

На правах рукописи



Ахмедов Магомед Абдурахманович

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ
ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА И МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА ПЛАТИНОВОМ
ЭЛЕКТРОДЕ**

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской Академии Наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Хидиров Шагабудин Шайдабекович

Официальные оппоненты: **Смирнова Нина Владимировна**
доктор химических наук, доцент,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Южно-Российский
государственный политехнический университет
(НПИ) имени М.И. Платова», кафедра
«Химические технологии», профессор

Бельмесов Андрей Александрович
кандидат химических наук,
федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Федеральный
исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, лаборатория
технологии материалов и устройств
электрохимических источников энергии,
научный сотрудник

Ведущая организация: **Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Южный Федеральный
университет», г. Ростов-на-Дону**

Защита состоится 13 апреля 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета
24.2.288.04 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018,
г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского
государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/disser>
Автореферат разослан 21 февраля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Сладкопевцев Борис Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы, возрастает роль электрохимии органических соединений в развитии таких критически важных областей науки и техники, как энергетика, нано- и биотехнологии, биомедицина, геновая инженерия и др. Фундаментальное исследование электродных процессов в растворах сероорганических соединений имеет важное практическое и экологическое значение, так как позволяет разрабатывать перспективные: технологии электрохимического обессеривания нефти и нефтепродуктов; методы утилизации токсичных сероорганических соединений в ценные химические продукты; вольтамперометрические методы исследования анализа сероорганических соединений (сульфидов, сульфоксидов, сульфонов и сульфокислот); методы получения новых функциональных (катодных, электролитных и мембранных) материалов с улучшенными свойствами и техническими характеристиками для химических источников тока. Выбор объектов исследования - диметилсульфона и метансульфонокислоты обусловлен востребованностью электрохимических производств, где их применяют: для получения широкого спектра покрытий и различных материалов, включая металлы, сплавы, пленки из пористого оксида металла, проводящих полимеров и многих других композитов.

Особый интерес представляют электродные процессы на платине (Pt), поскольку она является уникальным низкотемпературным электрокатализатором, обладающий анодной устойчивостью и коррозионной стойкости к окислителям, а также возможностью избирательно и селективно поляризовать, окислять или восстанавливать функциональные группы молекулы органических соединений, оставляя совершенно неприкосновенной оставшуюся часть.

Степень разработанности темы исследования. Изучением электролитных систем на основе диметилсульфона и метансульфонокислоты занимаются многие научные группы. Среди отечественных исследователей можно выделить научные группы под руководством: профессора *Колосницына В.С.*, занимающуюся исследованием свойств сульфоновых электролитов и их электрохимического поведения в литиевых аккумуляторах; *Данилова Ф.И.* и *Проценко В.С.* занимаются изучением электролитического осаждения *d*-металлов из соответствующих солей метансульфонатов. Также следует упомянуть работы *Петрия О.А.*, внесшие существенный вклад в теоретические и практические исследования в области электрокатализа и адсорбции органических веществ на платиновых электродах. Однако, в мировой научной литературе отсутствуют сведения, позволяющие расширить теоретические представления о строении двойного электрического слоя, кинетики и механизмы процессов адсорбции и анодного окисления в растворах диметилсульфона и метансульфонокислоты. В связи с этим актуальность научной задачи определяется в проведении комплексного исследования электродных процессов и анализа состава продуктов, образующихся при анодной и катодной поляризации платинового электрода в растворах метансульфонокислоты и диметилсульфона. Ряд результатов диссертации были поддержаны и выполнены за счет средств гранта Фонда содействия инновациям по программе УМНИК-2014/2015 на 2 года (договоры 8809ГУ2/2015 номер 0016996 и 3326ГУ1/2014 номер 0003751) проект – «Разработка универсального селективного метода извлечения серасоединений из нефтепродуктов».

Цель работы: установить кинетические закономерности электрокаталитических процессов в водных растворах диметилсульфона и метансульфокислоты на платиновом электроде в широкой области потенциалов.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. Выявление закономерностей процесса электроокисления диметилсульфона до метансульфокислоты на платиновом электроде в кислой и щелочной средах.
2. Анализ состава продуктов электросинтеза – метансульфокислоты и её производных методами молекулярной (ЯМР, ИК, КРС) спектроскопии.
3. Установить кинетические закономерности катодного восстановления диметилсульфона на платиновом электроде в кислой среде.
4. Изучить электрокаталитические процессы в растворах метансульфокислоты на поверхности платинового электрода в широкой области анодных потенциалов.
5. Исследовать анодное модифицирование целлюлозы в растворах метансульфокислоты.

Научная новизна. В работе были впервые получены следующие результаты:

1. Разработаны и защищены патентами методы препаративного электросинтеза: метансульфокислоты, диметилдисульфона, диметилдисульфопероксида (пероксид димезилата) и продукта кислотного гидролиза целлюлозы в растворе метансульфокислоты - микрокристаллической целлюлозы.
2. Впервые изучена адсорбция диметилсульфона на платиновом электроде в кислой среде; определены кинетические закономерности и оптимальные условия электроокисления, предложен механизм анодного процесса диметилсульфона до метансульфокислоты в кислой и щелочной средах.
3. Определено, что продуктом катодного восстановления диметилсульфона в кислой среде является диметилполисульфид.
4. Установлено, что анодное окисление метансульфокислоты в концентрированном растворе при потенциалах более 2.9 В относительно обратимого водородного электрода (о.в.э.) сравнения приводит к образованию диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата).
5. Предложена схема кислотного гидролиза и модифицирования целлюлозы в концентрированных растворах метансульфокислоты.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы. Работа вносит вклад в развитие научных основ в области электрохимии органических соединений и идентификации состава продуктов электрохимических реакций спектральными методами. В диссертационной работе получены новые сведения об электрокаталитических процессах, протекающих на платиновом электроде в водных растворах диметилсульфона, метансульфокислоты, и превращения их в ценные химические продукты (диметилдисульфон, пероксид димезилата, мезилат целлюлозы и микрокристаллическая целлюлоза) могут быть использованы в тонком органическом синтезе, гальванотехнике, при разработке химических источников тока, а также в смежных междисциплинарных областях – нано- и биотехнология, фармацевтика и др.

Методология и методы диссертационного исследования. Для изучения свойств синтезированных соединений был использован комплекс современных прецизионных физико-химических методов исследования, таких как вольтамперометрия, ЯМР-, ИК- и КРС-спектроскопия, позволяющих выявить условия проведения препаративного электролиза, и особенности электрокаталитических процессов на платиновом электроде в растворах

диметилсульфона и метансульфокислоты. Работа выполнена с использованием высокотехнологического оборудования на базе кафедры физической и органической химии химического факультета ФГБОУ ВО Дагестанского государственного университета и Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского Федерального Исследовательского Центра (ДФИЦ) РАН.

Положения, выносимые на защиту:

1. Электроокисление и электровосстановление диметилсульфона на поверхности платинового электрода происходит за счет разрыва C–S связи по ион-радикальному механизму.
2. Конечными продуктами анодного окисления диметилсульфона в кислой среде являются метансульфокислота и диметилдисульфид, в щелочной среде - диметилдисульфид. Катодное восстановление диметилсульфона в кислой среде приводит к образованию диметилполисульфидов.
3. Анодные процессы в растворе метансульфокислоты на платиновом электроде при потенциалах 2.0–2.5 В связаны с окислением молекул воды. При более высоких анодных потенциалах более 2.9 В за счет димеризации мезильных ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{O}^\bullet$) радикалов происходит образование сложного органического пероксидного соединения – диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата).
4. Целлюлоза в концентрированных растворах метансульфокислоты подвергается неполному кислотному гидролизу с образованием целлобиозы, микрокристаллической или нанокристаллической целлюлозы. Анодное окисление целлюлозы в 10.0 М растворе метансульфокислоты, при плотности тока более 0.1 А/см² приводит к образованию монокарбоксилата целлюлозы.

Достоверность полученных результатов. Все экспериментальные данные получены с использованием комплекса современных сертифицированных приборов и аттестованных методик. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается их воспроизводимостью, а также согласованностью всего комплекса полученных данных, находящихся в пределах методических погрешностей.

Апробация работы. Все основные положения и экспериментальные данные, включенные диссертантом в работу, опубликованы в отечественных и зарубежных научных журналах, докладывались лично и в соавторстве на международных, всероссийских и региональных конференциях, совещаниях, симпозиумах, семинарах, выставках и инновационных конкурсах: Международная научно-техническая конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной химии" 2010г. (Россия, Плес, 2010); Международная конференция "Иноватика-2011"(Россия, Ульяновск, 2011); VII Международная научно-практическая конференция «Научный прогресс на переломе тысячелетий»-2011(Чехия, Прага, 2011г.); Всероссийская научная конференция "МИССФМ-2013" (Россия, Новосибирск, 2013г.); Международная конференции "Материалы науки и техники" IOPMSE – 2016 (Мишкольц-Лиллафюред, Венгрия, 2016г.); Регионально-практическая конференция «Актуальные проблемы химической науки и образования посвященная 85-летия ДГУ» (Россия, Махачкала, 2016 г.); XX Менделеевский съезд с международным участием (Россия, Екатеринбург, 2016); X международная конференции «Механизмы каталитических реакций» (Россия, Светлогорск, 2016); 14-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела» - ФПИТТ-2018 (Россия, Московская обл., г. Черноголовка 2018 г.); XIX Всероссийском Совещании с

международным участием – «Электрохимия органических соединений» - ЭХОС-2018 (Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, 2018 г.); Международная научно-практической конференции и школе молодых ученых «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование» (Россия, Махачкала, 2018); XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Россия, Санкт-Петербург, 2019); 15-е Международное Собрание «ФПИТТ-2020» (Россия, Московская обл., г. Черноголовка 2020 г.); 6-я Международная электронная конференция по медицинской химии (Pharmaceuticals MDPI, Базель, Швейцария, 2020 г.).

Личный вклад автора. Диссертант совместно с научным руководителем принимал активное участие в постановке задач исследования и обсуждении экспериментальных данных; лично провел поиск и критический анализ литературных данных по тематике исследования. При непосредственном участии диссертанта проведены все экспериментальные работы, включая сборку установок для электрохимических измерений, осуществление препаративного электросинтеза и подготовка образцов для спектроскопических, хроматографических и других физико-химических исследований, анализ и интерпретация полученных экспериментальных данных. Подготовка статей и тезисов докладов выполнена в соавторстве.

Публикации. По теме диссертации опубликована 31 научная работа, в том числе: 8 статей в рекомендованных ВАК РФ рецензируемых научных изданиях (реферируются в базах Web of Science и Scopus), 2 статьи в журналах, индексируемых РИНЦ, 6 патентов РФ на изобретение, и 15 тезисов докладов в материалах международных, всероссийских и региональных конференции, совещаниях, форумах и съездах.

Соответствие диссертации научной специальности. Научные положения диссертации соответствуют научной специальности 1.4.6. Электрохимия.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 144 страницах машинописного текста, включая 15 таблиц, 70 рисунков, в списке использованной литературы указаны 199 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, аргументирована научная новизна, показана практическая и теоретическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе приведен обзор научной литературы, посвященный критическому анализу современного состояния проблемы изучения электрокаталитических процессов на твердых электродах с участием серо- и кислородсодержащих органических соединений, рассмотрены некоторые данные о поверхностных свойствах платины в водных растворах кислот и щелочей, а также приведены обзорные научные работы, связанные с исследованием свойств и применением электролитных систем на основе диметилсульфона и метансульфоукислоты.

