодично нагънат графен, например буферният слой, получен върху SiC при високи температури.

26. “Structure and reducibility of doped by yttrium cerium dioxide nanoparticles and (111) surface”

Hristiyan A. Aleksandrov, Iskra Z. Koleva, Konstantin M. Neyman, Tatyana T. Tabakova, and Georgi N. Vayssilov

*RSC Advances*, **2018**, 8, 33728–33741

Using periodic density functional calculations, we studied the local structure and preferred locations of yttrium cations and oxygen vacancies in Y-doped cerium dioxide. We employed three kinds of models – a slab of the CeO<sub>2</sub>(111) surface and two ceria nanoparticles of different sizes and shapes. In the slab models, which represent the (111) surface of ceria and the corresponding extended terraces on the facets of its nanoparticles, Y<sup>3+</sup> cation dopants were calculated to be preferentially located close to each other. They tend to surround a subsurface oxygen vacancy that forms to maintain the charge balance. Such general behavior was not found for the nanoparticle models, in which structural flexibility and the presence of various low-coordinated surface centers seem to be crucial and suppress most of the trends. Configurations with four Y<sup>3+</sup> cations were calculated to be particularly stable when they combined two of the most stable configurations with two Y<sup>3+</sup> cations. However, no clear trend was found regarding the preferential spatial distribution of the Y<sup>3+</sup> pairs – they can be stable both in isolation and close to each other. In general, doping by yttrium does not notably change the reducibility of ceria systems but selectively facilitates the formation of oxygen vacancies at the ceria surface in comparison with pristine ceria. Yttrium cations also slightly increase the basicity of the nearby oxygen centers with respect to a stoichiometric ceria surface.

Използвайки периодични квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността, изследвахме локалната структура и предпочитаните позиции за итриевите катиони и кислородните ваканции в Y-дотиран цериев диоксид. Използвахме три типа модели – на CeO<sub>2</sub>(111) повърхност и на две наночастици от цериев диоксид с различни размери и форми. За моделите на (111) повърхност на

цериев диоксид, които могат да се разгледат като представителни за вътрешните Y и O центрове в (111) фасетите на големи частици от CeO<sub>2</sub>, беше пресметнато, че катионите Y<sup>3+</sup> предпочитат да бъдат разположени близо един до друг. Те са склонни да обграждат подповърхностна кислородна ваканция, която е формирана, за да се запази баланса на заряда. Такава обща тенденция не беше намерена за моделите на наночастици, при които структурната гъвкавост и наличието на различни ниско координирани центрове на повърхността са водещите ефекти и потискат повечето от тенденциите. Конфигурациите с четири Y<sup>3+</sup> катиона са особено стабилни, когато се комбинират две от най-стабилните конфигурации с два Y<sup>3+</sup> катиона. Въпреки това, не е установена ясна тенденция по отношение на преференциалното пространствено разпределение на двойките Y<sup>3+</sup> - те могат да бъдат стабилни, както изолирани, така и в близост една до друга. Като цяло, дотирането с итрий не променя съществено редуцируемостта на системите от цериев диоксид, но селективно улеснява образуването на кислородни ваканции на повърхността на дотирания цериев диоксид в сравнение с недотирания. Също така, итриевите катиони леко увеличават базичността на близките кислородни центрове спрямо стехиометричната повърхност от цериев диоксид.

27. “Achieving Atomic Dispersion of Highly Loaded Transition Metals in Small-Pore Zeolite SSZ-13: High-Capacity and High-Efficiency Low-Temperature CO and Passive NO<sub>x</sub> Adsorbers”

Konstantin Khivantsev, Nicholas R. Jaegers, Libor Kovarik, Jonathan C. Hanson, Franklin (Feng) Tao, Yu Tang, Xiaoyan Zhang, Iskra Z. Koleva, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Yong Wang, Feng Gao, and János Szanyi

*Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, *130*, 16914–16919.

The majority of harmful atmospheric CO and NO<sub>x</sub> emissions are from vehicle exhausts. Although there has been success addressing NO<sub>x</sub> emissions at temperatures above 250 °C with selective catalytic reduction technology, emissions during vehicle cold start (when the temperature is below 150 °C), are a major challenge. Herein, we show we can completely eliminate both CO and NO<sub>x</sub> emissions simultaneously under realistic exhaust flow, using a highly loaded (2 wt%) atomically dispersed palladium in the extra-framework positions of the small-pore chabazite material as a CO and passive NO<sub>x</sub> adsorber. Until now, atomically dispersed highly loaded (>0.3 wt%) transition-metal/SSZ-13 materials have not been known. We devised a general, simple, and scalable route to prepare such materials for Pt<sup>II</sup> and Pd<sup>II</sup>.

