

Резюмета на избрани научни публикации на гл. ас. д-р Искра Колева  
на български и английски език

1. **I. Z. Koleva**, S. Dobrev, N. Kircheva, L. Dasheva, V. Nikolova, S. Angelova and T. Dudev, Complexation of trivalent metal cations ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) to cucurbiturils: a DFT/SMD evaluation of the key factors governing the host-guest recognition, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24, 6274.  
<https://doi.org/10.1039/D1CP04585G>

Cucurbiturils (CBs), the pumpkin-shaped macrocycles, are suitable hosts for an array of neutral and cationic species. A plethora of host-guest complexes between CBs and a variety of guest molecules has been studied. However, much remains unknown, even in the complexation of very simple guests such as metal cations. In the computational study herein, DFT molecular modeling has been employed to investigate the interactions of a series of trivalent metal cations ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) to cucurbit[n]urils and to evaluate the main factors controlling the host-guest complexation. The thermodynamic descriptors (Gibbs energies in the gas phase and in a water environment) of the corresponding complexation reactions have been estimated. This research is a logical continuation of an earlier study on the interaction between CB[n]s and a series of biologically essential mono- and divalent metal cations ( $\text{Na}^+/\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ , respectively).

Кукурбитурилите (CBs), макроцикли с форма на тиква, са подходящи домакини за редица неутрални и катионни частици. Изследвани са множество комплекси домакин-гост между CBs и различни гост молекули. Въпреки това, много остава неизвестно, дори за комплексобразуването с частици с много проста структура, като метални катиони. В настоящото изчислително изследване е използвано DFT молекулно моделиране за изучаване на взаимодействията на серия от тривалентни метални катиони ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) с кукурбит[n]урили и за оценка на основните фактори, контролиращи комплексобразуването домакин-гост. Оценени са термодинамичните характеристики (Гибсови енергии в газова фаза и във водна среда) на съответните реакции на комплексобразуване. Това изследване е логично продължение на предходно за взаимодействието между CB[n]s и серия от биологично важни моно- и дивалентни метални катиони (съответно  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ).

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>

We used computational modeling, based on Density Functional Theory, to help understand the preference for the formation of silanol nests and the substitution of Si by Ti or Al in different crystallographic positions of the MSE-type framework. All these processes were found to be energetically favorable by more than 100 kJ/mol. We suggested an approach for experimental identification of the T atom position in Ti-MCM-68 zeolite via simulation of infrared spectra of pyridine and acetonitrile adsorption at Ti. The modeling of adsorption of hydrogen peroxide at Ti center in the framework has shown that the molecular adsorption was preferred over the dissociative adsorption by 20 to 40 kJ/mol in the presence or absence of neighboring T-atom vacancy, respectively.

Използвахме изчислително моделиране, базирано на теорията на функционала на плътността, за да изучим предпочитанието за образуване на силанолни гнезда и заместването на Si с Ti или Al в различни кристалографски позиции на зеолитна решетка от тип MSE. Установено бе, че всички тези процеси са енергетично изгодни с над 100 kJ/mol. Предложихме подход за експериментално установяване на позицията на T атом в Ti-MCM-68 зеолит чрез изчисляване на инфрачервените спектри на адсорбирани молекули пиридин и ацетонитрил при Ti център. Моделирането на адсорбцията на водороден пероксид в Ti център в зеолитната решетка показва, че молекулната адсорбция е предпочитана пред дисоциативната адсорбция с 20 до 40 kJ/mol съответно в присъствие или отсъствие на ваканция на T-атом в съседство на Ti център.

