

Авторска справка за приносите на научните трудове

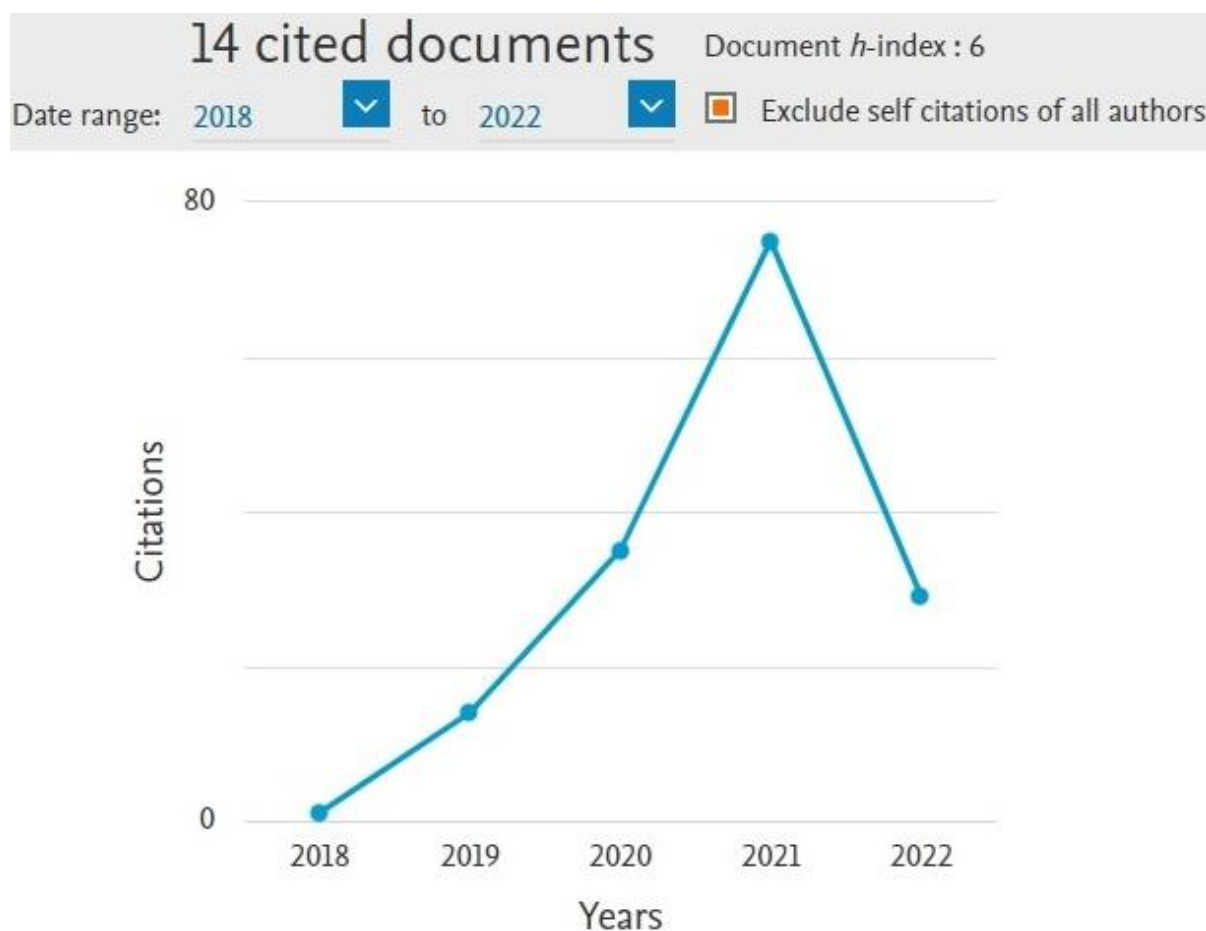
на гл. ас. д-р Искра Зарева Колева

за участие в конкурс за доцент ПН 4.2. Химически науки (Теоретична химия),

обявен в ДВ, бр. 21 от 15.03.2022 г.