Through spectroscopy and materials testing we show that both CO and NO<sub>x</sub> can be simultaneously completely abated with 100% efficiency by the formation of mixed carbonyl-nitrosyl palladium complex in chabazite micropore.

По-голямата част от вредните атмосферни емисии на CO и NO<sub>x</sub> са от изгорелите газове, отделяни от превозните средства. Въпреки че с технологиите на селективна каталитична редукция е постигнат значителен успех в борбата с намаляването на емисиите от NO<sub>x</sub> при температури над 250 °C, елиминирането на вредните емисии по време на т. нар. студен старт на превозните средства (когато температурата е под 150 °C) остава голямо предизвикателство. В настоящото изследване показахме, че можем напълно да елиминираме, както емисиите от CO, така и от NO<sub>x</sub> в реалистичен поток на отработените газове, като използваме зеолитна структура с малки пори тип шабазит натоварена със значително количество (2 wt%) атомно диспергиран паладий като CO и пасивен NO<sub>x</sub> адсорбатор. Досега не бяха известни SSZ-13 материали натоварени с големи количества (>0.3 тегл.%) атомно диспергирани преходни метали. Разработихме прост и универсален метод за синтеза на такива материали съдържащи Pt<sup>II</sup> и Pd<sup>II</sup> катиони. Чрез ИЧ спектроскопия показахме, че CO и NO<sub>x</sub> едновременно могат да бъдат напълно премахнати със 100% ефективност чрез образуване на смесен карбонил-нитрозилен паладиев комплекс в микропорите на шабазит.

## 28. “Room-Temperature Ethene Hydrogenation Activity of Transition-Metal-Free HY Zeolites”

Artem Vityuk, Konstantin Khivantsev, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Oleg S. Alexeev, and Michael D. Amiridis

*ACS Catalysis*, **2019**, 9, 839–847.

The conversion of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the absence and presence of H<sub>2</sub> was examined over dealuminated HY30, HY15, and HY2.6 zeolites with different Si/ Al ratios under ambient conditions (1 atm, 25 °C). Only in the presence of H<sub>2</sub> did these materials catalyze the conversion of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> into C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> with measurable rates and no sign of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dimerization. The C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> hydrogenation activity of these materials increases with the Si/Al ratio, implying that in this case, the strength of Brønsted acid sites (i.e., Si–OH–Al) is an important factor for the hydrogenation process. The adsorption of both C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> over Brønsted acid sites was calculated to be exothermic without activating the H<sub>2</sub> molecule, while the conversion of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> into ethoxy



species is slightly endothermic. Heterolytic dissociation of  $H_2$  is strongly unfavorable over Al/O or Si/O sites of the zeolite framework, but it is exothermic over the extraframework Al species, indicating that cooperation of Brønsted acid sites with extraframework Al species is indeed required for transition-metal-free zeolites to exhibit hydrogenation properties.

Конверсията на  $C_2H_4$  в отсъствие и присъствие на  $H_2$  беше изследвана върху деалуминирани HY30, HY15 и HY2.6 зеолити с различни съотношения Si/Al при стандартни условия (1 atm, 25 °C). Само в присъствието на  $H_2$  тези материали катализират превръщането на  $C_2H_4$  в  $C_2H_6$  с измерими скорости, като не се наблюдават признаци на димеризация на  $C_2H_4$ . Каталитичната активност на тези материали спрямо хидрогениране на  $C_2H_4$  се увеличава с увеличаване на съотношението Si/Al, което означава, че в този случай, силата на Брьонстедовите киселинни центрове (т.е., Si-OH-Al) е важен фактор за процеса на хидрогениране. Резултатите от проведените квантово-химични изчисления показаха, че адсорбцията на  $C_2H_4$  и  $H_2$  над Брьонстедовите киселинни центрове е екзотермична, без да се активира  $H_2$  молекулата, докато превръщането на  $C_2H_4$  в етокси частица е слабо ендотермично. Хетеролитичната дисоциация на  $H_2$  е силно неблагоприятна върху Al/O или Si/O позиции в зеолитната структура, но е екзотермична върху извън-решетъчни Al-съдържащи частици, което показва, че комбинацията от Брьонстедови киселинни центрове с извън-решетъчни Al-съдържащи частици е съществена за процесите на хидогениране без наличието на катиони на преходни метали в зеолита.