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>

Silica nanoparticles incorporating magnetic iron oxides (MS) with sizes around 20 nm were developed. The MS material was modified with NH<sub>2</sub>-groups and then grafted by PEG chains. The anticancer drug miltefosine was loaded into the NH<sub>2</sub>-modified and PEGylated

MS nanoparticles by impregnation procedure resulting in 11–28% of drug content. PEG chains were also conjugated to the miltefosine loaded MS-NH<sub>2</sub> nanocarrier. The amount of loaded drug and the release properties depend on whether PEGylation of the nanoparticles was performed before or after the drug loading step. The parent and drug loaded samples were characterized by XRD, N<sub>2</sub> physisorption, thermal gravimetric analysis, magnetic measurements, XPS and ATR FT-IR spectroscopy. ATR FT-IR spectroscopic data and DFT calculations supported the interaction between the mesoporous silica surface and miltefosine molecules. The in vitro release profile at pH = 7.0 showed sustained drug release and dependence on the experimental design. Free and formulated miltefosine samples were further investigated for antiproliferative activity against malignant HUT-78 cell line. Formulated miltefosine showed superior cytotoxic effect on the tested cells as compared to the free drug. In addition, the MTT assay of the cytotoxic potential of non-loaded silica nanocomposites showed no intrinsic cytotoxicity associated with the carriers.

Синтезирани са силициево диоксидни наночастици, включващи магнитни железни оксиди (MS) с размери около 20 nm. MS материалът беше модифициран с NH<sub>2</sub>-групи и след това към него бяха свързани PEG вериги. Противораковото лекарство милтефозин се натоварва в NH<sub>2</sub>-модифицираните и PEG-илирани MS наночастици, чрез импрегниране, което води до 11-28% лекарствено съдържание в наночастиците. PEG вериги бяха координирани и към натоварената с милтефозин MS-NH<sub>2</sub> наночастица. Количеството заредено лекарство и свойствата на освобождаване зависят от това дали PEG-илирането на наночастиците е извършено преди или след етапа на натоварване с лекарството. Изходните и заредените с лекарство проби са охарактеризирани с XRD, N<sub>2</sub> физисорбция, термогравиметричен анализ, магнитни измервания, XPS и ATR FTIR спектроскопии. ATR FTIR спектралните данни и DFT изчисленията потвърждават взаимодействието между мезопорестата повърхност на силициев диоксид и молекулите милтефозин. Профилът на in-vitro освобождаване при pH = 7.0 показва удължено освобождаване на лекарството и зависимост от експерименталния дизайн. Изходните и натоварените с милтефозин проби бяха допълнително изследвани за антипролиферативна активност срещу ракови клетъчни линии HUT-78. Частиците натоварени с милтефозин показват превъзходен цитотоксичен ефект върху тестваните клетки в сравнение със свободното лекарство. В допълнение, MTT анализът на цитотоксичния потенциал на

ненатоварените силициеви нанокмозити не показва присъща цитотоксичност, свързана с носителите.

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>

Structural properties and reducibility of zirconium-doped cerium dioxide systems were studied using periodic plane-wave calculations based on density functional theory. A systematic analysis of the results for nanoparticles of two sizes,  $\text{Ce}_{40-n}\text{Zr}_n\text{O}_{80} \sim 1.5$  nm large and  $\text{Ce}_{140-n}\text{Zr}_n\text{O}_{280} \sim 2.4$  nm large, in comparison with slab model data for  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(111)$  surface has been performed focusing on specific nanoscale effects. Several loadings of Zr dopants ranging from 0.7 to 50 atomic metal percent have been considered. Subsurface cationic sites of ceria are calculated to be energetically most favourable for doping  $\text{Zr}^{4+}$  ions in all models. The system stability with several zirconium ions is defined by the relative stability of the occupied individual  $\text{Zr}^{4+}$  positions when only one zirconium ion is present. Data for the  $\text{Ce}_{70}\text{Zr}_{70}\text{O}_{280}$  nanoparticle with an equal number of  $\text{Ce}^{4+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  cations reveal that atomic orderings of neither separated oxide (Janus-type) particles nor randomly intermixed ones are more stable than the distribution of Zr atoms occupying all cationic positions inside the nanoparticle to minimize the presence of surface zirconium. The basicity of surface oxygen centers in nanoparticles is predicted to be decreased when Zr dopants are located in surface positions. The presence of  $\text{Zr}^{4+}$  dopants in  $\text{CeO}_2$  systems can notably lower the oxygen vacancy formation energy and shows interesting peculiarities at higher Zr loadings. Among them is the higher stability of inner oxygen vacancies in Zr-containing nanoparticles and enhanced oxygen mobility beneficial for application in catalysis and as a solid electrolyte with oxygen ions as charge carriers. Similar to pure ceria, Zr-doped ceria nanoparticles exhibit notably higher reducibility than the corresponding extended systems.

