

Протокол № 426

заседания диссертационного совета 24.2.288.04

от 13.04.2023

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 17 человек. Присутствовали на заседании 15 человек.

Заместитель председателя: д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович

Присутствовали: д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, к. хим. наук, доцент Хохлова Оксана Николаевна, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, д. хим. наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, д. хим. наук, профессор Селеменев Владимир Федорович, д. хим. наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич, д. хим. наук, профессор Хохлов Владимир Юрьевич, д. хим. наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим. наук Завражнов Александр Юрьевич, д. хим. наук, доцент Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Томина Елена Викторовна., д. хим. наук, доцент Козадерова Ольга Анатольевна.

Официальные оппоненты:

Смирнова Нина Владимировна – доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени Платова М.И.», 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 технологий материалов и устройств электрохимических источников тока, научный сотрудник.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет».

Слушали:

Защиту диссертационной работы Ахмедова Магомеда Абдурахмановича «Электрокаталитические процессы в растворах диметилсульфона и метансульфокислоты на платиновом электроде» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

В обсуждении диссертационной работы приняли участие: Шапошник В.А., д. хим. наук; Козадеров, д. хим. наук.

Вопросы задали: Кравченко Т.А., д. хим. наук; Бобрешова О.В., д. хим. наук; Бутырская Е.В., д. хим. наук; Козадеров О.А., д. хим. наук; Шапошник В.А., д. хим. наук; Селеменев В.Ф., д. хим. наук; Васильева В.И.

Постановили:

На основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Ахмедова Магомеда Абдурахмановича отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Результаты голосования: 15 – за; против – нет; недействительных бюллетеней – нет.

По результатам обсуждения работы принято следующее **заключение:**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.288.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 13.04.2023 г., № 426

О присуждении Ахмедову Магомеду Абдурахмановичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электродокаталитические процессы в растворах диметилсульфона и метансульфонокислоты на платиновом электроде» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите 07.02.2023 г. (протокол заседания № 423) диссертационным советом 24.2.288.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, приказ Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Ахмедов Магомед Абдурахманович, 29 августа 1988 года рождения, работает научным сотрудником Аналитического центра коллективного пользования федерального государственного бюджетного учреждения науки «Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской Академии Наук», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

В 2012 году соискатель окончил магистратуру химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Дагестанский государственный университет»;

В 2016 г. соискатель окончил очную аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Дагестанский государственный университет».

Диссертация выполнена в Аналитическом центре коллективного пользования Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор Хидиров Шахабуди Шайдабекович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный университет», кафедра физической и органической химии химического факультета, профессор.

Официальные оппоненты:

Смирнова Нина Владимировна – доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени Платова М.И.», 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 технологий материалов и устройств электрохимических источников тока, научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-

Дону, в своем положительном отзыве, подписанном Бережной Александрой Григорьевной, доктор химических наук, доцент, кафедра электрохимии, заведующий кафедрой, указала, что диссертационная работа Ахмедова Магомеда Абдурахмановича является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи электрохимии сероорганических соединений – электрокаталитических процессов в растворах диметилсульфона и метансульфоукислоты, протекающих на платиновом электроде. Работа вносит вклад в развитие научных основ современных электрокаталитических процессов, получения новых соединений и современных функциональных материалов.

По актуальности изученной проблемы, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности и обоснованности результатов и выводов, работа Ахмедова Магомеда Абдурахмановича соответствует требованиям Положения о присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Ахмедов Магомед Абдурахманович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Соискатель имеет 31 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации опубликовано 31, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 8 работ. Все работы по теме диссертации посвящены исследованию электрокаталитических процессов в растворах диметилсульфона и метансульфоукислоты, протекающих на платиновом электроде. В диссертации Ахмедова М.А. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. Авторский вклад составляет 95 %, общий объем научных изданий по теме диссертации – 9.08 п.л.

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. Ахмедов М.А. Электрокаталитическое окисление этанола на платиновом электроде в растворе метансульфоукислоты / 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 метансульфоукислоты / 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 диметилсульфооксида 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*).