29. “Modified mesoporous silica nanoparticles coated by polymer complex as novel curcumin delivery carriers”

Ágnes Szegedi, Pavletta Shestakova, Ivalina Trendafilova, Judith Mihayi, Ivelina Tsacheva, Violeta Mitova, Mariya Kyulavska, Neli Koseva, Denitsa Momekova, Spiro Konstantinov, Hristiyan A. Aleksandrov, Petko St. Petkov, Iskra Z. Koleva, Georgi N. Vayssilov, Margarita Popova

*Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **2019**, 49, 700–712.

The synthesis of mesoporous KIL-2 and KIT-6 nanoparticles (40 and 60 nm, respectively) was performed. Post synthesis procedure was applied for the modification of the initial mesoporous silicas with amino groups. Incipient wetness impregnation or solid state reaction were used for curcumin loading in the parent and aminomodified nanoporous supports.

Polymer coating of alternating polymer layers with complementary functionality (k-carrageenan and chitosan) was formed. The parent and drug loaded formulations were characterized by XRD, N<sub>2</sub> physisorption, thermal analysis, TEM, AFM, ATR-FT-IR and solid state NMR spectroscopy. Loading of curcumin in the nanocarriers followed by polymer coating made the sustained delivery of curcumin possible. A comparative study on anti-proliferative effect of curcumin loaded into NH<sub>2</sub>-modified KIT-6 and KIL-2 carriers *vs.* free drug was performed on a panel of three human cell lines. The most stable complexes of curcumin with protonated amino group ((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) are formed when the ammonia group interacts with an O center from the carbonyl group irrespectively of the form of curcumin, while curcumin (in both enol and keto forms) interacts most strongly with the neutral amino group ((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) *via* phenolic -OH group. On the basis of the obtained results it can be concluded that modified silica particles are promising carriers for controlled delivery of curcumin.

Проведен беше синтез на мезопорести наночастици KIL-2 и KIT-6 (съответно 40 и 60 nm). Пост-синтетична процедура беше използвана за модифициране на първоначалните мезопорести силикати с amino групи. Импрегниране или реакция в твърда фаза бяха използвани за натоварване на куркумин в силикатните и аминомодифицираните нанопорести носители. Полимерно покритие с редуващи се полимерни слоеве с допълваща се функционалност (к-карагенан и хитозан) беше образувано. Изходните и лекарствено натоварените образци бяха охарактеризирани с рентгенов фазов анализ (XRD), физисорбция с N<sub>2</sub>, термичен анализ, TEM, атомно-силова микроскопия, ИЧ спектроскопия и твърдотелна ЯМР спектроскопия. Натоварването на куркумин в нано носителите, последвано от образуването на полимерно покритие, направи възможно доставянето на куркумин продължително във времето. Върху три човешки клетъчни линии беше проведено сравнително проучване на антипролиферативния ефект на куркумин, ненатоварен и натоварен в NH<sub>2</sub>-модифицирани KIT-6 и KIL-2 носители. Най-стабилните комплекси на куркумин с протонирана amino група ((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) се образуват, когато амониевата група взаимодейства с O център от карбонилната група, независимо от формата на куркумина, докато куркуминът (в енолна и keto форми) взаимодейства най-силно с неутралната amino група ((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) чрез фенолна -OH група. Въз основа на получените резултати може да се заключи, че модифицираните частици от силициев диоксид са обещаващи носители за контролирана доставка на куркумин.

30. “Study of active surface centers of Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts prepared using radio-frequency plasma sputtering technique”

Andrey I. Stadnichenko, Valerii V. Muravev, Sergey V. Koscheev, Vladimir I. Zaikovskii, Hristiyan A. Aleksandrov, Konstantin M. Neyman, Andrei I. Boronin  
*Surface Science*, **2019**, 679, 273-283.