Кандидатът е съавтор на 18 научни статии в списания с импакт фактор от които в конкурса са включени 14 (11 публикации – Q1 и 3 публикации – Q2).

Хабилитационният труд е посветен на четири статии (№ 4,6,10,13). Към момента на подаване на документите за конкурса са забелязани 154 цитата (без самоцитати) на представените за конкурса статии, като h-факторът им е 6, а общият брой цитати за всички публикации на кандидата е 168.



Фигура 1. Извадка от базата данни на Scopus за цитиранията (без самоцитати) на гл. ас. д-р Искра Колева за периода 2018-2022 г

Documents	Citations	<2018	2018	2019	2020	2021	2022	Subtotal	>2022	Total
		Total	0	1	14	35	75		29	
1	Complexation of trivalent metal cations (Al ³⁺ , Ga...	2022						0		0
2	Defect formation, t-atom substitution and adsorption of gues...	2021						0		0
3	Design of PEG-modified magnetic nanoporous silica based milt...	2021					1	1	2	2
4	Preferential location of zirconium dopants in cerium dioxide...	2020					2	2	2	2
5	Tamoxifen Delivery System Based on PEGylated Magnetic MCM-41...	2020					2	2	2	2
6	Influence of the adsorption of CO on the electronic structur...	2020					3	3	6	6
7	Stabilization of Super Electrophilic Pd ⁴⁺ Cations ...	2020				4	13	5	22	22
8	Paraquat adsorption on NaY zeolite at various Si/Al ratios: ...	2019				4	7	2	13	13
9	Characterization and temperature evolution of iron-containin...	2019				2	1	1	4	4
10	Subsurface Carbon: A General Feature of Noble Metals	2019			1	4	9	2	16	16
11	Modified mesoporous silica nanoparticles coated by polymer c...	2019			1	6	6	2	15	15
12	Achieving Atomic Dispersion of Highly Loaded Transition Meta...	2018			11	13	29	12	65	65
13	Structure and reducibility of yttrium-doped cerium dioxide n...	2018			1	1	1	1	4	4
14	Inhibition of palm oil oxidation by zeolite nanocrystals	2015		1	1	1		3		3

Фигура 2. Извадка от базата данни на Scopus за цитиранията (без самоцитати) на гл. ас. д-р Искра Колева за всяка от статиите, които са включени в конкурса.

Научните приноси на включените в конкурса статии са свързани основно с теоретичния хетерогенен катализ и могат да бъдат обобщени в следните области, като номерацията на статиите отговаря на списъка на страница 8:

- Квантовохимично моделиране на зеолити съдържащи метални катиони (публикации №2,7,8,9,12,14)
- Квантовохимично моделиране на органични молекули с модифицирани мезопорести силикалити (публикации № 3,5,11)
- Квантовохимично моделиране на каталитични системи съдържащи CeO₂ (публикации №4,6,13)
- Квантовохимично моделиране на наночастици на преходни метали (публикация №10)
- Квантовохимично моделиране на взаимодействието на тривалентни метални катиони с кукурбитурили (публикация №1)

1. Квантовохимично моделиране на зеолити съдържащи метални катиони

Получените резултати от моделирането на образуване на Si ваканции, както и заместване на Si центрове с Ti и Al в различни кристалографски позиции на T-атом в зеолит с MSE тип решетка показаха, че тези процеси са енергетично благоприятни с около 150 – 220 kJ/mol. Установено бе, че е предпочетена недисоциативна адсорбция на водороден пероксид при Ti център в Ti-MSE зеолита поради по-високата екзотермичност на процеса с ~45 kJ/mol в сравнение с дисоциативната адсорбция. Освен това, наличието на силициева ваканция (силанолно „гнездо“) в близост до Ti намалява енергетичната разлика между двата вида комплекси до 25 kJ/mol, като по този начин се улеснява образуването на хидропероксо частици. Бе моделирана и адсорбцията на молекули сонди като пиридин и ацетонитрил при Ti център в зеолита. Изчислените вибрационни трептения на пиридина и ацетонитрила преди и след адсорбция в зеолитните пори показаха, че отместването на характеристичните честоти зависи от позицията на Ti, в която се адсорбира молекулата на сондата, но не се влияе особено от наличието на силанолно „гнездо“. (публикация №2)