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов: 1) доктор химических наук, Заслуженный деятель науки Республики Дагестан Гусейнов Ризван Меджидович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный педагогический университет», кафедра химии, профессор; 2) доктор химических наук, профессор Кушхов Хасби Билялович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», кафедра химии, профессор; 3) доктор физико-математических наук, доцент Курзина Ирина Александровна, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», химический факультет, кафедра природных соединений, фармацевтической и медицинской химии, заведующий кафедрой; отдел новые материалы для электротехнической и химической промышленности, старший научный сотрудник; 4) доктор химических наук, профессор Шкирская Светлана Алексеевна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», кафедра физической химии, профессор; 5) кандидат химических наук Курмаз Владимир Александрович, федеральный

исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, лаборатория лазерной электрохимии (ЛЛЭ) ОФМИХИЭ, старший научный сотрудник и кандидат химических наук Манжос Роман Алексеевич, федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, лаборатория лазерной электрохимии (ЛЛЭ) ОФМИХИЭ, ведущий научный сотрудник.

Все отзывы положительные, в них отмечается актуальность работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также достоверность результатов. Замечания носят частный характер и определяют перспективу дальнейших исследований в предложенном диссертантом направлении.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработан** подход к изучению электрокаталитических процессов в растворах диметилсульфона на платиновом электроде, сочетающий определение адсорбционных и кинетических характеристик с идентификацией состава продуктов электрохимических реакций спектральными методами;

- **предложены** ион-радикальные механизмы электрохимического окисления и восстановления диметилсульфона на платиновом электроде, анодного окисления концентрированных растворов метансульфоукислоты и целлюлозы в растворах метансульфоукислоты.

- **доказано**, что конечными продуктами анодного окисления диметилсульфона в кислой среде являются метансульфоукислота и диметилдисульфид, в щелочной среде – только диметилдисульфид; конечным продуктом катодного восстановления диметилсульфона являются диметилполисульфиды; анодного окисления метансульфоукислоты является диметилдисульфидпероксид (пероксид димезилат); продуктом анодного окисления целлюлозы в растворе метансульфоукислоты является монокарбокислат целлюлозы.

- **введены** представления об особенностях адсорбции и кинетики анодного окисления и катодного восстановления диметилсульфона на платиновом электроде: процесс адсорбции может быть описан изотермой Фрумкина; молекулы диметилсульфона на поверхности платины образуют сложные ассоциаты, способствующие вытеснению водород- и кислородсодержащих частиц, снижению скорости реакции катодного выделения водорода на платиновом электроде и повышению скорости перенапряжения кислорода на поверхности платинового электрода как в кислой, так и щелочной средах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказано**, что водные растворы диметилсульфона подвергаются электроокислению при плотности анодного тока 0.01 A/cm^2 и электровосстановлению при плотности катодного тока 0.1 A/cm^2 за счет разрыва C-S связи по ион-радикальному механизму;

- **применительно к проблематике диссертации эффективно использован** комплекс современных физических и электрохимических методов исследования: циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала на платиновом электроде (IPC Pro MF, НТФ Вольта), спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (AVANCE III 500MHz, Bruker), сканирующая электронная микроскопия (SEM LEO-420), ИК-спектроскопия (Nicolet 6700, Thermo Scientific и VERTEX70, Bruker), спектроскопия комбинационного рассеяния (спектральный комплекс DXR Smart Raman Research фирмы Thermo Scientific и конфокальный КР-спектрометр – микроскоп SENTERRA 785, Bruker-Optics GmbH), хромато-масс-спектрометрия (ГХ Маэстро 7820А с детектором Agilent 5975, Agilent Technologies), система капиллярного электрофореза (Капель-105М фирмы ГК «Люмэкс»).

- **изложены** методы электросинтеза метансульфо­кислоты, диметилдисульфона и диметилполисульфидов из диметилсульфона. Указаны различия выходов конечных продуктов и состава образующихся частиц в зависимости от рН и количественного содержания диметилсульфона в водном растворе.