RF-plasma deposition of Pt on a nanosized ceria powder support has been performed directly in photoelectron spectrometer chambers to prepare model catalysts. The plasma deposition in an oxidizing environment results in the formation of highly dispersed oxide nanoparticles up to 2 nm large, which contain platinum solely as Pt<sup>4+</sup> ions revealed by E<sub>b</sub>(Pf4f<sub>7/2</sub>)=74.6 eV. Thus prepared model catalyst samples arranged as (sub-monolayer) films of PtO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface of CeO<sub>2</sub> are characterized by an increased thermal stability compared with PtO<sub>2</sub> nanoparticles deposited on more inert supports. These PtO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> model catalysts show a high activity in the CO oxidation even at room temperature. A detailed analysis of the O1s spectra obtained during the titration by CO of PtO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> films strongly suggests that the reactive oxygen species are manifested with E<sub>b</sub>(O1s)=530.8 eV and 532.9 eV. The latter core level energies are attributed to oxygen in the platinum dioxide and to peroxide-like oxygen, presumably located at the interface between PtO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> particles. Results of our density-functional calculations indicate that the peroxide-like species can be energetically stabilized at the PtO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> interfaces.

RF-плазменото отлагане на Pt върху наноразмерен носител от прахообразен цериев диоксид се извършва директно в фотоелектронни спектрометрични камери, за да се получат моделни катализатори. Отлагането на плазмата в окислителна среда води до образуването на високо диспергирани оксидни наночастици с размер до 2 nm, които съдържат платина само като Pt<sup>4+</sup> йони, детектирана чрез E<sub>b</sub>(Pf4f<sub>7/2</sub>) = 74.6 eV. Така получените образци на моделни катализатори, формиращи (суб-монослойни) филми от наночастици PtO<sub>2</sub> на повърхността на CeO<sub>2</sub> се характеризират с повишена термична стабилност в сравнение с наночастиците PtO<sub>2</sub>, нанесени върху по-инертни носители. Тези PtO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> моделни катализатори показват висока активност при окислението на СО дори при стайна температура. Подробен анализ на O1s спектрите, получени по време на титруването с СО на PtO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> филмите, показва, че реактивоспособните кислородни центрове се характеризират с E<sub>b</sub>(O1s) = 530.8 eV и 532.9 eV. Тези енергии

на вътрешните нива се приписват на кислород в  $\text{PtO}_2$  и на пероксидно-подобен кислород, вероятно разположен на границата между частиците  $\text{PtO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ . Резултатите от нашите квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала плътността показват, че пероксидно-подобните частици могат да бъдат енергетично стабилизиращи на границата  $\text{PtO}_x\text{-CeO}_2$ .

### 31. “Subsurface Carbon: A General Feature of Noble Metals”

Oriol Piqué, Iskra Z. Koleva, Francesc Viñes, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Francesc Illas

*Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, 58, 1744-1748.

Carbon moieties on late transition metals are regarded as poisoning agents in heterogeneous catalysis. Recent studies show the promoting catalytic role of subsurface C atoms in Pd surfaces and their existence in Ni and Pt surfaces. Here energetic and kinetic evidence obtained by accurate simulations on surface and nanoparticle models shows that such subsurface C species are a general issue to consider even in coinage noble-metal systems. Subsurface C is the most stable situation in densely packed (111) surfaces of Cu and Ag, with sinking barriers low enough to be overcome at catalytic working temperatures. Low-coordinated sites at nanoparticle edges and corners further stabilize them, even in Au, with negligible subsurface sinking barriers. The malleability of low-coordinated sites is key in the subsurface C accommodation. The incorporation of C species decreases the electron density of the surrounding metal atoms, thus affecting their chemical and catalytic activity.

В хетерогенния катализ въглеродните частици, депозиращи върху преходни метали се разглеждат като отрова за тези катализатори. Скорошни изследвания показват благоприятната каталитична роля на подповърхностните C атоми върху повърхността на Pd, както и тяхното съществуване в Ni и Pt частици. В настоящето изследване, енергетични и кинетични резултати, получени чрез квантово-химични изчисления на модели на периодични повърхности и наночастици, показват, че е съществено да бъдат разгледани такива подповърхностни C атоми дори и за системи от благородни метали. Подповърхностният C е най-стабилната възможна позиция в плътно опаковани (111) повърхности на Cu и Ag, с бариери на проникване, които са достатъчно ниски, за да бъдат преодоляни при работните температури на катализаторите. Ниско координираните позиции по ръбовете и върховете на наночастиците допълнително

стабилизируют подповърхностните С атоми, дори в Ац, като бариерите за проникване са пренебрежимо малки. Мобилността на ниско координираните атоми е ключов фактор за осигуряване на повече пространство в подповърхностните позиции, така че С атоми могат да ги заемат по-лесно. Включването на С атоми в подповърхностния слой намалява електронната плътност на околните метални атоми, като по този начин влияе върху тяхната химична и каталитична активност.