Квантовохимичното моделиране установи два изоструктурни и изоелектронни $Pt^{2+}(CO)_2$ комплекса в 8-членен пръстен на зеолит шабазит (CHA) с много сходни стабилности, но различни честоти на валентните трептения на CO молекулите (2156 и 2108 cm^{-1} , и 2179 и 2136 cm^{-1}). Вероятната причина за това е, че в единия от комплексите CO молекулите се намират в близост до зеолитната решетка. Изчислените честоти на $Pt^{2+}(CO)_2$ комплекса, както в 6-, така и в 8-членен пръстен, са в добро съгласие по отношение на експеримента. DFT изчисленията потвърдиха и експерименталните свидетелства за образуването на класически $Pd(CO)(C_2H_4)$ комплекс, който е координиран към зеолитната решетка, както и че отместването към по-ниски честоти на валентното трептение на NO в комплекса $Pd^{2+}(NO)$ се дължи на взаимодействието му с етилен и образуването на $Pd^{2+}(NO)(C_2H_4)$ комплекс. (публикация №7)

Изследването на взаимодействието на паракват със зеолит тип фуказит (FAU) показва, че молекулите на параквата предпочитат да бъдат разположени близо до отрицателно заредените части на зеолитната решетка поради наличието на положително заредени N центрове в структурата им. Моделирането на структури с различни съотношения Si/Al (5.0, 3.0, 2.4, 2.0 и 1.2) демонстрира, че когато е

адсорбирана една молекула паракват, структурите с по-високо съдържание на Al по-лесно обменят натриеви катиони, което се потвърждава от експериментално получените резултати. (публикация №8)

Теоретичното изследване на стабилността на Fe-съдържащи катиони в порите на ZSM-5 зеолит предсказва следния ред на стабилност: $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O}) > \text{Fe}^{3+}\text{OH} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{2+}\text{OFe}^{2+} > \text{Fe}^{2+}\text{OH}$. Тъй като обичайно каталитичните реакции протичат при висока температура, се очаква молекулата вода от частицата $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$ да се десорбира и каталитично активните центрове да бъдат Fe^{2+} . Резултатите за модела с Fe^{2+} катиони в зеолитната решетка бяха сравнени с експериментално получените и по този начин бе потвърдено, че действително съществуват Fe^{2+} йони в експерименталните Fe-HZSM-5 образци. (публикация №9)

Моделирането на серия $\text{Pd}^{x+}(\text{CO})_m(\text{NO})_n$ ($x = 1$ и 2 ; $m = 0 - 2$; $n = 0 - 2$) комплекси в зеолит тип шабазит (СНА) допринесе за изясняване на механизма на елиминиране на CO и NO_x газове със зеолит съдържащ значително количество Pd^{2+} (2 wt%) катиони. Експериментално и теоретично бе установено, че и двата газа могат едновременно да бъдат напълно отстранени чрез образуване на смесен карбонил-нитрозилен паладиев комплекс в микропорите на зеолита. (публикация №12)

Квантовохимичното изследване на взаимодействието на хидропероксиди ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OON}$ и HOON) и алкени (етен и цис-бутен) с извънрешетъчно свързани метални катиони (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) в нанокристален зеолит с FAU тип решетка показва, че металните катиони взаимодействат по-силно с пероксида, отколкото с алкените. Този резултат обясни експерименталните наблюдения, че зеолитите забавят термичното окисление на палмовото масло, тъй като извънрешетъчните метални катиони координират образуваните пероксиди, като по този начин забавят по-нататъчното им окисление до алдехиди и карбоксилни киселини. Според теоретичните модели зеолитът съдържащ Ca^{2+} катиони най-ефективно възпрепятства окислението на палмовото масло, докато зеолитите обменени с Li^+ , Na^+ и K^+ катиони имат сходна активност. (публикация №14)

