

## РЕЦЕНЗИЯ

На научните трудове и учебни помагала  
на гл. ас. д-р инж. Поля Михайлова Миладинова,  
представен за участие в конкурс за “Доцент” по научна специалност  
5. 10. Химични технологии (Технология на финия органичен и  
биохимичен синтез), обявен от ХТМУ в ДВ брой 7 / 19.01.2018 г.

Гл. ас. д-р инж. Поля Михайлова Миладинова, е родена на 06.12.1973 . Завършва през 1998 г ХТМУ като инж. химик. Работила е като среден минен техник в ТМП «В. Димитров», гр. Мадан и като магистър инж. химик в ХТМУ и химик в НИС-ХТМУ и е заемала длъжностите, асистент, гл. асистент и ст. асистент в ХТМУ. Придобива образователната и научна степен «ДОКТОР» през 2005 г. с научен рък. проф. дхн Т. Констатинова. Владее английски и руски езици.

Налице са всички изкумени документи според закона за участие в конкурса с единствен кандидат, на гл. ас. д-р инж. Поля Михайлова Миладинова, представени за участие в конкурс за “Доцент” по научна специалност 5. 10. Химични технологии (Технология на финия органичен и биохимичен синтез) обявен от ХТМУ в ДВ брой 7 / 19.01.2018 г.

Научната дейност на гл. ас. д-р инж. Поля Миладинова включва 28 публикации, от които 10 в списания с IF, 1 глава от книга, 13 в индексирани списания без IF, 2 в специализирани списания и 2 в пълен текст в научни издания с рецензенти. Забелязаните цитати на представените в конкурса научни работи са 75 броя. Има 1 участие на международен и 17 на национални научни форуми. Била е ръководител на 10 и участник в 4 договора към НИС - ХТМУ. Участник е в 2 договора към ФНИ и 2 с предприятия („Булколор“ - Костенец и „Химатех АД“ – Соф-ия). Под нейно ръководство са изработени и защитени 47 дипломни работи, от които 38 за ОКС „Бакалавър“ и 9 за ОКС „Магистър“.

**Научните изследвания на д-р Миладинова обхващат три области:**

**1.** Синтез и изследване на свойствата и приложението на кисели, реактивни и флуоресцентни багрила; **2.** Синтез и изследване на свойствата и приложението на оптически избелители; **3.** Целенасочен дизайн, синтез и изследване на флуоресцентни съединения със сензорни свойства.

Научните и приложни приноси на представените трудове са обобщени в следните направления:

**1.** Синтез и изследване на свойствата и приложението на нови кисели азобагрила; **2.** Синтез и изследване на свойствата и приложението на нови триазинови реактивни багрила; **3.** Синтез и изследване на свойствата и приложението на нови металкомплексни бифункционални реактивни багрила; **4.** Модифициране на флуоресцентни съединения (багрила и оптически избелители) с подходящи функционални групи с цел – подобряване свойствата и разширяване на приложението им; **5.** Получаване на нови моно- и бифлуорофори със сензорни свойства за определяне на промени в рН на средата и за детекция на метални йони.

### **1. Синтез и изследване на свойствата и приложението на нови кисели азобагрила**

За получаването на интензивно оцветени текстилни материали важен фактор е използването на подходящи багрила. При дизайна и изследването на тези багрила водеща идея е запазването на ценните им свойства в разтвор и върху текстилния материал, както и постигане на устойчивост при условията на употреба като същевременно с това да не оказват вредно влияние върху хората. Имайки предвид различни кисели багрила, използвани за хранителни цели, чрез внимателна преценка и съответна модификация на структурата са синтезирани жълти, оранжеви и червени кисели моно- и дисазобагрила, използвайки И или Хаш киселина като купелуващи компоненти. Със синтезираните багрила е осъществено багрение на вълна, при което багрилата запазват абсорбционните си характеристики. [II-6,II-9].

Установено е, че синтезираните багрила притежават добра до отлична устойчивост на пот, сухо и мокро третиране и сравнени с комерсиални багрила показват съизмерими или по-добри резултати и могат успешно да се прилагат за багрение на вълна [II-6,II-9].

### **2. Синтез и изследване на свойствата и приложението на нови триазинови реактивни багрила**

Реактивните багрила са едни от най-масово използваните за багрение на целулозни текстилни материали. Като един техен недостатък може да се посочи недостатъчно високата устойчивост на действието на светлина при жълтите, оранжевите, алените и червените багрила. Установено е, че синтезираните багрила притежават добра до отлична устойчивост на пот, сухо и мокро третиране, както и много добра до отлична устойчивост на светлина и сравнени с комерсиални багрила показват съизмерими или по-добри резултати. Това дава възможност за успешното прилагане на синтезираните багрила за едновременно оцветяване и стабилизиране на целулозни текстилни материали [V-1].