32. “Characterization and temperature evolution of iron-containing species in HZSM-5 zeolite prepared from different iron sources”

Nichapha Senamart, Siriphorn Buttha, Waenkaew Pantupho, Iskra Z. Koleva, Sirinuch Loiha, Hristiyan A. Aleksandrov, Jatuporn Wittayakun, Georgi N. Vayssilov

*Journal of Porous Materials*, **2019**, 26(4), 1227–1240.

Iron-containing HZSM-5 zeolites are materials with important industrial applications as catalysts. Their characterization is difficult due to the various possible Fe-containing species which can exist in the pores of HZSM-5 zeolites and their dependence on the preparation technique. Three Fe–HZSM-5 samples were prepared by ion-exchange technique using different iron precursors: containing only Fe<sup>2+</sup> or Fe<sup>3+</sup> ions, and containing equimolar mixture of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions. The samples were characterized by various experimental techniques (XRD, FTIR, UV–Vis spectroscopy and XANES/EXAFS) in order to clarify the type of the Fe-containing species existing in the samples. Periodic density functional calculations were also performed to help in elucidation of the obtained structural information with the EXAFS data and in clarification of the relative stability of the various Fe-containing species in the pores of the HZSM-5 zeolites. In the samples prepared with only Fe<sup>2+</sup> or Fe<sup>3+</sup> ions dominate isolated iron species but binuclear FeOFe<sup>2+</sup> species and small iron oxide clusters are also present. In the third sample, prepared from a precursor containing iron ions in both oxidation states, most of the iron is included in the iron oxide clusters or small nanoparticles. The time-resolved XAS for the sample containing equimolar Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions revealed existence of two types of dominant iron oxide species—small oligonuclear clusters in the temperature region 100–300 °C and larger more oxidized moieties (nanoparticles) after heating the sample up to 400 and 500 °C.

Желязосъдържащите HZSM-5 зеолити са материали с важни индустриални приложения като катализатори. Тяхното охарактеризиране е трудно поради различните възможни

Fe-съдържащи частици, които могат да съществуват в порите на HZSM-5 зеолитите и тяхната зависимост от метода на получаване. Три различни образци Fe–HZSM-5 бяха приготвени чрез йонен обмен, като бяха използвани различни железни прекурсори: съдържащи само Fe<sup>2+</sup> или Fe<sup>3+</sup> йони и съдържащи еквимоларна смес от Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> йони. Образците бяха охарактеризирани с различни експериментални техники (XRD, FTIR, UV-Vis спектроскопия и XANES/EXAFS), за да се изясни типа на Fe-съдържащите частици, съществуващи в образците. Периодични квантово-химични изчисления също бяха проведени, за да се подпомогне изясняването на получената структурна информация от EXAFS данните и за да се установи относителната стабилност на различните Fe-съдържащи частици в порите на HZSM-5 зеолитите. В образците, приготвени само с Fe<sup>2+</sup> или Fe<sup>3+</sup> йони, доминират изолирани желязо-съдържащи йони, но съществуват и двуядрени FeOFe<sup>2+</sup> йони, както и малки клъстери от железен оксид. В третата проба, приготвена от прекурсор, съдържащ железни йони в двете окислително-редукционни състояния, по-голямата част от желязото е под формата на клъстери или малки наночастици от железни оксиди. XAS експериментите за образеца, съдържащ еквимоларни количества Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> йони, показаха наличието на два вида доминиращи частици железен оксид - малки олигоядрени клъстери в температурния интервал 100–300 °C и по-големи окислени частици (наночастици) след нагряване до 400 и 500 °C.