Во второй главе представлено описание основного и вспомогательного оборудования, характеристики исходных реактивов и материалов, использованных в работе. Исследование электрокаталитических процессов в растворах диметилсульфона и метансульфоукислоты проводилось методом вольтамперометрии на автоматизированном

потенциостате-гальваностате IPC-Pro MF (НТФ «Вольта», Россия) с использованием электрохимической установки, состоящей из трехэлектродной электрохимической ячейки объемом 100.0 мл с разделенными керамической диафрагмой со стеклянным шлифом анодным и катодным отделениями. Рабочим и вспомогательным электродами служила гладкая платина (Pt), а электродом сравнения - обратимый водородный электрод в том же растворе (о.в.э) (Pt, H_2/H^+). Все потенциалы в работе приведены по шкале относительно обратимого водородного электрода сравнения. Водород со степенью чистоты 99.9999 получали с помощью генератора ГВЧ-6 (НПП Химэлектроника, Россия). Электрод сравнения, присоединенный к ячейке с помощью электролитического мостика, подводится непосредственно к рабочему электроду через капилляр Луггина. Для исключения попадания молекулярного кислорода из атмосферы в исследуемый раствор, продуваемый инертный газ (аргон) из ячейки выводили через водяной гидравлический затвор.

В данной главе также представлены методики проведения препаративного электролиза в растворах диметилсульфона, метансульфокислоты и целлюлозы в 10.0 М растворе метансульфокислоты. Препаративный электролиз осуществляли в диафрагменном электролизере с разделением анодного и катодного пространства. В качестве диафрагмы использована катионитовая мембрана марки МФ-4СК (ОАО «Пластполимер»). Анодом и катодом служила гладкая платина в виде пластин.

В третьей главе приведены основные физико-химические методы исследований, использованные в работе. Для получения информации о протекающих электродных процессах в растворах метансульфокислоты были использованы: циклическая и импульсная вольтамперометрии (IPC Pro MF фирмы ООО «НТФ Вольта»). Образовавшиеся промежуточные и конечные продукты исследовали методами рентгенофазового анализа (Empregian фирмы PANalytical B.V. и XRD-7000S фирмы Shimadzu Corp.), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-800 HS фирмы Shimadzu Corp.); спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (AVANCE III 500MHz фирмы Bruker), цифровой сканирующей электронной микроскопии (SEM LEO-420), ИК-спектроскопии (Nicolet 6700 фирмы Thermo Scientific и VERTEX70 фирмы Bruker), спектроскопии комбинационного рассеяния (спектральный комплекс DXR Smart Raman Research фирмы Thermo Scientific и конфокальный КР-спектрометр – микроскоп SENTERRA 785 фирмы Bruker-Optics GmbH), хромато-масс-спектрометрии (ГХ Маэстро 7820А с детектором Agilent 5975 фирмы Agilent Technologies). Количественное содержание веществ определялось методами гравиметрии, кислотно-основного титрования и капиллярного электрофореза (Капель-105М фирмы ГК «Люмэкс»). Данные методы использовались для экспериментального определения состава продуктов после препаративного электролиза в растворах диметилсульфона и метансульфокислоты, а также установление основных закономерностей электродных процессов на платиновом электроде, как в разбавленных и концентрированных растворах метансульфокислоты, так и в присутствии других органических соединений (этанола и целлюлозы).

В четвертой главе обсуждены результаты исследований адсорбции диметилсульфона на платиновом (Pt) электроде в кислой среде; электроокисления и катодного восстановления диметилсульфона на Pt электроде, а также приведены результаты анализа состава продуктов препаративного электролиза в растворах диметилсульфона.

Адсорбция диметилсульфона в кислой среде. Исследование процессов адсорбции на поверхности Pt электрода проводили методом адсорбционного вытеснения. Предельное

значение количество электричества (Q) определялось путем интегрирования участков вольтамперограмм в области потенциалов 0.03-0.4 и 1.2-0.4 В, полученных в импульсном режиме со скоростью развертки потенциала (v) 1.0 В/с. Мерой адсорбции частиц служила степень заполнения (θ), определенная по соотношениям (I и II):

$$\theta_H^{s-6a} = \frac{Q_H - Q_H^{s-6a}}{Q_H} \quad (I); \quad \theta_O^{s-6a} = \frac{Q_O - Q_O^{s-6a}}{Q_O} \quad (II),$$

где Q_H, Q_O и Q_H^{s-6a}, Q_O^{s-6a} – количество электричества (Кл), затрачиваемое на адсорбцию / десорбцию водорода и кислородсодержащих частиц в фоновом растворе и в присутствии диметилсульфона ($DMCO_2$), соответственно.

Полученные изотермы адсорбции $DMCO_2$ на Pt в 0,5 М растворе серной кислоты (рис.1) нелинейны (доверительный интервал, $R^2 = 0.95$) и могут быть описаны изотермой адсорбции Фрумкина [1]. Величина аттракционной постоянной может свидетельствовать об образовании на поверхности платины сложных ассоциатов, возникающих между адсорбированными частицами $DMCO_2$, за счет взаимодействия водородных и межмолекулярных связей. Наиболее вероятные структуры таких ассоциатов изображены на рис.2.

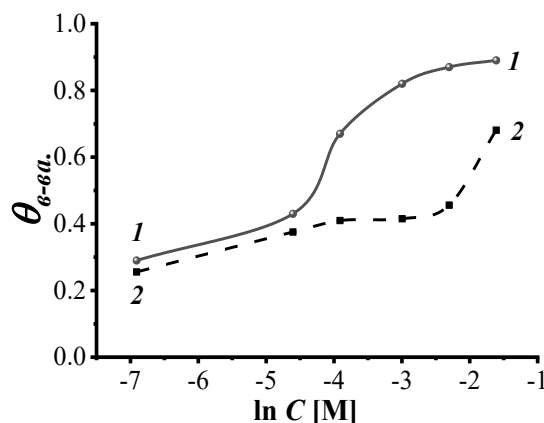


Рис. 1. Изотерма адсорбции $DMCO_2$ на поверхности Pt электрода в 0.5 М растворе H_2SO_4 в интервале потенциалов: 1 - 0.03÷0.4 В и 2 – 1.2÷0.4 В; $v = 1.0$ В/с.

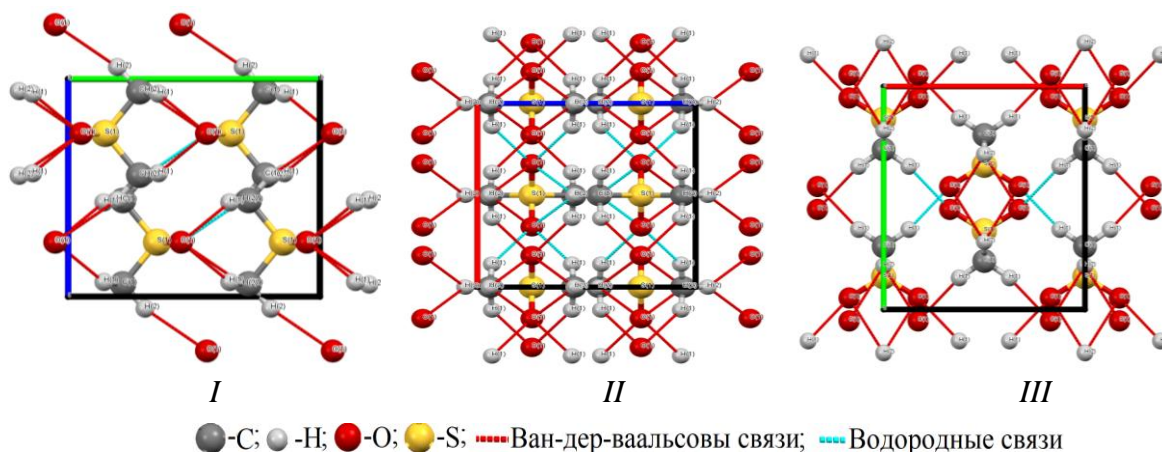
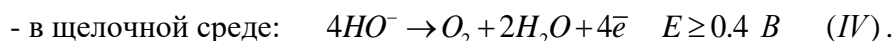
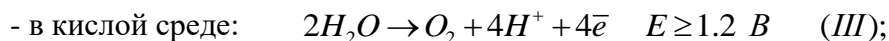


Рис. 2. Расположение Ван-дер-ваальсовых и водородных связей при ассоциации молекул $DMCO_2$ вдоль осей: a (I), b (II) и c (III), смоделированные программой Mercury (CCDC, Великобритания).

Для установления устойчивости молекул диметилсульфона к анодному окислению, проведен препаративный электролиз раствора, содержащего 1.0 М H_2SO_4 в присутствии 0.2 М $DMCO_2$ при контролируемом анодном потенциале $E = 1.2$ В в течение 18 ч. Анализ раствора, выполненный методом КРС-спектроскопии свидетельствует об отсутствии изменений в структуре химических связей диметилсульфона, после электролиза.

Таким образом, молекулы $DMCO_2$ вытесняют водород и кислородсодержащие частицы с образованием на поверхности платинового электрода в кислом водном растворе более прочных адсорбционных связей в ассоциатах.

Электрохимическое окисление диметилсульфона в кислой и щелочной средах исследовалось методом вольтамперометрии. При потенциале более 1.1 В на анодных вольтамперограммах Pt электрода, полученных в стационарных условиях, как в фоновых растворах 0.1 М H_2SO_4 (рис. 3.а) и 0.1 М $NaOH$ (рис. 3.б), и с добавкой $DMCO_2$ наблюдается рост тока, связанный с процессом выделения кислорода (III и IV):



Следует отметить, что поверхность Pt электрода в водных растворах в области анодных потенциалов покрывается различными хемосорбированными кислородсодержащими частицами [2] (V-VII).