Установено е също, че при оцветените със синтезираните багрила мостри, устойчивостта на опън се увеличава, а в резултат на термичното и светлинното стареене, цветните характеристики се запазват или изменят незначително, което прави синтезираните реактивни багрила приложими за оцветяване на офсетова хартия [I-9, I-10]. Важно условие при оцветяването на хартия от екологична гледна точка е количеството багрило, оставащо в отпадните води. Във връзка с това багренето на офсетова хартия беше осъществено с различен разход на багрило, при което е определена най-подходящата концентрация на багрилата, тази, при която мострите са интензивно оцветени, а подситовите води – безцветни [III-1, IV-1].

### **3. Синтез и изследване на свойствата и приложението на нови металкомплексни бифункционални реактивни багрила**

Проблемите, свързани със замърсяването на околната среда и тяхното разрешаване са обект на учените от цял свят. Един от основните екологични проблеми е свързан с прилагането на багрила в текстилната и полимерната промишленост. Така например по време на багренето, поради високата реактивно-

способност на багрилата, част от багрилото остава в багрилната баня, а от там и в отпадните води. Идеята за едновременно въвеждане на две реактивоспособни групи в една молекула, позволяващи свързването на багрилата с текстилния материал по два различни механизма, е заложена още в нейната дисертация. Мога да отбележа, че това не е нова идея. Синтезирането на метални комплекси на бифункционалните реактивни багрила би увеличила стабилността на тези багрила на светлина и разтворители. В тази връзка са синтезирани виолетови и сини металкомплексни бифункционални триазинови реактивни багрила, съдържащи хлорен атом и алилова група като реактивно-способни групи [II-1]. Чистотата на получените багрила е определена чрез ТСХ [I-1]. Въвеждането на алилова група в молекулата на багрилата осигури възможността за прилагането им като оцветители за полимерни материали. Тези съединения са използвани при получаването на цветни съполимери с акриламид [II-1]. От проведени предишни изследвания за приложението на тези багрила за текстилни материали и акрилонитрил и резултатите, получени с акриламид дават основание да се смята, че синтезираните багрила могат да се използват както за текстилни, така и за полимерни материали и са екологически съвместими [II-1, V-1].

#### **4. Модифициране на флуоресцентни съединения (багрила и оптически избелители) с подходящи функционални групи с цел - подобряване свойствата и разширяване на приложението им**

Производни на 1,8-нафталимида, етилбензтриазина и 2-аминодиметилтерефталата са модифицирани с полимеризиращи групи, стабилизаторен фрагмент (остатък от 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин) или комбинация от полимеризираща група и стабилизаторен фрагмент. Установено е, че при съединенията, съдържащи светостабилизаторен фрагмент тя се увеличава с около 25-30% в разтвор.

Синтезирани са и производни на 1,8-нафталимида, съдържащи стабилизаторен фрагмент, разположен в анхидридната част и полимеризираща група (алилокси или 2-хидроксиетилметакрилова), свързана директно към хромофорната система при въглеродния атом в С-4 позиция и по този начин са получени оптически избелители [I-3]. Получените флуоресцентни съединения са изследвани спектрофотометрично в различни по полярност разтворители. Със синтезираните съединения е осъществена съполимеризация с метилметакрилат, при което са получени интензивно оцветени, респ. избелени полимери. Изследвана е фотостабилността на флуоресцентните съединения в разтвор и полимер, при което е установено, че при съединенията, съдържащи светостабилизаторен фрагмент тя се увеличава с около 25-30% в разтвор и 15-25% - в полимер [I-3]

Съединенията, съдържащи ненаситена група са подложени на съполимеризация с акрилонитрил, при което успешно са получени безцветни флуоресциращи в синята област от спектъра полимери [I-7]. 2-аминодиметилтерефталатът е представител на терефталовите луминофори, притежаващи флуоресценция в синята част от видимата област на спектъра, характеризираща се с висока ефективност. Те са един от слабо изучените класове луминофори и в литературата съществуват оскъдни данни за тяхното приложение.

Модификацията на 2-аминодиметилтерефталата е осъществена чрез въвеждане на реактивоспособна група (хлорен атом) или комбинация от две реактивоспособни групи (хлорен атом и алилова група) в акцепторната част на молекулата посредством триазинов мост. По този начин са получени един дихлортриазинов и два бифункционални оптически избелителя. С цел увеличаване на светостабилността, в молекулата е въведен стабилизаторен фрагмент (остатък от 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин). По този начин са синтезирани три луминофора, два от които съдържат и ненаситена алилова група [I-4]. Чистотата на получените луминофори, както и междинните продукти от техния синтез е определена чрез ТСХ [I-6]. С всички синтезирани съединения, съдържащи ненаситена група е осъществена съполимеризация с метилметакрилат, при което са получени избелени полимери с ярка синя флуоресценция. С хлортриазиновото производно, съдържащо и стабилизаторен фрагмент е осъществено избелване на ПММА „в маса“. От направените изследвания за фотостабилност на съединенията в разтвор и полимер е установено, че въвеждането на стабилизаторен фрагмент в молекулата води до увеличаване на фотостабилността в разтвор с 13-15%, а в полимер – с около 22% [I-5]. Всички получени резултати дават основание за перспективата за използването на синтезираните терефталови производни за едновременно избелване и фотостабилизиране на полимерни материали [I-5, II-7].