33. „Hydrophobic Tungsten-Containing MFI-Type Zeolite Films for Exhaust Gas Detection”  
Julien Grand, Siddulu Naidu Talapaneni, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Svetlana Mintova

*ACS Applied Materials & Interfaces*, **2019**, *11* (13), pp 12914–12919

The assembly of highly hydrophobic nanosized tungsten-containing MFI-type zeolite nanocrystals (W-MFI) in films and further use of the films for selective exhaust gas (CO, CO<sub>2</sub>, NO, and NO<sub>2</sub>) detection were investigated by operando IR spectroscopy. Because of the hydrophobic nature and presence of tungsten in the framework, the W-MFI films showed excellent sorption capacity toward all analytes, in comparison to the pure silica (Si-MFI) film. The high sensitivity of the W-MFI film toward low concentration of CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> (1–3 ppm) was demonstrated. In addition, the interactions between the analytes and zeolite films have been studied by quantum chemical calculation modeling of the W centers based on the density functional theory method.

Получаването от високохидрофобни наноразмерни волфрам-съдържащи зеолитни нанокристали (W-MFI) на филми и по-нататъшното използване на филмите за селективно детектиране на отработени газове (CO, CO<sub>2</sub>, NO и NO<sub>2</sub>) бяха изследвани чрез операндо ИЧ спектроскопия. Поради хидрофобната природа и наличието на волфрам в решетката, W-MFI филмите показват отличен сорбционен капацитет към всички анализирани газове, в сравнение с филма от чист силициев диоксид (Si-MFI). Беше демонстрирана високата чувствителност на W-MFI филма към ниска концентрация на CO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> (1-3 ppm). В допълнение, взаимодействията между газовете и W-съдържащи центрове в зеолитните филми са изследвани чрез квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността.

#### 34. “Interaction of Graphene with Out-of-Plane Aromatic Hydrocarbons”

S. K. Kolev, H. A. Aleksandrov, V. A. Atanasov, V. N. Popov, and T. I. Milenov

*The Journal of Physical Chemistry C*, **2019**, in press, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03550

In the present article, graphene complexes with out-of-plane organic substances such as a triphenylmethyl radical, anion, and cation are studied. Comparison is made with the similar closed-shell molecule (cyclohexa-2,5-dien-1-ylidenemethylene)dibenzene. The nearest contact in the complexes is realized between a hydrogen atom of the organic molecule and a carbon atom of graphene. The geometry of the organic molecules does not change significantly, but changes in graphene’s electronic density of states make possible the identification of the formed  $\pi$ - $\pi$  complex. This effect represents an extension of the idea that graphene is capable of single-molecule detection to graphene being capable of adsorption complex detection and, more importantly, identification.

В настоящата статия са изследвани комплекси на графен с непланарни органични съединения като трифенилметилол радикал, анион и катион. Беше направено сравнение с подобна молекула със затворена обвивка (циклохекса-2,5-диен-1-илидендеметилен)добензен. Най-близкият контакт в комплексите се осъществява между водороден атом на органичната молекула и въглероден атом от графена. Геометрията на органичните молекули не се променя съществено, но промените в плътността на електронните състояния на графена правят възможно идентифицирането на образувания  $\pi$  –  $\pi$  комплекс. Този ефект представлява разширяване на идеята, че

графенът е способен да детектира единична молекула в графенът може да детектира адсорбционен комплекс и по-важното - да го идентифицира.

35. “Paraquat adsorption on NaY zeolite at various Si/Al ratios: A combined experimental and computational study”

Chalermpan Keawkumay, Wina Rongchapo, Narongrit Sosa, Suwit Suthirakun, Iskra Z. Koleva, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Jatuporn Wittayakun  
*Materials Chemistry and Physics*, **2019**, 238, 121824 (1-8)

NaY samples in the crystalline form with Si/Al ratios from 2.15 to 2.40 were synthesized as adsorbents for paraquat. Their surface areas, particle size, concentration of basic sites decreased with an increase of Al content in the synthesis gel. The interaction between paraquat molecule and NaY zeolite was investigated by periodic DFT calculations to understand the adsorption behavior. Paraquat adsorption by all samples fit with Langmuir model. The capacity of the adsorbents was in the range of 210–240 mg/g-adsorbent, higher than NaY in the previous reports. After paraquat adsorption, the surface areas of the samples decreased from around 800 to 30m<sup>2</sup>/g indicating that paraquat adsorbed inside the zeolite pores. FAU samples with the highest Si/Al ratio (2.4) had the highest adsorption capacity in line with the results from the DFT calculations. The paraquat molecules located close to the negatively charged fragments of the zeolite framework, due to the electrostatic interaction with the positively charged ammonia groups of the organic molecule.