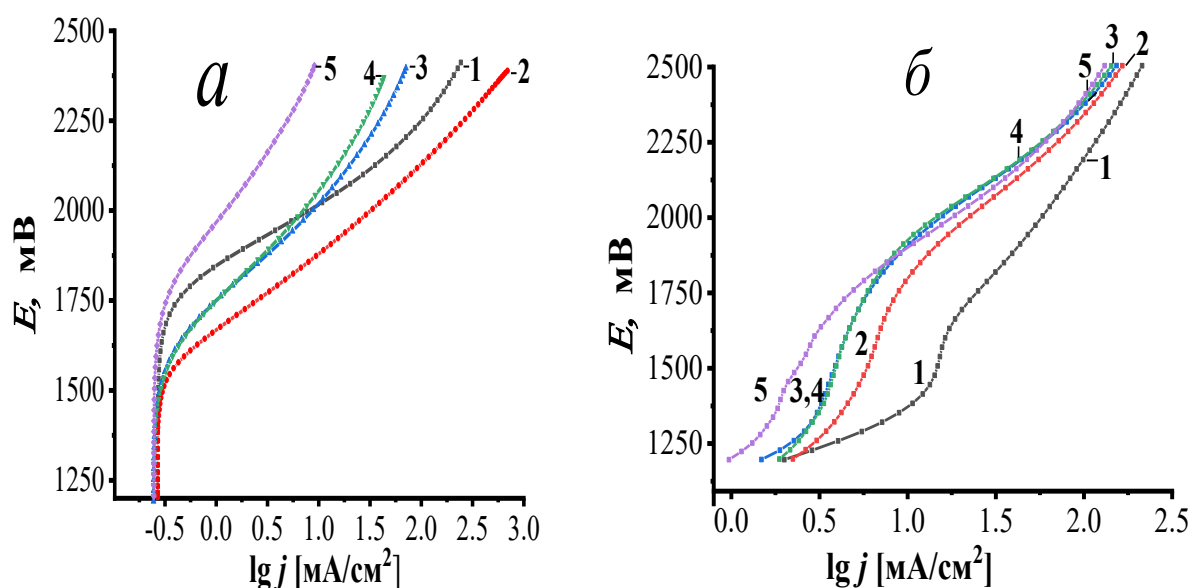
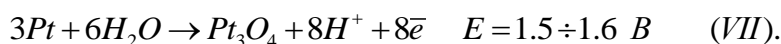
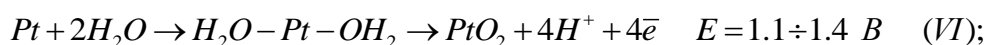
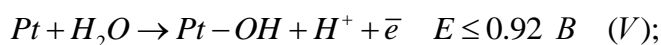


Рис.3. Анодные вольтамперограммы Pt электрода в 0.1 М растворе H_2SO_4 (а) и в 0.1 М растворе $NaOH$ (б), и полученные при разных концентрациях $DMCO_2$, М: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4); 0.8 (5).

Установлено, что если концентрация $DMCO_2$ выше, чем 0,1 М, то перенапряжение выделения кислорода на Pt в 0.1 М растворе серной кислоты увеличивается (рис. 3а). К аналогичному эффекту приводит наличие $DMCO_2$ (при любой из исследуемых концентраций) и в 0.1 М растворе $NaOH$ (рис.3.б).

[2]. Pasti I. A. Potentiodynamic investigation of oxygen reduction reaction on polycrystalline platinum surface in acidic solutions: the effect of the polarization rate on the kinetic parameters / I. A. Pasti, N. M. Gavrilov, S.V. Mentus // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – vol.7. – P. 11076 – 11090.

По наклону линейных участков вольтамперограмм (рис. 3.а и рис. 3.б) в области потенциалов 1.7÷2.1 В, как в растворах 0.1М H_2SO_4 , так и в 0.1 М $NaOH$ были определены значения коэффициентов уравнения Тафеля (табл. 1 и 2).

Таблица 1.

Значения коэффициентов уравнения Тафеля, определенные на Pt электроде в интервале 1.8 ÷2.1 В для кислородной реакции (III) в 0.1 М растворе H_2SO_4 и в присутствии $DMCO_2$

C ($DMCO_2$), М	<i>a</i>	<i>b</i>	R ²	<i>j</i> ₀ , mA/cm ²	<i>β</i>
0	0.68± 0.03	0.19 ± 0.01	0.99	0.002	0.08
0.1	0.68± 0.03	0.23 ± 0.01	0.99	0.01	0.09
0.2	0.68± 0.03	0.27± 0.01	0.99	0.02	0.11
0.4	0.68± 0.03	0.31± 0.01	0.99	0.05	0.13
0.8	0.68± 0.03	0.38± 0.02	0.98	0.14	0.16

Таблица 2.

Значения коэффициентов уравнения Тафеля, определенные на Pt электроде в интервале 1.8 ÷2.1 В для кислородной реакции (IV) в 0.1М р-ре $NaOH$ и в присутствии $DMCO_2$

C ($DMCO_2$), М	<i>a</i>	<i>b</i>	R ²	<i>j</i> ₀ , mA/cm ²	<i>β</i>
0	0.22± 0.02	0.76 ± 0.01	0.99	1.16	0.31
0.1	0.22± 0.02	0.75 ± 0.03	0.98	1.15	0.30
0.2	0.22± 0.02	0.64 ± 0.03	0.98	1.02	0.26
0.4	0.23± 0.03	0.56 ± 0.04	0.97	0.89	0.23
0.8	0.23± 0.03	0.45± 0.03	0.97	0.71	0.18

Поскольку, в области потенциалов 1.7 – 2.1 В на Pt электроде как в кислом, так и в щелочном растворе реализуется несколько процессов, то по величине параметра *a* из уравнения Тафеля (табл.1 и 2), определено значение *j*₀, отвечающее суммарной скорости соответствующих процессов в стационарных условиях. С этим же связано и достаточно большое значение параметра *b* и изменение коэффициента *β* с изменением концентрации $DMCO_2$.

Для определения состава продуктов, образующихся на Pt электроде в процессе электроокисления растворов 0.1-0.8 М диметилсульфона в кислой и щелочной средах, в анодном отделении диафрагменного электролизера был использован препаративный электролиз при контролируемой плотности анодного тока ($j_a=0.01-0.03 A/cm^2$), соответствующий значениям потенциала окисления $DMCO_2$, найденным по анодным стационарным вольтамперограммам (рис. 3). В обоих случаях при пропускании выделяющегося газа через стеклянную трубку на аноде в раствор хлорида кальция, наблюдалось выпадение осадка – карбоната кальция. По окончании электролиза, с целью последующего выделения конечных продуктов, анолит нейтрализовали, упаривали (при t= 50-60 °С) и охлаждали. Удаление сульфат-анионов проводили путем их осаждения в эквимольном количестве раствора гидроксида бария.

Для идентификации основных и промежуточных продуктов препаративного электролиза растворов $DMCO_2$ использована ЯМР -спектроскопия. Сравнительный анализ протонных ¹H - ЯМР спектров (рис.4) исходных и конечных продуктов после электролиза в

0.2 М ДМСО₂ в кислой среде показал, что различие ¹H - ЯМР спектров 1 и 3 (изменение в слабом поле на 0.1 м.д.), обусловлено наличием S(O)₂S(O)₂- группы, содержащей одновременно электроноакцепторные ядра кислорода (O) и электронодонорные ядра – серы (S), и соответствующей молекулярной формуле - диметилдисульфона. Отличие между ¹H - ЯМР спектрами 1 и 2 (изменение 8.38 м.д.) связано с присутствием электроноакцепторной сульфогруппы, оттягивающей сигнал химического сдвига протонов в сильном поле, соответствующей молекулярной формуле – метансульфонокислоты.

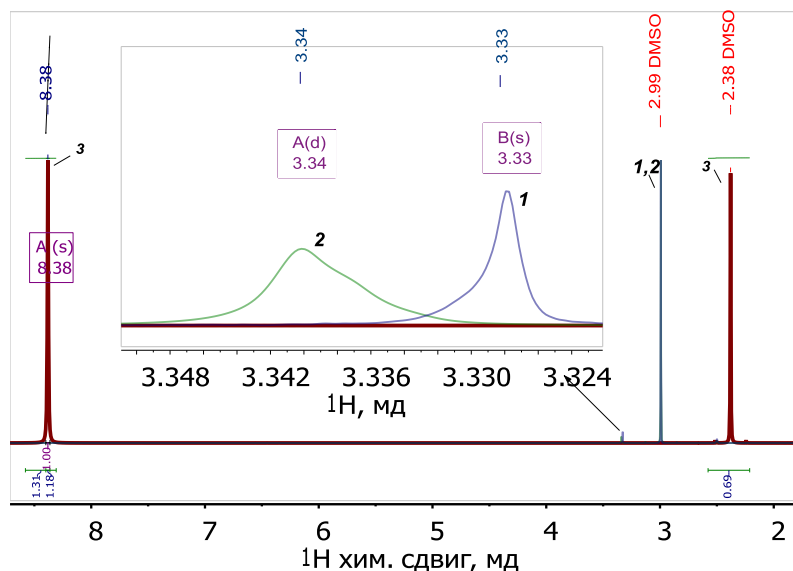


Рис. 4. ¹H-ЯМР спектры ДМСО₂ (1) и смеси продуктов его электроокисления: диметилдисульфона (2) и метансульфонокислоты (3) в присутствии растворителя ДМСО-d₆ = 2:1 объем., T=22.8 °C

Качественное различие функциональных групп продуктов электроокисления диметилсульфона определено также на КРС-спектрах (рис.5) в области «отпечатков пальцев» (1600-100 см⁻¹).

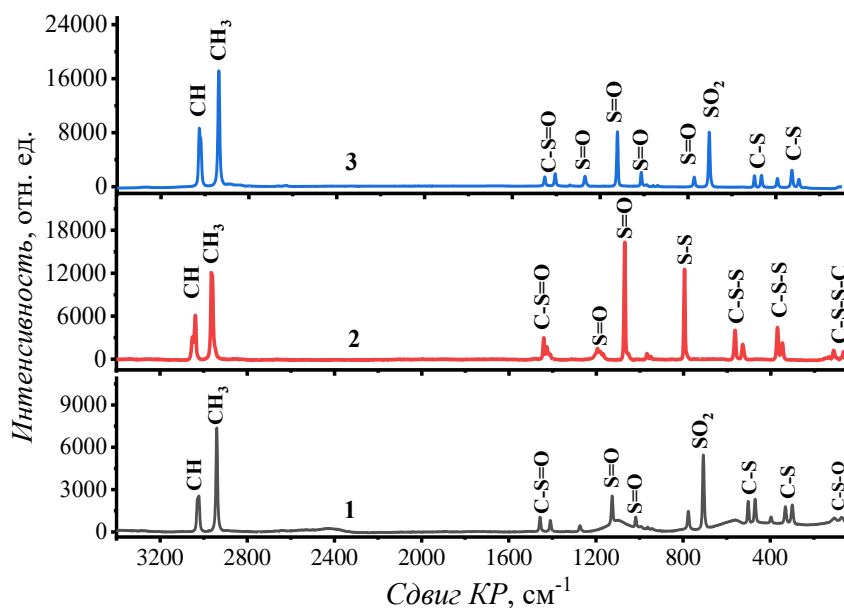


Рис. 5. КРС-спектры ДМСО₂ (1) и конечных продуктов его электроокисления: диметилдисульфона (2) и метансульфонокислоты (3).

Наличие метансульфо кислоты в растворе анолита (0.1 М ДМСО₂) в кислой среде после электролиза при плотности тока 0.01 А/см² было обнаружено методом хромато-масс-спектрометрии. Пробоподготовку исследуемого образца проводили в соответствии с методикой [3], в виде летучего эфирного соединения - этилового эфира метансульфо кислоты (рис. 6).