2. Квантовохимично моделиране на органични молекули с модифицирани мезопорести силикалити

Моделирането на адсорбцията на милтефозин върху силикалитна повърхност модифицирана със силанолни или amino групи показва, че фосфатната група на милтефозина се свързва със силанолните групи на носителя и се образуват водородни връзки. Когато повърхността на носителя е покрита с NH_2 -групи, адсорбционната енергия се понижава почти два пъти. (публикация №3)

Квантовохимичното разглеждане на взаимодействието на тамоксифен със силикалитна повърхност модифицирана с карбоксилни или amino групи, разкри, че тамоксифенът се свързва по-силно към силанолните групи отколкото към карбоксилните. Решаващият фактор за стабилността на адсорбционните комплекси на тамоксифен със силикалитната повърхност, завършваща със силанолни групи, е наличието на взаимодействие между N център от аминокрупата и H атом от силанолната група, докато стабилността на комплексите с модифицирана повърхност с $-\text{COOH}$ групи се определя от броя и силата на водородните връзки образувани между H атоми от молекулите на лекарството и O центрове от карбоксилната група. (публикация №5)

Теоретичното изследване на взаимодействието на куркумин с модел на мезопорест силикалит, модифициран с amino групи показва, че куркуминът (както енолната, така и кето формата му) се координира към NH_3^+ групата на силикалита през кислородния атом от карбонилната група, докато към неутралната amino група се свързва чрез фенолната си група. (публикация №11)

3. Квантовохимично моделиране на каталитични системи съдържащи CeO_2

Установено бе, че в дотирани с Zr цериево диоксидни системи, Zr^{4+} катиони предпочетено заемат подповърхностните позиции и стабилността на системите с няколко циркониеви йона е кумулативна и се определя от относителната стабилност на индивидуалните позиции на Zr^{4+} в моделите, в които присъства само един циркониев йон. Наличието дори на един Zr^{4+} център в структурата на CeO_2 понижава необходимата енергия за образуване на кислородна ваканция особено когато ваканцията се намира в близост до допанта. Премахването на четирикоординирани

кислородни центрове е енергетично изгодно за наночастица $\text{Ce}_{70}\text{Zr}_{70}\text{O}_{280}$, при която необходимата енергия за образуване на кислородна ваканция (0.29 eV) е три пъти по-ниска от съответната стойност за премахване на двукоординиран O център (1.05 eV). При недотирани $\text{Ce}_{140}\text{O}_{280}$ наночастици съответните стойности са много по-високи, 1.49 eV за дву- и 3.05 eV за четирикоординиран кислороден център. (публикация №4)

Адсорбцията на въглероден оксид върху платина води до значителна промяна в електронната структура на моделираните Pt_{10} клъстер и Pt_{20} и Pt_{25} наножици отложени върху цериев диоксид. Когато металният клъстер или наножици са напълно покрити с CO молекули се наблюдава стабилизиране Pt 5d състоянията и отместване на центъра на d-ивицата към по-ниски енергии, което показва, че реактивоспособността на платиновите клъстери се понижава след адсорбцията на въглероден оксид. Центърът на d-ивицата е разположен при по-висока енергия, когато Pt_{10} е отложен върху нередуцируем оксид като $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, което означава, че металният клъстер е по-реактивоспособен отколкото, когато е отложен върху CeO_2 . (публикация №6)