NaY образци в кристална форма със съотношения Si/Al от 2.15 до 2.40 бяха синтезирани като адсорбенти за паракват. Тяхната повърхност, размерът на частиците, концентрацията на базичните центрове намаляват с увеличаване на съдържанието на Al в използвания за синтезата гел. Взаимодействието между молекулата на паракват и NaY зеолита беше изследвано чрез периодични квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността, с цел изясняване на адсорбционното поведение на параквата. Адсорбцията на паракват във всички проби съответства на модела на Langmuir. Беше установено, че капацитетът на адсорбентите е 210-240 mg/g-адсорбент, по-висок от NaY образците, докладвани в предишни изследвания. След адсорбцията на паракват, наличната повърхност на образците намалява от около 800 до 30 m<sup>2</sup>/g, което показва, че паракватът се абсорбира в зеолитните пори. FAU образците с най-голямо съотношение Si/Al (2.4) имат най-висок



адсорбционен капацитет в съответствие с резултатите от квантово-химичните ни изчисления. Молекулите на параквата се намират в близост до отрицателно заредените фрагменти от зеолитната структура, поради електростатичното взаимодействие с положително заредените амониеви групи на органичната молекула.

36. „Verapamil delivery systems on the basis of mesoporous ZSM-5/KIT-6 and ZSM-5/SBA-15 polymer nanocomposites as a potential tool to overcome MDR in cancer cells”

Margarita Popova, Rositsa Mihaylova, Georgi Momekov, Denitsa Momekova, Hristina Lazarova, Ivalina Trendafilova, Violeta Mitova, Neli Koseva, Judith Mihályi, Pavletta Shestakova, Petko St. Petkov, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Spiro Konstantinov, Ágnes Szegedi

*European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **2019**, 142, 460–472.

ZSM-5/KIT-6 and ZSM-5/SBA-15 nanoparticles were synthesized and further modified by a post-synthesis method with  $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$  and  $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  groups to optimize their drug loading and release kinetic profiles. The verapamil cargo drug was loaded by incipient wetness impregnation both on the parent and modified nanoporous supports. Nanocarriers were then coated with a three-layer polymeric shell composed of chitosan-k-carrageenan-chitosan with grafted polysulfobetaine chains. The parent and drug loaded formulations were characterized by powder XRD,  $\text{N}_2$  physisorption, thermal analysis, AFM, DLS, TEM, ATR-FT-IR and solid state NMR spectroscopies. Loading of verapamil on such nanoporous carriers and their subsequent polymer coating resulted in a prolonged in vitro release of the drug molecules. Quantum-chemical calculations were performed to investigate the strength of the interaction between the specific functional groups of the drug molecule and  $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$  and  $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  groups of the drug carrier. Furthermore, the ability of the developed nanocomposites to positively modulate the intracellular internalization and thereby augment the antitumor activity of the p-gp substrate drug doxorubicin was investigated in a comparative manner vs. free drug in a panel of MDR positive (HL-60/Dox, HT-29) and MDR negative (HL-60) human cancer cell lines using the Chou-Talalay method.

ZSM-5/KIT-6 и ZSM-5/SBA-15 наночастици бяха синтезирани и допълнително модифицирани чрез пост-синтетичен метод с  $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$  и  $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  групи, за да се оптимизират лекарственото им натоварване и кинетичните им профили

на освобождаване. Лекарственото средство верапамил беше натоварено чрез импрегниране, както в началния, така и в модифицирания нанопорест носител. След това наночастиците бяха покрити с трислойна полимерна обвивка, съставена от хитозан-к-карагенан-хитозан с добавени вериги от полисулфобетаин. Изходните и лекарствено-натоварените образци бяха охарактеризирани се с прахов рентгенов фазов анализ (XRD), N<sub>2</sub> физисорбция, термичен анализ, атомно-силова микроскопия, DLS, ТЕМ, ИЧ спектроскопия и твърдотелна ЯМР спектроскопия. Натоварването на верапамил в такива нанопорести носители и последващото им покриване с полимер водят до удължено *in vitro* освобождаване на лекарствените молекули. Проведени бяха квантово-химични изчисления, за да се изследва силата на взаимодействието между специфичните функционални групи на лекарствената молекула и  $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$  и  $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  групите на лекарствения носител.