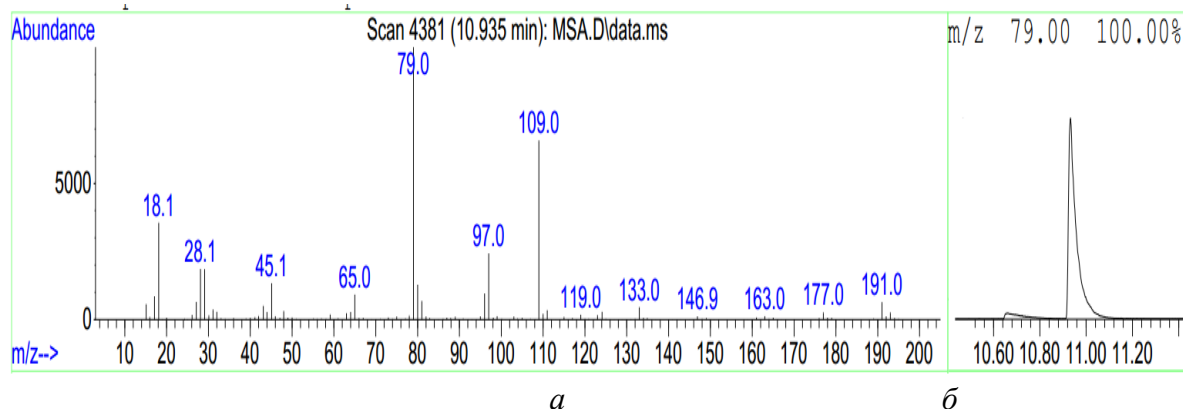


Рис. 6. Масс-спектр (а) и ионная хроматограмма (б) этилового эфира метансульфо кислоты (10.93 мин).

Обнаружение этилового эфира метансульфо кислоты, установлено путем сравнения экспериментальных масс-спектров с данными библиотеки масс-спектров NIST-08 по 10 характеристическим линиям, интенсивность которых нормирована на 1000:

79 999 | 109 711 | 29 248 | 97 230 | 45 74 |
80 144 | 65 106 | 27 83 | 15 75 | 28 69 |

Результаты препаративного электросинтеза метансульфо кислоты при различных концентрациях водных растворов диметилсульфона и плотностях анодного тока (j_a) 0.01 – 0.03 А/см² представлены в таблицах 3 и 4. Концентрацию МСК в анолите определяли методом кислотно-основного титрования с учетом концентрации фонового электролита, содержание ДМСО₂ - гравиметрическим методом. Погрешность расчетов выхода МСК по току составляет ± 5-6 %.

Таблица 3.

Результаты препаративного электроокисления диметилсульфона до метансульфо кислоты в 0.1 М Н₂SO₄

№	Исходная концентрация ДМСО ₂ , моль/л	Выход продуктов по веществу, % масс.					
		$j_a = 0.01 \text{ A/cm}^2$		$j_a = 0.02 \text{ A/cm}^2$		$j_a = 0.03 \text{ A/cm}^2$	
		МСК	ДМСО ₂	МСК	ДМСО ₂	МСК	ДМСО ₂
1.	0.1	96	-	98	-	98	-
2.	0.2	74	23	68	30	61	36
3.	0.4	46	50	42	55	36	60
4.	0.8	42	54	38	59	22	75

[3]. Ramakrishna, K. [et al.]. Development and validation of GC-MS method for the determination of methyl methanesulfonate and ethyl methanesulfonate in imatinib mesylate // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2008. – Vol. 46(4). – P.780–783

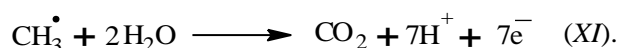
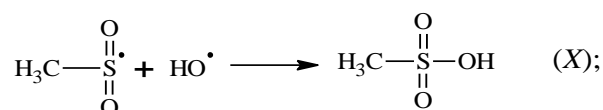
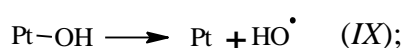
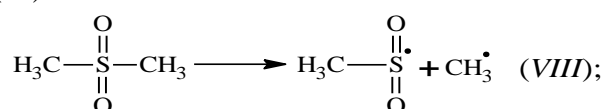
Таблица 4.

Результаты препаративного электролиза водных растворов диметилсульфона в 0.1 М NaOH

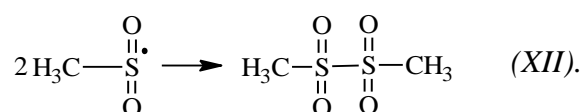
Исходное количество ДМСО ₂ , М	Выход по веществу, % масс.	
	$j_a = 0.01 \text{ A/cm}^2$	$j_a = 0.02 \text{ A/cm}^2$
0.1	80	84
0.2	78	82
0.4	78	82
0.8	74	80

На основании полученных экспериментальных данных, ниже предложен механизм электроокисления диметилсульфона:

1) При концентрации $C_{\text{ДМСО}_2} \leq 0.1 \text{ М}$ и плотности тока $0.01-0.03 \text{ A/cm}^2$ электроокисление диметилсульфона протекает в основном, за счёт разрыва С-S связи, с образованием и последующей рекомбинацией метилсульфогрупп $\text{CH}_3-\text{S}^\bullet(\text{O})_2$ с HO^\bullet -радикалами с преимущественным образованием метансульфокислоты (VIII-X). В области высоких анодных потенциалов, образующиеся метильные (CH_3^\bullet -) радикалы подвергаются окислению по реакции (XI).

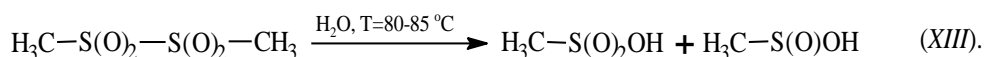


2) При концентрациях более $C_{\text{ДМСО}_2} \geq 0.2 \text{ М}$ и плотности тока $0.01-0.03 \text{ A/cm}^2$ анодное окисление ДМСО₂ в кислой среде приводит уже к образованию двух продуктов – метансульфокислоты и диметилдисульфона. Предложено, что образование диметилдисульфона происходит за счёт димеризации метилсульфогрупп $\text{CH}_3-\text{S}^\bullet(\text{O})_2$ (XII).



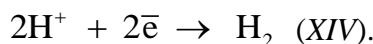
3) В щелочной среде основным продуктом электроокисления диметилсульфона при плотности тока $0.01-0.02 \text{ A/cm}^2$ вне зависимости от концентраций является в диметилдисульфоне (XII).

Диметилдисульфоне ($\text{CH}_3-\text{S}(\text{O})_2-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}_3$) – это кристаллическое вещество растворимое в воде, при нагревании до $80 - 85^\circ \text{C}$ распадается на метансульфокислоту и метансульфиновую кислоты. Метансульфиновая кислота – на воздухе неустойчива и легко окисляется до метансульфокислоты (XIII).



Таким образом, путем электролиза водных растворов диметилсульфона, различных концентраций были синтезированы диметилдисульфид и метансульфонокислота с хорошими количественными выходами.

Катодное восстановление диметилсульфона в кислой среде в кислой среде исследовалось методом вольтамперометрии. Подъем катодного тока при потенциале более 0.1 В на вольтамперограммах Pt электрода (рис. 7), полученных в стационарных условиях в 1.0 М растворе H_2SO_4 с добавкой концентраций $DMCO_2$, соответствует реакции образования и выделения водорода (XIV).



В области катодных потенциалов -0.2 ÷ -0.6 В, по линейным участкам кривых 1-6 (рис. 7) были определены коэффициенты в уравнении Тафеля (табл. 5).

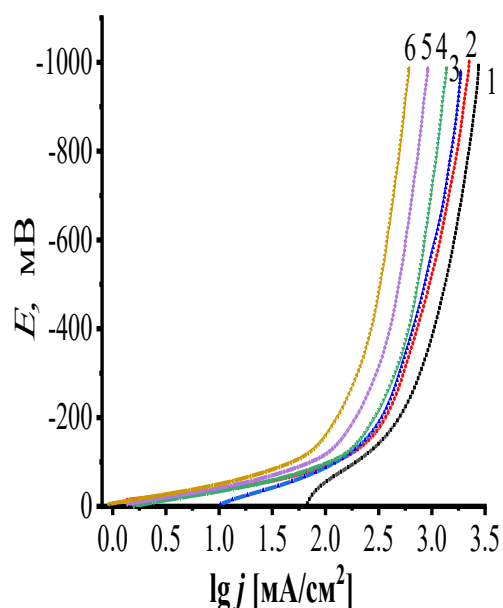


Рис. 7. Стационарные вольтамперограммы Pt электрода в 1.0 М растворе H_2SO_4 (1) и с добавкой $DMCO_2$, моль/л: 0.001(2); 0.01 (3); 0.05(4) и 0.1 (5).

Таблица 5.

Значения коэффициентов уравнении Тафеля, определенные для реакции электровосстановления водорода в области катодных потенциалов -0.2 ÷ -0.6 В в 1.0 М растворе H_2SO_4 и в присутствии $DMCO_2$.

$C(DMCO_2)$, М	a	b	R^2	j_0 , мА/см ²	α
0	0.68 ± 0.02	0.71 ± 0.01	0.99	0.11	0.04
0.001	0.68 ± 0.02	0.66 ± 0.01	0.99	0.09	0.04
0.01	0.68 ± 0.02	0.57 ± 0.01	0.99	0.06	0.03
0.05	0.68 ± 0.02	0.43 ± 0.03	0.97	0.03	0.03
0.1	0.68 ± 0.02	0.41 ± 0.03	0.97	0.02	0.02

Концентрация $DMCO_2$ не оказывает влияния на изменение потенциала Pt электрода, тогда как уменьшение j_0 характеризует падение скорости реакции выделения водорода (табл. 5). Судя по всему, значения изменение коэффициента α может быть связано с катодным восстановлением $DMCO_2$ на поверхности Pt электрода.

Для установления состава продуктов электровосстановления $DMCO_2$ проведен препаративный электролиз при плотности катодного тока 0.1 А/см². По окончании электролиза (после 16 часов) на поверхности Pt катода выделено покрытие в виде черной пленки, подверженной окислению на воздухе.

Методом ЯМР – спектроскопии (рис. 8) обнаружено присутствие электронодонорных S-S групп.