Структурните свойства и редуцируемостта на дотирани с цирконий цериево диоксидни системи бяха изследвани с помощта на периодични изчисления с плоски вълни, базирани на теорията на функционала на плътността. Извършен бе систематичен анализ на резултатите за наночастици с два размера,  $\text{Ce}_{40-n}\text{Zr}_n\text{O}_{80} \sim 1,5$  nm и  $\text{Ce}_{140-n}\text{Zr}_n\text{O}_{280} \sim 2,4$  nm, и бе направено сравнение с данни за модел на повърхност  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(111)$ , като се фокусира върху специфични ефекти в наномащаб. Бяха

разгледани няколко натоварвания с Zr катиони, вариращи от 0.7 до 50 атомни процента. Установено бе, че за всички модели подповърхностните катионни позиции в CeO<sub>2</sub> са енергетично най-стабилни за дотиране с Zr<sup>4+</sup> йони. Стабилността на системата с няколко циркониеви йона се определя от относителната стабилност на заетите индивидуални Zr<sup>4+</sup> позиции, когато присъства само един циркониев йон. Данните за наночастици Ce<sub>70</sub>Zr<sub>70</sub>O<sub>280</sub> с равен брой Ce<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup> катиони разкриват, че нито частиците, в които двата оксида са разделени (тип Янус), нито частиците с произволно смесване на оксидите са по-стабилни от разпределението при което Zr атоми заемат всички катионни позиции вътре в обема на наночастицата, за да се сведе до минимум присъствието на цирконий на повърхността. Предполага се, че базичността на повърхностните кислородни центрове в наночастиците се понижава, когато Zr катиони са разположени в повърхностни позиции. Наличието на Zr<sup>4+</sup> допанти в CeO<sub>2</sub> системи може значително да понижи енергията на образуване на кислородна ваканция и показва интересни особености при по-високо натоварване с Zr. Сред тях е по-високата стабилност на вътрешните кислородни ваканции в Zr-съдържащи наночастици и повишената кислородна мобилност, полезна за приложение в катализа като твърд електролит с кислородни йони като носители на заряд. Подобно на чистия цериев диоксид, наночастиците от цериев диоксид, легирани с Zr, показват значително по-висока редуцируемост в сравнение със съответните повърхности.

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>

Magnetic iron oxide containing MCM-41 silica (MM) with ~300 nm particle size was developed. The MM material before or after template removal was modified with NH<sub>2</sub>- or COOH-groups and then grafted with PEG chains. The anticancer drug tamoxifen was loaded into the organic groups' modified and PEGylated nanoparticles by an incipient wetness impregnation procedure. The amount of loaded drug and the release properties depend on whether modification of the nanoparticles was performed before or after the template removal step. The parent and drug-loaded samples were characterized by XRD, N<sub>2</sub> physisorption, thermal gravimetric analysis, and ATR FT-IR spectroscopy. ATR FT-IR

spectroscopic data and density functional theory (DFT) calculations supported the interaction between the mesoporous silica surface and tamoxifen molecules and pointed out that the drug molecule interacts more strongly with the silicate surface terminated by silanol groups than with the surface modified with carboxyl groups. A sustained tamoxifen release profile was obtained by an in vitro experiment at pH = 7.0 for the PEGylated formulation modified by COOH groups after the template removal. Free drug and formulated tamoxifen samples were further investigated for antiproliferative activity against MCF-7 cells.

