

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Ахмедова Магомеда Абдурахманова** на тему «**Синтез и электрокаталитические процессы в растворах диметилсульфона и метансульфокислоты на платиновом электроде**», представленную на соискание учёной степени кандидата наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки)

Актуальность темы. Тема работы затрагивает область электрохимии органических соединений серы. Такие соединения являются побочным продуктом при нефтепереработке, содержатся в попутном газе, получаемом в процессе добычи углеводородов, и тд. Переработка этих соединений позволит решить часть экологических проблем, возникающих при этих широко используемых технологических процессах. Разнообразные продукты, которые можно получить в результате такой переработки найдут свое применение в электролитических системах для литий-ионных аккумуляторов, получении металлов, оксидов металлов и полимеров, а также в других процессах, например, при переработке целлюлозы. В связи с этим цель, поставленная в работе Ахмедова М.А. – разработка методов синтеза метансульфокислоты из диметилсульфона: изучение электрокаталитических процессов на платиновом электроде, помещенном в растворы диметилсульфона и метансульфокислоты в широкой области потенциалов, - является вполне актуальной.

В работе Ахмедова М.А. получен ряд **новых научных результатов**, имеющих теоретическую и практическую ценность. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести следующие:

1. Разработаны и защищены патентами методы препаративного электросинтеза ценных химических продуктов: 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 процесса анодного окисления диметилсульфона до метансульфокислоты в кислой и щелочной средах.

Полученные результаты развивают **теоретические** представления о процессе электроокисления и электровосстановления сераорганических соединений. **Практическая ценность** результатов работы заключается в предложенных методах синтеза ряда ценных сераорганических соединений.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа, согласованностью полученных результатов с известными из литературы. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня, довольно полно опубликована в реферируемых журналах.

По материалам диссертации опубликовано 31 печатная работа, из них 8 статей в реферируемых журналах, входящих в системы цитирования Web of Science и Scopus и рекомендуемых ВАК РФ для публикации результатов диссертаций по специальности 1.4.6 Электрохимия, а также 6 патентов РФ на изобретение.

Работа достаточно хорошо структурирована, изложена на 144 страницах, содержит аккуратно оформленные иллюстрации, рисунки и включает 199 библиографических наименований в списке цитируемых работ.

Во *введении* к диссертации представлена актуальность, практическая и научная значимость темы и показана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, отмечены новые научные результаты, полученные в работе, их практическая и теоретическая значимость, достоверность, личный вклад автора и обобщены основные положения работы, выдвигаемые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, включающий анализ как современного состояния проблемы электрохимического поведения сераорганических соединений на электродах, рассмотрены поверхностные свойства платины в водных растворах кислот и щелочей, а также приведены данные, связанные с исследованием свойств и применением электролитных систем на основе исследуемых соединений.

Вторая глава описывает методические особенности проводимых экспериментов, в том числе описаны исходные реактивы и материалы, электрохимическое и вспомогательное оборудование, методики электросинтеза, электролиза и модифицирования веществ.

Третья глава описывает методы анализа, выбранные для исследования и аттестации веществ, в том числе спектроскопические, хроматографические и электрохимические методы, ЯМР и рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

В *четвертой главе* изложены и 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.

В пятой главе представлены результаты электрохимических исследований процессов, протекающих на платиновом электроде в растворах различной концентрации метансульфокислоты, а также модифицирования и анодного окисления целлюлозы в концентрированном растворе метансульфокислоты.

В заключении суммированы основные результаты и сделаны выводы по работе.

Стоит отметить логичную структуру работы, сформулированные выводы к каждой главе, попытку предложить механизмы для изучаемых процессов, а также разработку методик электросинтеза ряда сераорганических соединений. Работа Ахмедова М.А. обладает внутренним единством, содержит обоснованное заключение и положения, выполнена на высоком научном уровне. Автореферат полностью отражает основные результаты диссертации. Тем не менее, по работе есть ряд **замечаний**:

1. В работе исследовано электроокисление диметилсульфона в кислой среде. На основании полученных данных предложен механизм, приведенный на стр. 61 диссертации (стр.13 автореферата), в котором только четвертая стадия электрохимическая. При этом, на одну окисленную молекулу диметилсульфона должно получаться 7 электронов, что должно приводить к резкому росту тока при поляризации в анодной области, а также с ростом концентрации диметилсульфона. Однако, на представленных кривых на стр. 47 рис 4.6 диссертации этого не наблюдается.
2. В работе не описано почему при концентрации диметилсульфона 0.1М в растворе серной кислоты (стр. 47 рис 4.6 диссертации) перенапряжение выделения кислорода ниже, чем в растворе серной кислоты без добавки диметилсульфона или при большей его концентрации.
3. Обзор литературы, приведенный в диссертации, крайне лаконичен. В нем отсутствуют известные данные по гидролизу целлюлозы – одному из практических применений результатов данной диссертации.
4. В тексте присутствуют опечатки.

Несмотря на высказанные замечания, стоит признать, что они не влияют на общую высокую и положительную оценку данной работы и носят в основном дискуссионный или рекомендательный характер.

Заключение. Диссертация Ахмедова Магомеда Абдурахмановича на тему «Синтез и электрокаталитические процессы в растворах диметилсульфона и метансульфокислоты на платиновом электроде» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача поиска кинетических закономерностей электрокаталитических процессов в водных растворах диметилсульфона и метансульфокислоты на платиновом электроде в широкой области потенциалов. Работа полностью соответствует требованиям


п.9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N842 от 24 сентября 2013г. со всеми последующими изменениями, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пп. 3, 4, 13, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

Научный сотрудник Лаборатории технологий материалов и устройств электрохимических источников энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия)

06.03.2023

 Бельмесов Андрей Александрович

Адрес: 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

www.icp.ac.ru

тел. (49652)21946

E-mail: a.a.belmesov@icp.ac.ru

«Личную подпись А.А. Бельмесова заверяю»

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Доктор химических наук



Б.Л.Психа