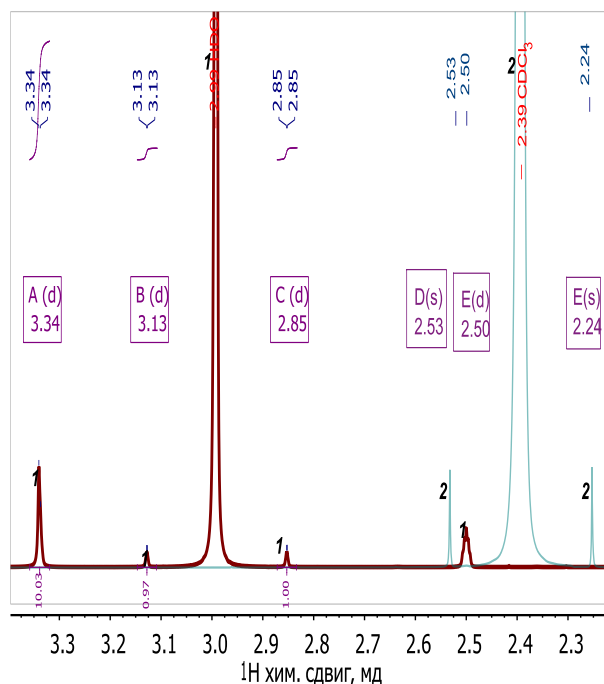


Рис. 8. ^1H -ЯМР спектры DMCO_2 (1) и продукта его электровосстановления (2), в присутствии растворителя $\text{CDCl}_3 = 1:1$ объем., $T=22.8^\circ\text{C}$

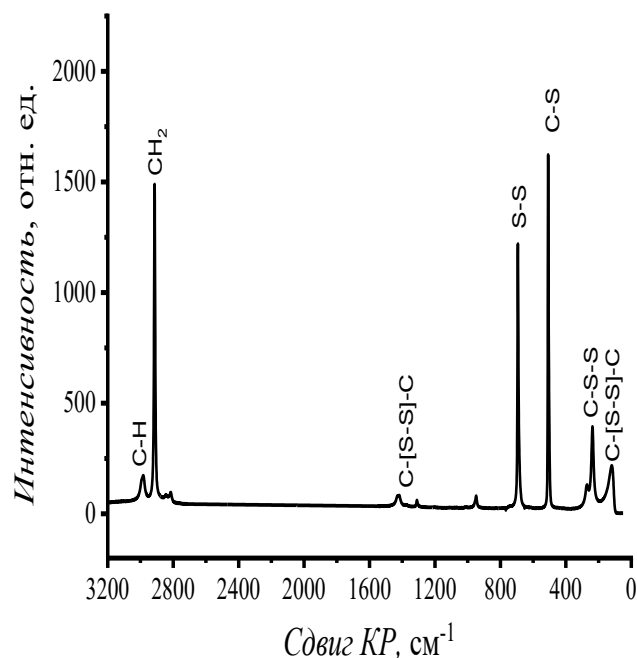
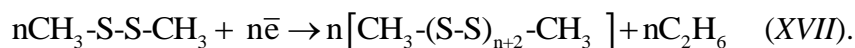
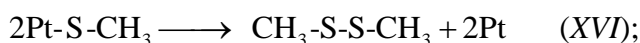
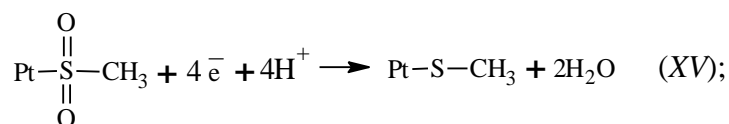


Рис. 9. КРС-спектры продукта выделенного на поверхности платинового катода после электролиза DMCO_2 в $1.0\text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Характеристические полосы деформационных колебаний для S-S связей, также проявляются и на КРС спектрах (рис. 9) в областях 693 и 119 cm^{-1} .

На основании данных анализа было установлено, что электровосстановление диметилсульфона в кислой среде приводит к образованию диметилполисульфида по следующей схеме реакций (XV- XVII):



На основе полученных экспериментальных данных предложена схема (рис. 10) электрокаталитического поведения диметилсульфона на гладком Pt электроде в кислой и щелочной средах.

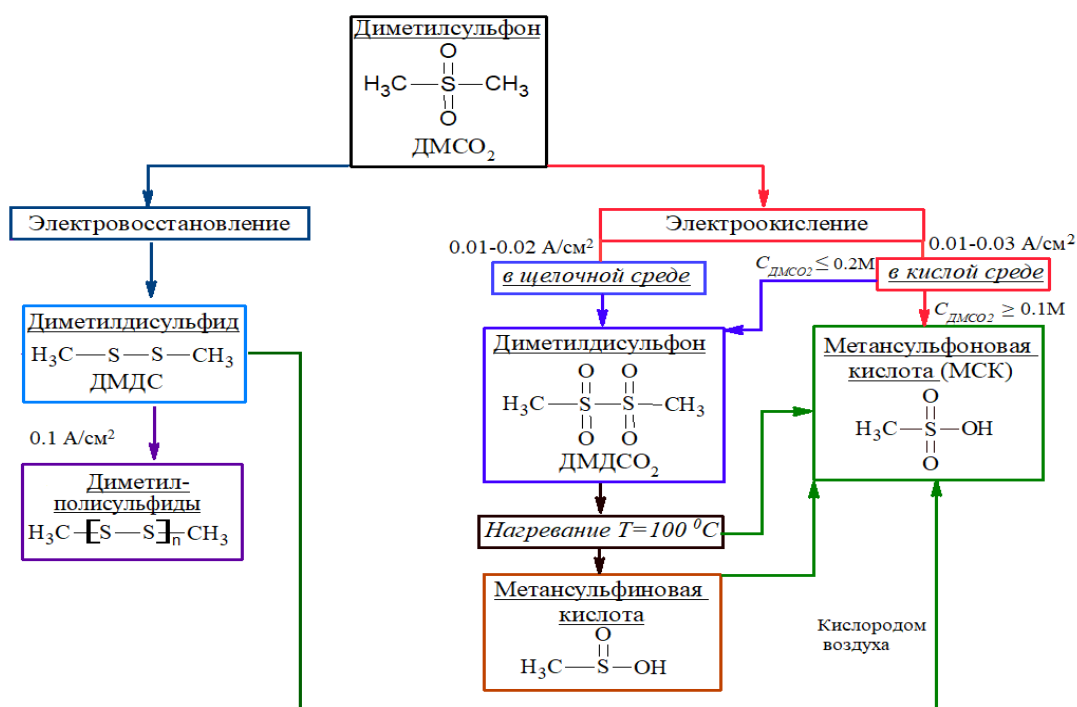


Рис.10. Схема электрокаталитического поведение диметилсульфона на Pt электроде

В пятой главе обсуждены результаты исследований электрокаталитического поведения платинового электрода в 1.0 и 10.0 М растворах метансульфонокислоты, приведены результаты исследований модифицирования и анодного окисления целлюлозы в концентрированных растворах метансульфонокислоты.

Электродные процессы с участием метансульфонат-аниона. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) Pt электрода на рис. 11 демонстрируют, что электродные процессы протекающие в интервале потенциалов 0.03÷0.4 и 0.6÷1.8 В в растворе 1.0 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ аналогичны процессам, протекающим в 0.5 М H_2SO_4 и связаны с адсорбцией / десорбцией водород- и кислородсодержащих частиц.

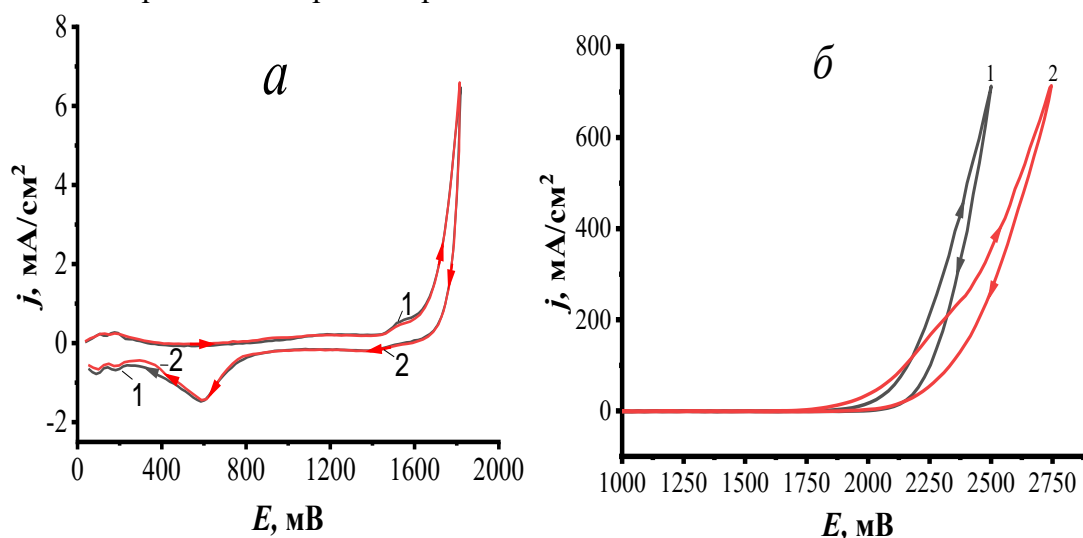


Рис.11. ЦВА Pt электрода в пределах потенциалов 0÷1.8 В (а) и 1.0÷2.8 В (б) в растворах: 0.5М H_2SO_4 (1) и 1.0 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (2). Скорость развертки потенциала $V=0.1$ В/с.

Сделано предположение, что электрохимические процессы в 1.0 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в при потенциале $E \geq 2.5$ В (рис.11.б) могут быть обусловлены окислением метансульфонат

аниона, тогда как в интервале потенциалов 0.9÷1.8 В связаны как с окислением молекул воды (XVIII), так и образованием кислородсодержащих частиц (XIX-XXI):



В приложении диссертации приведены сведения о том, что электрокаталитические процессы на платиновом электроде в 1.0 М CH_3SO_3H в присутствии этанола, схожи с электродными процессами, реализуемые в растворах серной кислоты.

Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты. На ЦВА кривых (рис. 12), полученных со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с, в 10.0 М CH_3SO_3H в сравнении с ЦВА Pt электрода в 5.0 М H_2SO_4 наблюдаются широкая волна окисления с двумя участками в интервале потенциалов 2.0-2.5 В и 2.9-3.7 В, причем второй участок имеет форму плато. Предложено, что первая волна окисления при потенциалах 2.0-2.5 В, может быть обусловлена разрядом молекул воды с образованием кислородсодержащих реакционноспособных OH - и O -частиц (XVIII - XXI) на поверхности Pt, тогда как вторая волна при потенциалах более 2.5 В, может быть связана непосредственно с окислением метансульфонат-анионов.

Для проверки приведённых выше предположений, в диафрагменном электролизере с использованием перфторированной катионитовой мембраны (МФ-4СК) был проведён препаративный электролиз при контролируемых потенциалах 2.2 и 3.0 В и пропущенном количестве электричества 2520 Кл. Эксперимент показал, что по окончании электролиза, проведенного при потенциале 3.0 В раствор анолита становится вязким, пенистым и слегка желтеет. При охлаждении до $-14^{\circ}C$ анолит кристаллизуется.

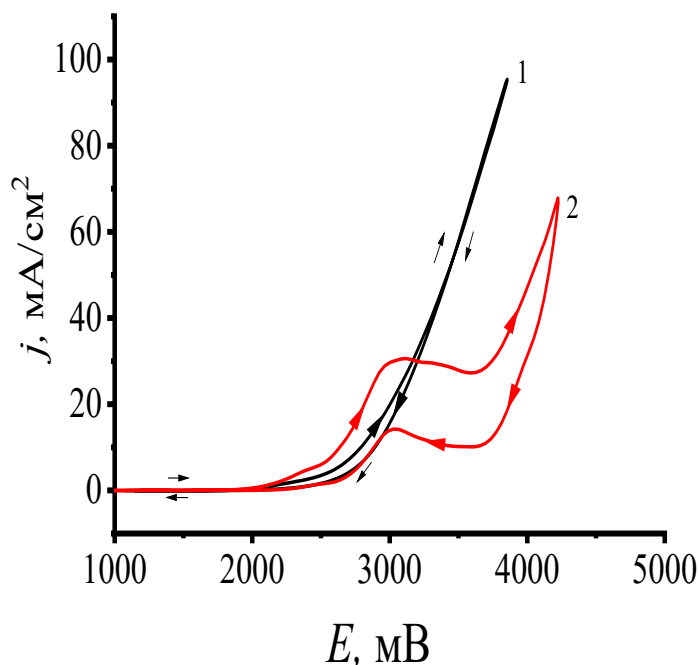


Рис.12. ЦВА Pt электрода в растворах, содержащих 5.0 М H_2SO_4 (1) и 10.0 М CH_3SO_3H (2). Скорость развертки потенциала, 0.1 В/с.

