

## **ОТЗЫВ**

### **официального оппонента**

на диссертацию Ахмедова Магомеда Абдурахмановича на тему «ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА И МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

#### **Актуальность темы диссертации**

Электрохимические подходы к синтезу и использованию органических, в том числе сераорганических, соединений играют огромную роль в развитии таких критически важных областей науки и техники, как энергетика (химические источники тока), синтез функциональных соединений для нано- и биотехнологий, экология, включая сокращение токсичных выбросов сероорганических соединений в окружающую среду, выделяемых в процессе добычи и переработки ископаемого топлива (природный газ, нефть) и нефтепродуктов без применения сложных каталитических систем и токсичных растворителей. Сульфоновые электролитные системы, включая электролиты на основе диметилсульфона и метансульфонатов, исследуются в литиевых аккумуляторах, в гальванотехнике и для других электрохимических приложений. Поэтому исследования в области электрохимии сераорганических соединений, в том числе диметилсульфона и метансульфокислоты, а также синтеза ценных химических продуктов на их основе с использованием электрохимических технологий важны как с фундаментальной, так и практической точки зрения. Таким образом, поставленные Ахмедовым М.А. задачи по разработке методов синтеза метансульфокислоты из диметилсульфона; изучения электрокаталитических процессов на платиновом электроде в растворах диметилсульфона и метансульфокислоты в широкой области потенциалов, а также установлению способов практического использования разработанных подходов для получения функциональных материалов являются актуальными и их решение будет способствовать развитию электрохимии сераорганических соединений.

#### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа Ахмедова М.А., изложенная на 144 страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения и двух приложений. Первая глава посвящена обзору научных публикаций по теме исследования, вторая - описанию объектов исследования, а также используемых в работе экспериментальных и теоретических методов исследования. В главах 3-5 изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований. В диссертации 70 рисунка, 15 таблиц, список использованных источников насчитывает 199 наименований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа.

Диссертационная работа Ахмедова М.А. представляет собой логично выстроенное, завершённое научное исследование, посвящённое установлению основных закономерностей электрокаталитических процессов на платиновом электроде в растворах диметилсульфона и метансульфоукислоты, а также разработке способов практического использования разработанных подходов для получения функциональных материалов.

### **Оценка новизны полученных результатов**

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

- Впервые изучена адсорбция диметилсульфона на поверхности платинового электрода в кислой среде в широкой области потенциалов;
- Исследованы кинетика, предложены механизмы и установлены оптимальные условия электроокисления диметилсульфона до метансульфоукислоты в кислой и щелочной средах;
- Предложен механизм получения сложного органического пероксидного соединения – диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата) - путем электроокисления метансульфоукислоты при высоких анодных потенциалах;
- Показано, что целлюлоза в концентрированных растворах метансульфоукислоты подвергается неполному кислотному гидролизу с образованием целлобиозы, микрокристаллической или нанокристаллической целлюлозы, последующее анодное окисление которой в концентрированном растворе метансульфоукислоты приводит к образованию монокарбосилата целлюлозы.

В целом, полученные автором результаты являются новыми знаниями в области электрохимии, имеют существенную теоретическую значимость и вносят вклад в развитие электрохимии органических соединений.

**Практическая значимость диссертации** обусловлена разработкой методов препаративного электросинтеза ряда сераорганических соединений: метансульфоукислоты, диметилдисульфона, диметилдисульфопероксида (пероксид димезилата). Практически значимой является разработка способа кислотного гидролиза целлюлозы в концентрированных растворах метансульфоукислоты с последующей электрохимической модификацией продукта пероксидом димезилата и формированием монокарбосилата целлюлозы. Практическая значимость диссертации подтверждается 6 патентами РФ на изобретение.

**Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов** обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса методов исследования электрохимических процессов (адсорбционные измерения, метод кривых зарядки электрода, стационарные и потенциодинамические измерения, препаративный электролиз) и современных физических методов исследования морфологии материалов (КР-, ИК-,

УФ- , ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, хроматографические методы анализа и др.).

Проведенные исследования отличаются новизной, а их достоверность подтверждается соответствием результатов опубликованным в научной литературе данным и корректно принятыми допущениями. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области физической химии.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 31 печатной работе, в том числе основные результаты в 8 статьях в изданиях, входящих в перечень отечественных изданий, которые входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования, 6 патентах РФ на изобретение и многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

### **Общие замечания по диссертационной работе**

Квалификационная работа Ахмедова М.А. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Чрезвычайно краткий литературный обзор (11 страниц), который хотя и охватывает 120 источников, но вследствие краткости описания не позволяет в полной мере оценить современное состояние исследований по теме диссертации.

2. При исследовании кинетики электрохимических превращений диметилсульфона и метансульфоновой кислоты на платиновом электроде автор использует метод стационарных поляризационных измерений и анализ результатов с применением уравнения Тафеля. Приводя данные в таблицах 7-11 и 15, автор не указывает единицы измерения коэффициентов уравнения Тафеля  $a$  и  $b$ , а также область потенциалов, к которой относятся приведенные данные.

3. На основании полученных экспериментальных данных автор предлагает механизм электроокисления диметилсульфона (стр. 60-62), который вызывает ряд вопросов:

- процессы с участием радикалов традиционно исследуют методом электронного парамагнитного резонанса, что не было сделано в данной работе. Таким образом, предположения автора о механизме процесса, вероятно, основаны на литературных данных исследований электрохимических процессов с участием диметилсульфоксида;

- реакция (4.XIV) полного окисления метильного радикала до  $\text{CO}_2$  с участием 7 электронов вызывает удивление. Вероятно, это все же брутто-реакция, основанная на наличии  $\text{CO}_2$  в составе продуктов. Но механизм ее требует дальнейших исследований.

- автором установлено, что при повышении концентрации диметилсульфона выше 0,2 М при его электроокислении помимо метансульфокислоты образуется диметилдисульфид с довольно высоким выходом. Это же вещество является основным продуктом окисления диметилсульфона в щелочной среде. К сожалению, автор не приводит никаких объяснений полученных данных, хотя это является важным как с теоретической, так и с прикладной точек зрения.

4. Не понятно зачем автор вводил в диссертацию Приложение Б, точнее зачем вынес в это приложение результаты исследований адсорбции и окисления метансульфокислоты, учитывая, что в тексте не встречается ссылок на эту часть работы.

5. Текст плохо отредактирован, много несогласованных предложений, пропусков слов, несоответствий номеров формул и т.д.

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

### **Заключение**

В целом, диссертация Ахмедова М.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для теории и приложений электрокаталитических процессов, и в более общем плане для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия:

п.3. Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Адсорбционные явления. Электрохимия двумерных систем. Квантохимическое и молекулярно-статистическое моделирование.

п.4. Динамика процессов на межфазных границах (кинетика элементарных стадий электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ. Электрохимические процессы на пористых электродах, макрокинетика электродных процессов. Трехмерные проточные электроды.

п. 13. Электрохимия органических соединений и полимеров. Электролиз функционального назначения.

а ее автор Ахмедов Магомед Абдурахманович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.


Официальный оппонент  
профессор кафедры «Химические технологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова,  
д.х.н., доцент

 Нина Владимировна Смирнова  
«22» марта 2023 г.

Подпись Н.В. Смирновой  
заверяю.

Ученый секретарь ЮРГПУ (НПИ)



 Н.Н. Холодкова  
«22» марта 2023 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ЮРГПУ (НПИ)  
346428, г. Новочеркасск, Ростовской области, ул. Просвещения, 132  
тел. 8-8635-255967  
e-mail: smirnova\_nv@mail.ru