Разработен е магнитен железен оксид, съдържащ MCM-41 силициев диоксид (MM) с ~300 nm размер на частиците. MM материалът преди или след отстраняване на шаблона се модифицира с NH<sub>2</sub>- или COOH-групи и се свързва с PEG вериги. Противораковото лекарство тамоксифен бе натоварено в модифицираните и PEG-илирани наночастици чрез капилярно импрегниране. Количеството натоварено лекарство и свойствата на освобождаване зависят от това дали модифицирането на наночастиците е извършено преди или след стъпката за отстраняване на шаблона. Изходните и натоварените с лекарство проби са охарактеризирани с XRD, N<sub>2</sub> физична абсорбция, термичен гравиметричен анализ и ATR FT-IR спектроскопия. ATR FT-IR спектроскопските данни и изчисленията с теорията на функционала на плътността (DFT) потвърждават взаимодействието между повърхността на мезопорестия силициев диоксид и молекулите на тамоксифена и показват, че молекулата на лекарството взаимодейства по-силно със силикалитната повърхност, завършваща със силанолни групи, отколкото с повърхността, модифицирана с карбоксилни групи. Профилът на удължено освобождаване на тамоксифен бе получен чрез in vitro експеримент при pH = 7,0 за PEGилираната формулировка, модифицирана с COOH групи след отстраняването на шаблона. Пробите със свободно лекарство и формулирани тамоксифен бяха допълнително изследвани за антипролиферативна активност срещу MCF-7 клетки.

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 CeO<sub>2</sub>(111) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surfaces, *Catal. Today* 357, 2020, 442-452.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.053>

Using periodic density functional calculations we clarified the variations of the electronic structure of platinum clusters and nanowires upon their deposition on reducible and on non-

reducible oxide as well as upon adsorption of carbon monoxide. Three models of platinum clusters and nanowires deposited on ceria surface and one on gamma-alumina surface were studied. At high CO coverage, when the metal cluster or nanowire is completely covered by CO, there is clear depletion of the occupied Pt 5d-projected states close to the Fermi level and appearance of a new state at lower energies, in the region around  $-1.5$  eV below the Fermi level. Thus, in total the 5d states are stabilised and the d-band center in all systems shifts to lower energies, which is an indication that the reactivity of the platinum clusters decreases upon adsorption of carbon monoxide. According to the calculated d-band center value, the metal cluster on gamma-alumina is the most reactive (in terms of electron-donating properties) as its d-band center is located at higher energy compared to platinum on ceria. For most of the models the most stable adsorption position of CO is linear to a platinum atom from the upper part of the platinum moiety, while for the largest model the most stable position is bridging between two platinum atoms.

Използвайки периодични изчисления основани на теорията на функционала плътността, изяснихме промяната на електронната структура на платинови клъстери и наножици при отлагането им върху редуцируем и нередуцируем оксид, както и при адсорбция на въглероден оксид. Изследвани са три модела на платинови клъстери и наножици, отложени върху цериево диоксидна повърхност и един върху повърхност на гама-диалуминиев триоксид. При високо покритие на CO, когато металният клъстер или наножицата са напълно покрити с въглероден оксид, има ясно изразено намаляване на заетите 5d състояния на Pt близо до нивото на Ферми и поява на нови състояния при по-ниски енергии, в областта около  $-1,5$  eV под нивото на Ферми. По този начин общо 5d нивата се стабилизират и във всички системи центърът на d-ивицата се отмества към по-ниски енергии, което е индикация, че реактивоспособността на платиновите клъстери се понижава при адсорбция на въглероден оксид. Според изчислената стойност на центъра на d-ивицата, металният клъстер върху гама-диалуминиев триоксид е най-реактивоспособен (по отношение на електродонорните свойства), тъй като неговият център на d-ивицата е разположен при по-висока енергия в сравнение с този на платината върху цериев диоксид. За повечето от моделите най-стабилната позиция за адсорбция на CO е линейна спрямо платинов атом от горния слой на платиновата частица, докато за най-големия модел най-стабилната позиция е, когато е свързан към два платинови атома.