Полученный конечный продукт также идентифицировали методом ЯМР-спектроскопии (рис. 13). При сравнении 1H -ЯМР-спектров МСК до и после электролиза наблюдаются различия в химических сдвигах в молекулярных фрагментах для CH_3 - и OH -групп. Их разность в сильном поле для CH_3 - группы составляет 0.12 м.д., тогда как для 1H -ЯМР - спектров характерных для OH -групп в слабом поле составляет 1.02-1.05 м.д., что также позволяет выявить об изменение структуры конечного продукта. Важно отметить, что наличие возле протонов, таких электроноакцепторных группировок, как $O-O$ -группы приводит к разэкранированию самих протонов и оттягиванию их сигналов в более слабое поле (δ).

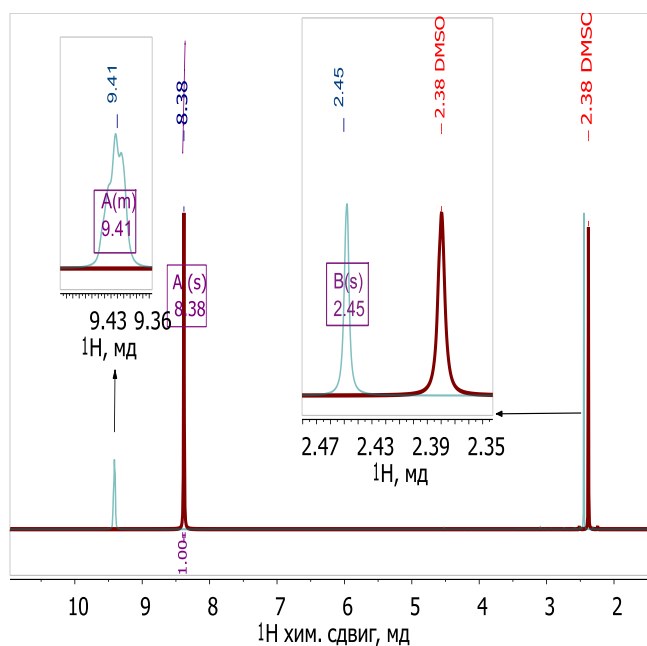


Рис.13. ^1H -ЯМР спектры исходной МСК (1) и продукта её электроокисления при потенциале 3.0 В (2), в присутствии ДМСО- d_6 -растворителя.

Определение количества пероксидного соединения, выделенного после электролиза из раствора анолита проводили йодометрическим методом, по оценке активного кислорода. Результаты количественного определения продукта электроокисления МСК при $E \leq 2.2\text{В}$ (о.в.э.) представлены в табл. 5. Погрешность расчетов выхода продукта по току составляет $\pm 2-3\%$.

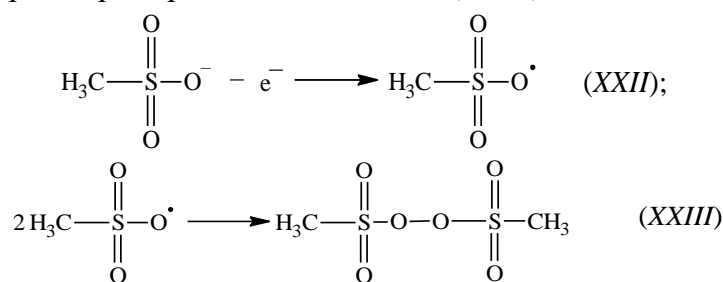
Таблица 5.

Результаты preparative электролиза 10.0 М раствора $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Е, В	Q, Кл	Выход по току по содержанию активного кислорода, %
2.2	2520	14.0
3.0	2520	47.0

В результате проведенных вольтамперометрических измерений и методов молекулярной (ЯМР, ИК и КРС) спектроскопии определено, что основным анодным продуктом электролиза при $E \geq 2.9\text{В}$ является сложное сераорганическое пероксидное соединение — бис(метансульфонил)пероксид (диметилдисульфопероксид, или диметансульфонилпероксид, или пероксида димезилата) с общей формулой $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OOS}(\text{O})_2\text{CH}_3$.

Предложено, что окисление метансульфонат-аниона на поверхности Pt электрода приводит к образованию мезильных радикалов (XXII), с их последующей димеризацией и десорбцией в объем раствора пероксида димезилата (XXIII).



Таким образом, имеющиеся результаты указывают на возможность синтеза электрохимическим способом устойчивого пероксидного соединения из концентрированных растворов метансульфонокислоты - диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата), который может найти применение в различных отраслях промышленности.

Модифицирование целлюлозы в растворах метансульфонокислоты. В процессе химического растворения было выявлено, что целлюлоза в концентрированных растворах

МСК подвергается кислотному гидролизу с образованием водорастворимого (целлобиоза) и нерастворимых полисахаридов.

Из представленных электрофореграмм (рис.14.а), полученных в 10.0 М растворе *МСК* в присутствии 10 г/л целлюлозы видно, что уже на 6-ой минуте наблюдается четкий пик, связанный с наличием водорастворимого углевода, образующегося в результате гидролиза. Однако, данный пик по времени его регистрации не совпадает с выходами таких углеводов, как фруктоза, глюкоза или сахароза. Предполагается то, что пик на 6-ой минуте может быть связан с целлобиозой — дисахарида, являющийся основной структурной единицей молекулы целлюлозы, состоящей из двух остатков глюкозы, соединённых β-гликозидной связью (или 4-(β-гликозида)-глюкоза) и содержащий в открытой цепи альдегидную группу.

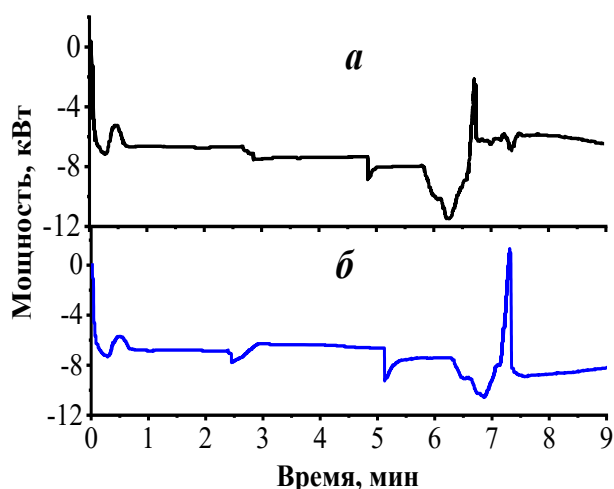


Рис.14. Электрофореграмма раствора целлобиозы (а) и глюкозы (б) полученных после гидролиза целлюлозы в 10,0 М растворе *МСК*.

Методом капиллярного электрофореза (рис.14.б) было также установлено, что целлобиоза при нагревании до $T = 110-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии *МСК* распадается до глюкозы. Время выхода глюкозы в сравнении с целлобиозой на электрофореграмме наблюдается уже после 7 минуты. Время выхода пика зависит от электрофоретической подвижности частиц и электроосмотического потока в капилляре. Для увеличения подвижности исследуемых веществ в образце пробу разбавляли в 500 раз.

Выходы продуктов гидролиза целлюлозы, выделенные после её обработки в 10.0 М и 15.0 растворах *МСК*, приведены в таблице 6. Погрешность расчетов выхода *МСК* по току составляет $\pm 2-3\%$.

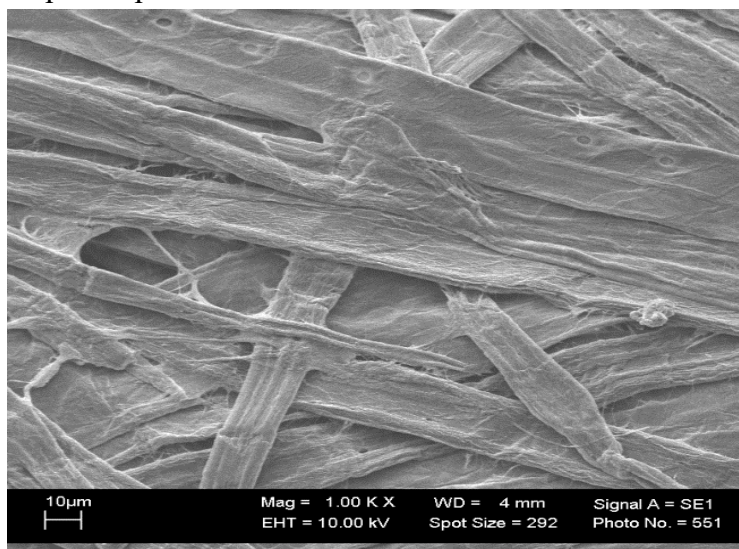
Таблица 6.

Выход продуктов гидролиза целлюлозы

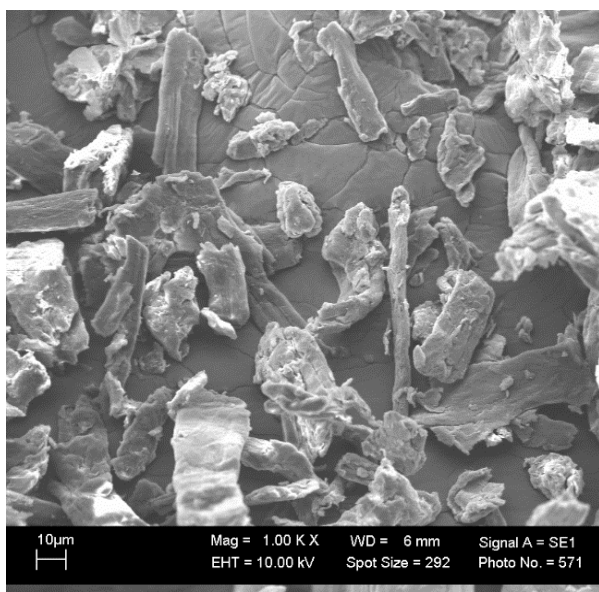
№	m ($[C_6H_{10}O_5]_n$), г	Выходы продуктов целлюлозы, выделенные из растворов, % масс.			
		10.0 М раствор <i>МСК</i>		15.0 М раствор <i>МСК</i>	
		жидкая фаза	твёрдая фаза	жидкая фаза	твёрдая фаза
1.	1.0	7.5	92.5	59.2	40.8
2.	10.0	8.8	91.2	57.6	42.4
3.	20.0	9.1	90.9	55.4	44.6
4.	40.0	10.7	89.3	53.2	46.8
5.	100.0	12.2	87.8	50.3	49.7

Из данных таблицы 6 видно, что степень кислотного гидролиза целлюлозы выше в присутствии 15.0 М растворе *МСК*. В то же время также установлено, что гидролиз целлюлозы в 15.0 М растворе *МСК* протекает не полностью, так как выделенная из раствора нерастворимая часть целлюлозы составляет более 40 % масс.