Дотирането на CeO_2 с Y не води до съществена промяна в редуцируемостта на трите типа изследвани цериево диоксидни модели – $\text{CeO}_2(111)$ повърхност и $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ и $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ наночастици. За $\text{CeO}_2(111)$ бе установено, че Y^{3+} катионите предпочитат да заемат подповърхностни позиции в съседство и да бъдат в близост до кислородна ваканция, която възниква, за да се запази електронеутралността на структурата. Поради гъвкавостта на структурата на наночастиците и наличието на нискокоординирани центрове, при тях не се наблюдава ясна тенденция за предпочитано разположение на итриевите катиони и кислородната ваканция. Най-стабилни структури с четири Y^{3+} катиона се получават, когато се съчетаят позициите в две от енергетично най-изгодните конфигурации с два Y^{3+} катиона. (публикация №13)

4. Квантовохимично моделиране на наночастици на преходни метали

Изследването на взаимодействието на въглерод с повърхности и наночастици на Cu, Ag и Au разкри, че дори и при благородните метали въглеродът прониква в подповърхностния слой на метала. При наличие на по-ниско координирани метални центрове в структурата на катализатора – например по ръбовете и ъглите на наночастиците, при ниска концентрация на въглерод, той предпочетено заема подповърхностните позиции. За Cu и Ag (111) повърхности е термодинамично и

кинетично изгодно въглеродът да присъства в подповърхностните слоеве на изброените метали, тъй като изчислените бариери за проникване са достатъчно ниски, за да бъдат преодолени при работните температури на катализатора. Наблюдава се намаляване на електронната плътност при металните атоми свързани с въглерода, което води до възникване на частичен положителен заряд и промяна на техните химични и каталитични свойства. Тези резултати разширяват познанията ни за „подповърхностната химия“ на въглерода, която може да бъде разглеждана като общо свойство на преходните метали. (публикация №10)

5. Квантовохимично моделиране на взаимодействието на тривалентни метални катиони с кукурбитурили

В газова фаза, образуването на комплекси на Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} с кукурбитурили $\text{CB}[n]s$ ($n = 5, 6, 7$ и 8) е благоприятно, докато във водна среда се наблюдава значително понижаване на енергията на комплексообразуване (по абсолютна стойност), като в случая на La^{3+} комплекси процесът става дори термодинамично неизгоден. Увеличаването на размера на кухината на макроцикъла води до понижаване на Гибсовите енергии на образуване на комплексите както в газова фаза, така и във водна среда, поради намаляване на броя на връзките между металния катион и макроцикличната молекула. Процесът на комплексообразуване с Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} катиони е зависим от рН на средата, което ги отличава от La^{3+} и Lu^{3+} за които не бе наблюдавана такава зависимост. Изчислените Гибсови енергии на комплексообразуване на хидратирани La^{3+} и Ln^{3+} катиони с модифицирани $\text{CB}[6]$, показва че $\text{mCB}[6]-\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9$ комплекс се образува във водна среда, докато образуването на $\text{mCB}[6]-\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8$ комплекс е термодинамично неизгодно. (публикация №1)