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<sup>+2</sup> Cations in Small-Pore SSZ-13 Zeolite, *J. Phys. Chem. C*, 124, 2020, 309. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06760>

We provide the first observation and characterization of super electrophilic metal cations on a solid support. For Pd/SSZ-13, the results of our combined experimental (Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) and density functional theory study reveal that Pd ions in zeolites, previously identified as Pd<sup>+3</sup> and Pd<sup>+4</sup>, are, in fact, present as super electrophilic Pd<sup>+2</sup> species (charge-transfer complex/ion pair with the negatively charged framework oxygens). In this contribution, we reassign the spectroscopic signatures of these species, discuss the unusual coordination environment of “naked” (ligand-free) super electrophilic Pd<sup>+2</sup> in SSZ-13, and their complexes with CO and NO. With CO, nonclassical, highly positive [Pd(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ions are formed with the zeolite framework acting as a weakly coordinating anion (ion pairs). Nonclassical carbonyl complexes also form with Pt<sup>+2</sup> and Ag<sup>+</sup> in SSZ-13. The Pd<sup>+2</sup>(CO)<sub>2</sub> complex is remarkably stable in zeolite cages even in the presence of water. Dicarbonyl and nitrosyl Pd<sup>+2</sup> complexes, in turn, serve as precursors to the synthesis of previously inaccessible Pd<sup>+2</sup>–carbonyl–olefin [Pd(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] and Pd<sup>+2</sup>–nitrosyl–olefin [Pd(NO)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] complexes. Overall, we show that the zeolite framework can stabilize super electrophilic metal (Pd) cations and show the new chemistry of the Pd/SSZ-13 system with implications for adsorption and catalysis.

Представяме първото наблюдение и охарактеризиране на супер електрофилни метални катиони върху твърд носител. За Pd/SSZ-13 резултатите от нашето комбинирано експериментално (инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, сканираща трансмисионна електронна микроскопия с високоъгълно пръстеновидно тъмно поле) и с теория на функционала на плътността изследване разкрива, че Pd йони в зеолити, преди това идентифицирани като Pd<sup>+3</sup> и Pd<sup>+4</sup>, всъщност присъстват като супер електрофилни Pd<sup>+2</sup> катиони (комплекс за пренасяне на заряд/йонна двойка с отрицателно заредените кислородни елементи на рамката). В тази статия ние преразглеждаме спектроскопските характеристики на тези частици, обсъждаме необичайната координационна среда на „гол“ (без лиганд) супер електрофилен Pd<sup>+2</sup> в SSZ-13 и негови комплекси с CO и NO. С CO се образуват неklasически, силно



положителни йони  $[\text{Pd}(\text{CO})_2]^{2+}$ , като зеолитната решетка действа като слабо координиращ анион (йонни двойки). Некласическите карбонилни комплекси също се образуват с  $\text{Pt}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  в SSZ-13. Комплексът  $\text{Pd}^{2+}(\text{CO})_2$  е забележително стабилен в зеолитни решетки дори в присъствието на вода. Дикарбонилните и нитрозилни  $\text{Pd}^{2+}$  комплекси от своя страна служат като прекурсори за синтеза на недостъпни по-рано  $\text{Pd}^{2+}$ -карбонил-олефин  $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]$  и  $\text{Pd}^{2+}$ -нитрозил-олефин  $[\text{Pd}(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_4)]$  комплекси. В обобщение, показахме, че зеолитната решетка може да стабилизира супер електрофилни метални (Pd) катиони и показва новата химия на системата Pd/SSZ-13 със значение за адсорбцията и катализа.