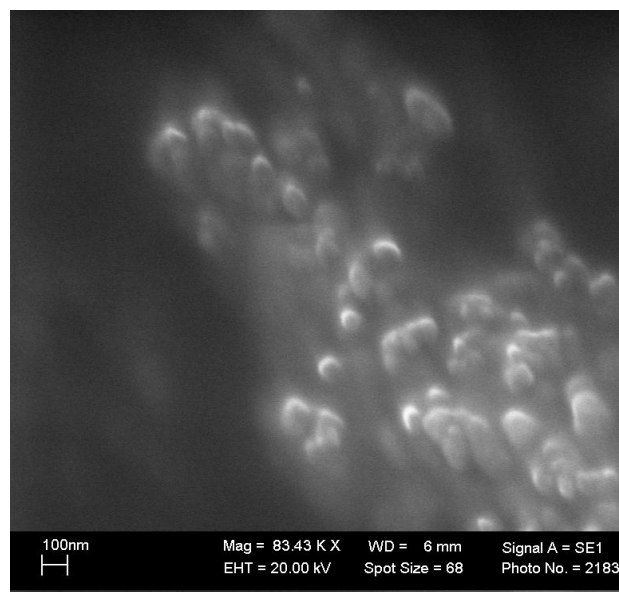
Путем электролиза растворов, содержащих 1-100 г/л целлюлозы, растворенной в 10.0 М и 15.0 М растворах МСК, в анодном отделении диафрагменного электролизера на платиновом электроде при плотностях анодного тока 0.005-0.01 А/см² с последующим стадиями нейтрализации, фильтрации, высушивания и измельчения осадка из раствора анолита были очищены и выделены - микрокристаллическая (МКЦ) и нанокристаллическая целлюлоза. Изображения сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) на рис.15, иллюстрируют изменение морфологии структуры волокон целлюлозы до и после обработки в концентрированных растворах МСК.



a



б



в

Рис. 15. Изображения СЭМ исходной целлюлозы (*a*) и продуктов после её кислотного гидролиза: микрокристаллическая (*б*) и наноцеллюлоза (*в*).

Таким образом, было установлено, что процесс растворения целлюлозы в 10.0 и 15.0 М растворе метансульфокислоты сопровождается неполным гидролизом, основными продуктами которого являются целлобиоза, микрокристаллическая и нанокристаллическая целлюлоза (рис. 16).

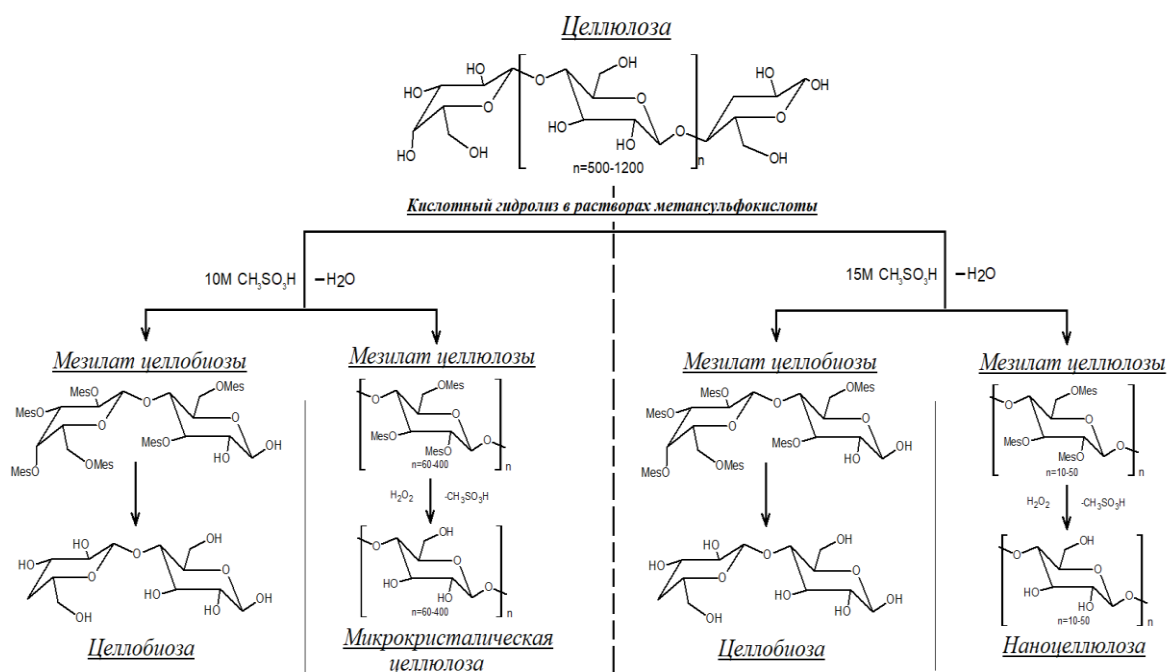


Рис.16. Гидролиз целлюлозы в растворах МСК

Электрохимическое модифицирование целлюлозы в растворах метансульфокислоты.

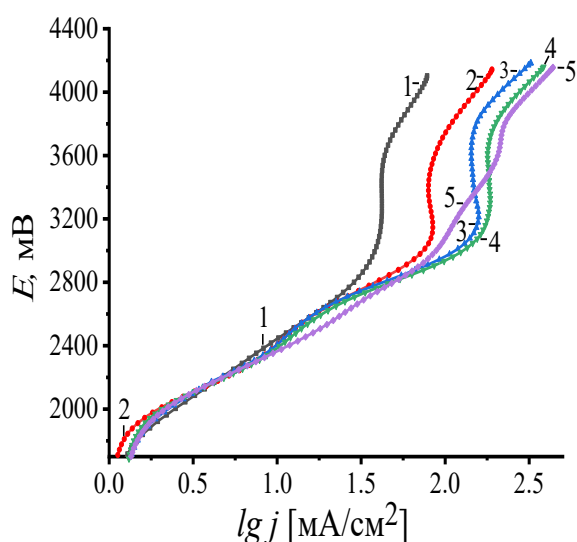


Рис. 17. Вольтамперограммы Pt электрода в 10.0 М р-оре CH₃SO₃H и в присутствии целлюлозы, М: 6.2x10⁻⁶ (2); 6.2x10⁻⁵ (3); 1.2x10⁻⁴ (4); 2.5 x10⁻³ (5).

На анодных вольтамперограммах Pt электрода в 10.0 М МСК в присутствии целлюлозы (рис. 17) в области потенциалов 2.8÷4.2 В наблюдаются последовательное увеличение токов окисления. В области потенциалов 3.8÷4.0 В (рис. 17) определены значения коэффициентов уравнения Тафеля (табл.7).

Обнаружено, что с ростом концентрации целлюлозы коэффициент a в уравнении Тафеля изменяется, что может быть обусловлено процессом гидролиза целлюлозы, усиливающегося в кислой среде при наложении потенциала. Увеличение значения j_0 и параметра $b \geq 1$ указывают о том, что анодный процесс может быть сопряжен со стадией химического окисления.

При контролируемой плотности тока 0.1 А/см², значение которой определено по вольтамперограмме (рис. 17), в течение 6 часов проводили препаративный электролиз на Pt электроде в 10.0 М растворах CH₃SO₃H, в присутствии целлюлозы (C₆H₁₀O₅)_n. Раствор после электролиза при плотности тока 0.1 А/см² становится более вязким, а также происходит изменение цвета от светло-желтого до белого. Выход продукта электроокисления целлюлозы составил 85 % от теоретического.

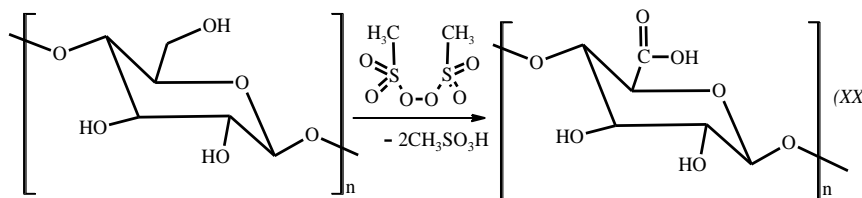
Таблица 7.

Значения коэффициентов уравнения Тафеля, определенные в области анодных потенциалов $3.8 \div 4.0$ В в 10.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ и в присутствии целлюлозы.

№	C ($[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$), М	a	b	R^2	j_0 , mA/cm^2	β
1.	0	0.75 ± 0.06	1.76 ± 0.05	0.99	0.38	0.41
2.	6.2×10^{-6}	1.03 ± 0.03	1.39 ± 0.02	0.99	0.18	0.33
3.	6.2×10^{-5}	1.12 ± 0.02	1.38 ± 0.05	0.99	0.15	0.33
4.	1.2×10^{-4}	1.13 ± 0.02	1.36 ± 0.04	0.99	0.14	0.32
5.	2.5×10^{-3}	1.14 ± 0.03	1.24 ± 0.03	0.99	0.12	0.29

Анализ конечного продукта, выделенного из раствора анолита методом ИК-Фурье спектроскопии, показал наличия карбоксильной ($-\text{COOH}$) группы с характерной полосой поглощения в области 1645 cm^{-1} .

Поскольку, при потенциалах более 2.9 В происходит окисление молекулы $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, то предполагается, что лимитирующей стадией анодного окисления целлюлозы является процесс, образование пероксидных $\text{O}-\text{O}$ групп, последние непосредственно участвуют в окислении $-\text{CH}_2\text{OH}$ группы молекулы целлюлозы по схеме (XX):



Таким образом, установлено, что целлюлоза в концентрированном растворе метансульфоукислоты на платиновом электроде подвергается окислению с образованием монокарбаксилата целлюлозы.

Выводы

На основании проведенного исследования разработаны и предложены методы электрохимического синтеза диметилдисульфона, метансульфоукислоты, диметилполисульфида и диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата). Обнаружено, что водные растворы диметилсульфона подвергаются:

- электроокислению, при плотности анодного тока $0.01 \text{ A}/\text{cm}^2$;
- электровосстановлению, при плотности катодного тока $0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$.

Установлено, что в разбавленных растворах метансульфоукислоты в области $0 \div 1.8$ В протекают процессы, аналогичные электродным процессам растворах серной кислоты. Полученные результаты подтверждают возможности использования метансульфоукислоты для различных гальванических процессов. Анодное окисление концентрированных растворов метансульфоукислоты связано с образованием устойчивого пероксидного соединения - диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата). Обнаружено, что процесс анодного окисления целлюлозы в концентрированных растворах метансульфоукислоты может быть сопряжен со стадией химического окисления, причиной которого может служить образование пероксида димезилата.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с исследованием свойств электролитов на основе метансульфоукислоты и её фторпроизводных солей с целью их практического применения в проточных и твердотельных металл-ионных батареях,

топливных элементах и др.