#### **5. Получаване на нови моно- и бифлуорофори със сензорни свойства за определяне на промени в рН на средата и за детекция на метални йони**

Флуоресцентните съединения намират приложение в различни области на т. нар. “високи технологии”, в системите за оптичен запис на информация, в течнокристалните и информационни дисплеи, в лазерната техника, в медицината, фармацията, биологията, в опазването на околната среда и т.н.

От направените изследвания за сензорна активност е установено, че аминокрупата (във втора позиция на терефталовото ядро) е ефективен катионен рецептор, а амидната група (в акцепторната част на молекулата или във втора позиция на терефталовото ядро) – ефективен анионен рецептор и съединенията могат да се използват като сензори за определяне на рН.

Установено е че, основните спектрални характеристики на бензантроните производни са резултат от донорно-акцепторното взаимодействие на заместителя в С-3 позиция на бензантронната молекула и карбонилната група (т.е. съществува вътрешномолекулен пренос на заряд).

Терефталовите луминофори са по-слабо изучен клас луминофори и в литературата съществува оскъдна информация за тях. Имайки предвид ценните свойства, които притежават, те биха могли да се използват не само в текстилната и полимерната промишленост, а и в други области.

Синтезирана е бифлуорофорна система, в която като донор на емитирана енергия е използван терефталов флуорофор, като акцептор – бензантрон флуорофор, а двете части (донорната и акцепторната) са свързани посредством триазинов пръстен [II-13]. По време на синтеза е получен и терефталов монофлуорофор като междинен продукт. Определени са фотофизичните свойства на синтезираните моно- и бифлуорофори. Установено, че ефективността на енерги-

йния трансфер в бифлуорофорната молекула е 89%, а флуоресцентната интензивност на бифлуорофора, сравнена с тази на бензантроновия флуорофор нараства повече от 50 пъти. Изследвана е сензорната активност на двете съединения в разтвор на диметилформамид/вода, при което е установено, че в резултат на вътрешномолекулния пренос на заряд при монофлуорофора и енергийния трансфер при бифлуорофора, синтезираните съединения биха могли да се използват за определяне на рН

На част от изследващата съавтор е проф. дхн Т. Константинова, което лично за мен е гаранция за високото качество на изследванията на кандидата.

Тя декларира и авторство на учебник със заглавие »Повърхностноактивни и ароматични вещества« написан и подготвен в качеството на преподавател в ХТМУ, катедра ОСГ. Учебникът е написан вешо и компетентно. Има много реакционни схеми.

Написала е и глава от книга в съавторство с проф. дхн Т. Константинова:

T. Konstantinova, P. Miladinova, On the synthesis and application of ecologically tolerant dyes and pigments, Arnold R. Lang editor, "Dyes and Pigments –New Research", Nova Science Publishers, NY - 2008, ISBN 978-1-60876-195-1 (E-Book), Chapter 15, стр. 383-403, която не е представена.

Към кандидата имам следните забележки и препоръки:

-написано е 3-хлоробензантрон, дихлоротриазин, хлоротриазин - в приложение 6, в азтореферата и навсякъде другаде - явно под въздействието на английски език, а на български трябва да е 3-хлоробензантрон, дихлортриазин, хлортриазин и т.н.

-съществуват търговски багрила с две реактивни групи, така че е по-добре да се каже реактивни багрила с алилна група и друга реактивна група и да се уточни каква.

-публикациите без имакт фактор (II 1-13) съдържат също ценна информация. Публикуването в списания с имакт фактор е възможно и много списания с импакт фактор биха се съгласили с радост да ги публикуват.

Тези забележки и препоръки не намаляват отличното ми впечатление от огромната цялостна работа на кандидата затова:

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Всичко гореказано ми дават основание убедено да гласувам "ДА" за единствения кандидат гл . ас. д-р инж. Поля Михайлова Миладинова, за присъждането на титлата «ДОЦЕНТ» в конкурс за "Доцент" по научна специалност 5. 10. Химични технологии (Технология на финия органичен и биохимичен синтез), обявен от ХТМУ в ДВ брой 7 / 19.01.2018 г. Аз съм впечатлен от огромната извършена работа на кандидата.

София 04.2018

Съставил рецензията.....  
(проф. дхн Тодор Делигеоргиев)