Списък на включените в конкурса научни публикации

1. **I. Z. Koleva**, S. Dobrev, N. Kircheva, L. Dasheva, V. Nikolova, S. Angelova and T. Dudev, Complexation of trivalent metal cations (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+}) to cucurbiturils: a DFT/SMD evaluation of the key factors governing the host-guest recognition, *PCCP*, 2022, 24, 6274-6281. <https://doi.org/10.1039/D1CP04585G>
2. P. St. Petkov, K. Simeonova, **I. Z. Koleva**, H. A. Aleksandrov, Y. Kubota, S. Inagaki, V. Valtchev, and G. N. Vayssilov, Defect Formation, T-Atom Substitution and Adsorption of Guest Molecules in MSE-Type Zeolite Framework – DFT Modeling, *Molecules*, 2021, 26, 7296. <https://doi.org/10.3390/molecules26237296>
3. M. Popova, N. Koseva, I. Trendafilova, H. Lazarova, V. Mitova, J. Mihály, D. Momekova, S. Konstantinov, **I. Z. Koleva**, P. St. Petkov; G. N. Vayssilov, H. A. Aleksandrov, Á. Szegedi, Design of PEG-modified magnetic nanoporous silica based miltefosine delivery system: Experimental and theoretical approaches, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 310, 2021, 110664. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110664>
4. **I. Z. Koleva**, H. A. Aleksandrov, K. M. Neyman, G. N. Vayssilov, Preferential location of zirconium dopants in cerium dioxide nanoparticles and the effects of doping on their reducibility: a DFT study, *PCCP*, 2020, 22, 26568-26582. <https://doi.org/10.1039/D0CP05456A>
5. M. Popova, N. Koseva, I. Trendafilova, H. Lazarova, V. Mitova, J. Mihály, D. Momekova, G. Momekov, **I. Z. Koleva**, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov and Á. Szegedi, Tamoxifen Delivery System Based on PEGylated Magnetic MCM-41 Silica, *Molecules*, 25, 2020, 5129. <https://doi.org/10.3390/molecules25215129>
6. **I. Z. Koleva**, H. Aleksandrov, G. Vayssilov, Influence of the adsorption of CO on the electronic structure of platinum clusters and nanowires deposited on $\text{CeO}_2(111)$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ surfaces, *Catal. Today* 357, 2020, 442-452. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.053>
7. K. Khivantsev, N. Jaegers, **I. Z. Koleva**, H. A. Aleksandrov, E. L. Kovarik, G. Mark, Y.W. Feng, G. Vayssilov, J. Szanyi, Stabilization of Super Electrophilic Pd^{+2} Cations in Small-Pore SSZ-13 Zeolite, *J. Phys. Chem. C*, 124, 2020, 309. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06760>

8. C. Keawkumay, W. Rongchapo, N. Sosa, S. Suthirakun, **I. Z. Koleva**, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, J. Wittayakun, Paraquat adsorption on NaY zeolite at various Si/Al ratios: A combined experimental and computational study, *Mater. Chem. and Phys.* 238, 2019, 121824.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121824>
9. N. Senamart, S. Buttha, W. Pantupho, **I. Z. Koleva**, S. Loiha, H. A. Aleksandrov, J. Wittayakun, G. N. Vayssilov, Characterization and temperature evolution of iron-containing species in HZSM-5 zeolite prepared from different iron sources, *J. Porous Mat.* 26, 2019, 1227-1240. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00718-w>
10. O. Piqué, **I. Z. Koleva**, F. Viñes, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, F. Illas, Subsurface Carbon: A General Feature of Noble Metals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 2019, 1744-1748. <https://doi.org/10.1002/anie.201813037>
11. Á. Szegedia, P. Shestakova, I. Trendafilova, J. Mihayia, I. Tsacheva, V. Mitova, M. Kyulavska, N. Koseva, D. Momekova, S. Konstantinov, H. A. Aleksandrov, P. St Petkov, **I. Z. Koleva**, G. N. Vayssilov, M. Popova, Modified mesoporous silica nanoparticles coated by polymer complex as novel curcumin delivery carriers, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 49, 2019, 700-712. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2018.12.016>
12. K. Khivantsev, N. R. Jaegers, L. Kovarik, J. C. Hanson, F. Tao, Y. Tang, X. Zhang, **I. Z. Koleva**, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, Y. Wang, F. Gao, J. Szanyi, 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_x Adsorbers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 2018, 16672-16677. <https://doi.org/10.1002/anie.201809343>
13. H. A. Aleksandrov, **I. Z. Koleva**, K. M. Neyman, T. T. Tabakova, G. N. Vayssilov, Structure and reducibility of yttrium-doped cerium dioxide nanoparticles and (111) surface, *RSC Adv.*, 8, 2018, 33728-33741. <https://doi.org/10.1039/C8RA07014H>
14. K.-H. Tan, H. Awala, R. R. Mukti, K.-L. Wong, B. Rigaud, T. C. Ling, H. A. Aleksandrov, **I. Z. Koleva**, G. N. Vayssilov, S. Mintova, E.-P. Ng, Inhibition of Palm Oil Oxidation by Zeolite Nanocrystals, *J. Agric. Food Chem.* 63, 2015, 4655-4663.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00380>