По основным итогам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Молекулы диметилсульфона на поверхности платинового электрода в кислом водном растворе в области потенциалов 0.03–0.4 и 1.2 – 0.4 В относительно обратимого водородного электрода сравнения вытесняют соответственно водород и кислородсодержащие частицы за счет образования более прочных адсорбционных связей.
2. С ростом концентрации диметилсульфона снижается скорость реакции анодного выделения кислорода и катодного выделения водорода на платиновом электроде, как в кислой и щелочной среде.
3. Установлено, что электроокисление диметилсульфона на платиновом электроде в кислой и щелочной средах при потенциалах более 1.8 В сопряжено с образованием метильных ($\text{CH}_3\cdot$) и метилсульфоновых ($\text{CH}_3\text{S}\cdot(\text{O})_2$) радикалов, последние легко димеризуются с образованием устойчивых молекул и десорбируются в объем раствора.
4. Катодное восстановление диметилсульфона на поверхности платинового электрода в кислой среде при потенциалах более -0.4 В приводит к образованию диметилполисульфидов.
5. Методами вольтамперометрии и молекулярной спектроскопии обнаружено, что метансульфокислота проявляет электрохимическую устойчивость к анодному окислению вплоть до потенциалов $E \geq 2.5$ В, а при потенциалах более 2.9 В происходит образование пероксида димезилата путем димеризации метильных ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{O}\cdot$) радикалов.
6. Неполный кислотный гидролиз целлюлозы в 10.0 – 15.0 М растворах метансульфокислоты приводит к образованию: целлобиозы, микро- и нанокристаллическая целлюлоза.
7. Продуктом анодного модифицирования целлюлозы в концентрированных растворах метансульфокислоты при потенциале более 3.0 В является монокарбоксилата целлюлозы.

Содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. **Ахмедов М.А.** Электрокаталитическое окисление этанола на платиновом электроде в растворе метансульфокислоты / **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров** // Электрохимия. – 2022. – Т. 58. – № 6. – С.273-281. (WOS/Scopus, BAK IF = 0.885; Q4).
2. **Ахмедов М.А.** Модифицирование целлюлозы в растворах метансульфокислоты / **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров** // Известия Академии наук. Серия химическая – 2021. – Т. 70, № 2. – С.412-419. (WOS/Scopus, BAK IF = 1.187; Q4).
3. **Ахмедов М.А.** Сравнительная оценка адсорбции диметилсульфоксида и диметилсульфона на гладком платиновом электроде в кислой среде / **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, К.О. Ибрагимова** // Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – № 4. – С. 416-426. (WOS/Scopus, BAK IF = 0.885; Q4).
4. **Ахмедов М.А.** Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты на платиновом электроде // **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров** // Электрохимия. – 2019. – Т. 55. – № 6. – С.757-768. (WOS/Scopus, BAK IF = 0.885; Q4).

5. **Ахмедов М.А.** Электрохимическое окисление диметилсульфона в щелочной среде / **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, М.Ю. Капарова** // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61. – № 8. – С. 32-39. (WOS/Scopus, ВАК $IF = 0.508$; Q3).
6. **Ахмедов М.А.** Электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона / **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, М.Ю. Капарова, Х.С. Хибиев** // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология – 2016. – Т. 59. – Вып. 12. – С. 100 – 106. (WOS/Scopus, ВАК $IF = 0.508$; Q3)
7. **Ахмедов М.А.** Получение мезилатов целлюлозы электрохимическим методом / **Ш.Ш. Хидиров, Х.С. Хибиев, М.А. Ахмедов** // Химико-фармацевтический журнал. – 2016. – Т.50. – № 12. – С.46-48. (WOS/Scopus $IF = 0.708$; Q4).
8. **Ахмедов М.А.** Определение состава и свойств метансульфокислоты методом вольтамперометрии / **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров** // Журнал структурной химии. – 2014. – Том 55. – №6. – С.1259-1262. (WOS/Scopus, ВАК $IF = 0.486$; Q4).

Другие научные статьи

9. **Ахмедов М.А.** Электрохимическое восстановление диметилсульфона на платине в кислой среде / **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, А.Д. Ахмедова** // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2019. – Т.34, №3. - С. 109-118. (РИНЦ, $IF = 0.036$)
10. **Ахмедов М.А.** Электрохимическое модифицирование целлюлозы / **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, Х.С. Хибиев, Ш.В. Ахмедов** // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2015. – Т.30, №6 – С.191-197. (РИНЦ, $IF = 0.036$).

Тезисы докладов

11. **Ахмедов М.А.** Определение состава и свойств метансульфокислоты методом вольтамперометрии / **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров** // Тезисы докладов 2-ой Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (МИССФМ-2013). – Новосибирск, 2013. – С.323-324.
12. **Ахмедов М.А.** Электрохимическое модифицирование целлюлозы в растворе метансульфокислоты / **М.А. Ахмедов, М.Ю. Капарова, Ш.Ш. Хидиров, Х.С. Хибиев** // Материалы регионально-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки и образования». – Махачкала, 2016. – С.87-90
13. **Ахмедов М.А.** Анализ продуктов электросинтеза метансульфокислоты методом КР-спектроскопии / **М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров** // Материалы международного XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург, 2016. – С.133.
14. **Ахмедов М.А.** Влияние добавки метансульфокислоты на свинцово-кислотный аккумулятор / **М.А. Ахмедов, К.Н. Ашурбекова, Ш.Ш. Хидиров** // Материалы международного XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург, 2016. – С. 354.
15. **Akhmedov M.A.** Electrochemical modification of cellulose on smooth platinum in concentrated solutions of methane sulfonic acid / **M.A. Akhmedov, Sh.Sh. Khidirov** // Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference (MCR-X). –Svetlogorsk, 2016. – pp.118-119.
16. **Ахмедов М.А.** Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты на платиновом электроде / **М.А. Ахмедов, Хидиров Ш.Ш.** // Тезисы докладов 14-го Международного совещания с международным участием «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела». – Черногоровка, 2018. – С. 140.

17. **Ахмедов М.А.** Влияние состава растворов метансульфоната и трифtromетансульфоната на их транспортные свойства / **М.А. Ахмедов**, Ш.Ш. Хидиров, К.Ш. Рабаданов, С.И. Сулейманов, М.М. Гафуров, Н.С. Шабанов // Тезисы докладов 14-го Международного совещания с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». – Черногоровка, 2018. – С.143.
18. **Ахмедов М.А.** Электрохимическое окисление целлюлозы в концентрированном растворе метансульфонокислоты / **М.А. Ахмедов**, Хидиров Ш.Ш., Шамсулгудаев А.И., Хибиев Х.С. // Тезисы докладов XIX Всероссийского совещания с международным участием «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2018 / Под. ред. Кривенко А.Г., Курмаз В.А.; Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск, 2018. – С.29.
19. **Ахмедов М.А.** Адсорбция диметилсульфона на гладкой платине в кислой среде / **М.А. Ахмедов**, Ш.Ш. Хидиров // Тезисы докладов XIX Всероссийского совещания с международным участием «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2018 / Под. ред. Кривенко А.Г., Курмаз В.А.; Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск, 2018. – С.54.
20. **Ахмедов М.А.** Электросинтез метансульфонокислоты из диметилсульфона / **М.А. Ахмедов**, К.О. Ибрагимова, Ш.Ш. Хидиров // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование». – Махачкала, 2018. – С. 30.
21. **Ахмедов М.А.** Использование электрохимического метода в синтезе микрокристаллической целлюлозы / **М.А. Ахмедов**, Ш.Ш. Хидиров М.Х. Рабаданов, А.И. Шамсулгудаев // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование». – Махачкала, 2018 г. – С.171.
22. **Ахмедов М.А.** Модифицирование микрокристаллической целлюлозы в растворах сераорганических соединений / Г.Г. Исаева, **М.А. Ахмедов**, Ш.Ш. Хидиров // Материалы международного XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т.2.– Санкт-Петербург, 2019. – С.215.
23. **Ахмедов М.А.** Электродные процессы в растворах метансульфонокислоты/ **М.А. Ахмедов**, Ш.Ш. Хидиров // Материалы международного XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т.3. – Санкт-Петербург, 2019. –С.394.
24. **Ахмедов М.А.** Разработка нового способа получения наноцеллюлозы из растительного сырья / **М.А. Ахмедов**, Г.Г. Исаева, А.И. Шамсулгудаев, Ш.Ш. Хидиров, Х.С. Хибиев // Материалы международного XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т.4. – Санкт-Петербург, 2019. –С.92.
25. **Akhmedov M.A.** Study of the properties of biomedical materials based on cellulose mesylates / **M.A. Akhmedov**, Sh.Sh. Khidirov, S.R. Alimova, A.D. Akhmedova // in Proceedings of the 6th International Electronic Conference on Medicinal Chemistry, MDPI – Basel, 2020– P. 7948

Патенты

26. **Ахмедов М.А.** Патент РФ № 2496772 С1 МПК С07С 309/04. Способ получения метансульфонокислоты / Ш.Ш. Хидиров, **М.А. Ахмедов**, Х.С. Хибиев, Омарова К.О. - № 2012133603/04, заяв. 06.08.2012 г., опубл. 27.10.2013 г.// Изобретения. Патент. – 2013. - Бюл. № 30. – 5 с.
27. **Ахмедов М.А.** Патент РФ № 2554880 С1 МПК С07С 309/04. С25В 3/00 Способ

- получения метансульфокислоты / Ш.Ш. Хидиров, **М.А. Ахмедов**, М.Х. Рабаданов - № 2014132027/04, заяв. 01.08.2014 г. опубл. 27.06.2015 г. // Изобретения. Патент. – 2015. - Бюл. 18 – 6 с.
28. **Ахмедов М.А.** Патент РФ № 2620797С1 МПК С08В 15/00, С08В 1/00, D21С 9/00. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. / **М.А. Ахмедов**, Ш.Ш. Хидиров, М.Х. Рабаданов, М.Ю. Капарова - № 2016117432, заяв. 04.05.2016 г. опубл. 29.05.2017 г. // Изобретения. Патент. – 2017. - Бюл. 16 – 10 с.
29. **Ахмедов М.А.** Патент РФ № 2 641 696 С1 МПК С10G 29/00, С10G 25/05, С10G 27/12. Способ очистки нефтепродуктов и сорбенты для его осуществления. / **М.А. Ахмедов**, Ш.Ш. Хидиров - № 2016150013, заяв. 19.12.2016 г. опубл. 22.01.2018 г. // Изобретения. Патент. – 2018. - Бюл. 3 – 7 с.
30. **Ахмедов М.А.** Патент РФ № 2641302 С1 МПК С25В 3/00, С07С 317/04, С25В 3/10, С07С 315/00, С07С 315/04. Способ получения диметилдисульфона / **М.А. Ахмедов**, Ш.Ш. Хидиров, М.Ю. Капарова, Х.С. Хибиев - № 2017100292, заяв. 09.01.2017 г. опубл. 17.01.2018г. // Изобретения. Патент. – 2018. - Бюл. 2 – 10 с.
31. **Ахмедов М.А.** Патент РФ № 2694545 С07С 409/44, С07С 407/00, С25В 3/10, С01В 15/022 Диметилдисульфопероксид (пероксид димезилата) и способ его получения / **М.А. Ахмедов**, Ш.Ш. Хидиров - № 2018108021, заяв. от 05.03.2018 г., опубл. 16.07.2019 г.// Изобретения. Патент. – 2019. - Бюл. 20 – 11 с.

Работы № 1 – 9 опубликованы в журналах, отвечающих перечню ВАК.

Автор выражает огромную благодарность главному научному сотруднику, руководителю Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН, доктору физико-математических наук Гафурову Малику Магомедовичу за всестороннюю поддержку на всех этапах работы и неоценимую помощь при подготовке диссертации.