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>

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.

Бяха синтезирани NaY образци в кристална форма със съотношения Si/Al от 2.15 до 2.40 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 квантовохимични 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 изчисления. Молекулите на параквата се намират в близост до отрицателно заредените фрагменти от зеолитната структура, поради електростатичното взаимодействие с положително заредените амониеве групи на органичната молекула.

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>

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 квантовохимични 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.

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>

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, нанесени върху преходни метали се разглеждат като отрова за тези катализатори. Скорошни изследвания показаха благоприятната каталитична роля на подповърхностните С атоми върху повърхността на Pd, както и тяхното съществуване в Ni и Pt частици. В настоящето изследване, енергетичните и кинетични резултати, получени чрез квантовохимични изчисления на модели на периодични повърхности и наночастици, показаха, че е съществено да бъдат разглеждани такива подповърхностни С атоми дори и за системи от благородни метали. Подповърхностният С 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 стабилизират подповърхностните С атоми, дори в Au, 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 понижава електронната плътност на околните метални атоми, като по този начин влияе върху тяхната химична и каталитична активност.

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>

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.

Бяха синтезирани 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 куркумина в силикатните и аминомодифицираните нанопорести носители. Полимерно покритие с редуващи се полимерни слоеве с допълваща се функционалност (κ-карагенан и хитозан) беше образувано. Изходните и лекарствено натоварените образци бяха охарактеризирани с рентгеноструктурен анализ (XRD), физичесорбция с N<sub>2</sub>, термичен анализ, ТЕМ, атомносилова микроскопия, ИЧ спектроскопия и твърдотелна ЯМР спектроскопия. Натоварването на куркумин в наноносителите, последвано от образуването на полимерно покритие, прави 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 форма) 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.

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<sub>x</sub> Adsorbers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 2018, 16672-16677. <https://doi.org/10.1002/anie.201809343>

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 PtII and PdII. 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 редуция 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 PtII и PdII 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.

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>

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 квантовохимични 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 две цериево диоксидни наночастици 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 изчислено, че Y<sup>3+</sup> катионите предпочитат да бъдат разположени близо едни до други. Те са склонни да обграждат подповърхностна кислородна ваканция, която се образува, 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  $Y^{3+}$  катиона са особено стабилни, когато се комбинират две от най-стабилните конфигурации с два  $Y^{3+}$  катиона. Въпреки това, не е установена ясна тенденция по отношение на предпочетеното пространствено разпределение на двойките  $Y^{3+}$  – те могат да бъдат стабилни, както изолирани, така и в близост една до друга. Най-общо, 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.

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>

The efficiency of zeolite X nanocrystals (FAU-type framework structure) containing different extra-framework cations ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , and  $Ca^{2+}$ ) 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,  $^1H$  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 ( $K^+$ ,  $Na^+$ , and  $Li^+$ ),  $Ca^{2+}$  reduced the acidity of the oil by neutralizing the acidic carboxylate compounds to  $COO^-(Ca^{2+})_{1/2}$  species.

Докладвана е ефективността на нанокристали от зеолит X (FAU тип зеолитна решетка), съдържаща различни извънрешетъчни катиони ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Ca^{2+}$ ) при забавяне на термичното окисление на палмово масло. Изследването на окислението на палмовото масло е проведено при  $150^\circ C$  в присъствието на нанокристали от зеолит (0.5 тегл. %). Няколко техники за охарактеризиране като визуален анализ, колориметрия, реометрия, общо киселинно число (TAN), ИЧ спектроскопия,  $^1H$  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 квантовохимични изчисления базирани теорията на функционала на плътността (DFT), за да се изясни допълнително процеса на окисление на палмовото масло в присъствието на нанокристали от зеолита. DFT 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 по този начин 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  $COO^-(Ca^{2+})_{1/2}$ .