- **изучены** особенности электродных процессов в разбавленных и концентрированных растворах метансульфо­кислоты. Установлено, что в разбавленных растворах метансульфо­кислоты в области $0 \div 1.8$ В относительно обратимого водородного электрода протекают электродные процессы, аналогичные процессам в растворах серной кислоты. Метансульфо­кислота проявляет устойчивость к анодному окислению вплоть до потенциалов 2.5 В относительно обратимого водородного электрода сравнения, а при потенциалах более 2.9 В происходит образование диметилдисуль­фопероксида (пероксида димезилата);

- **раскрыта** схема кислотного гидролиза и электроокисление целлюлозы в растворах метансульфо­кислоты на платиновом электроде. Установлено, что растворение целлюлозы в 10.0 – 15.0 М растворах метансульфо­кислоты связано с неполным кислотным гидролизом, приводящим к образованию целлобиозы, микро- и нанокристаллической целлюлозы. Обнаружено, что процесс анодного окисления целлюлозы в концентрированных растворах метансульфо­кислоты сопряжен со стадией химического окисления, причиной которого может служить наличие кислородсодержащих реакционноспособных частиц, образующихся в результате взаимодействия с молекулами пероксида димезилата.

- **проведена модернизация** подходов по идентификации состава продуктов электрохимических реакций спектральными методами, в частности, автором на основе методов молекулярной (ЯМР, ИК-Фурье, и КР) спектроскопии изучены составы и определены различия диметилсульфона, диметилдисульфона, диметилполисульфидов, метансульфо­кислоты и диметилдисуль­фопероксида (пероксид димезилата).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработаны** и защищены патентами методы препаративного электросинтеза метансульфо­кислоты, диметилдисульфона, диметилдисуль­фопероксида (пероксид димезилата) и микрокристаллической целлюлозы (продукт кислотного гидролиза целлюлозы в растворе метансульфо­кислоты) с хорошими количественными выходами. Предложенные технологии не требуют специальных мер предосторожности, предусматривают исключение испарения исходного вещества и загрязнения окружающей среды;

- **определены** оптимальные параметры электролиза в растворах диметилсульфона на платиновом электроде в кислой и щелочной средах;

- **созданные** на основе электрохимических методов диметилдисульфон, метансульфо­кислота, диметилдисуль­фопероксид (пероксид димезилат) и микрокристаллическая целлюлоза перспективны для коммерческого применения;

- **представленные** экспериментальные данные могут быть успешно использованы для получения гальванических покрытий; для электросинтеза новых функциональных материалов с улучшенными свойствами и техническими характеристиками для химических источников тока; для развития технологии электрохимического обессеривания нефти и электрохимических методов конверсии токсичных сероорганических соединений в ценные химические продукты.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- работа выполнена на современном и сертифицированном научном оборудовании с использованием комплекса физических и электрохимических методов исследования;

- результаты, полученные автором с помощью независимых методов, согласуются между собой, а также с результатами аналогичных исследований, имеющих в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в:

- исследовании электрокаталитических процессов в растворах при реакциях диметилсульфона и метансульфокислоты на платиновом электроде; получении метансульфокислоты, диметилдисульфона, диметилполисульфидов, диметилдисульфопероксида и производных целлюлозы.
- обработке, анализе и интерпретации полученных результатов;
- постановке цели и задач, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту (совместно с научным руководителем);
- подготовке публикаций по выполненной работе (совместно с научным руководителем и соавторами).

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и заданы вопросы: 1) почему ток обмена по этому веществу (диметилсульфону) снижается с ростом его концентрации? 2) Если вещество окисляется и восстанавливается на электроде, то ток обмена растет по этому веществу, у Вас по какому веществу приведен ток обмена? Какие характеристики диметилсульфона Вы рассматриваете? 4) почему выбрана дорогая мембрана МФ-4СК в качестве «диафрагмы», как менялись ее свойства в жесткой органической среде, контролировали ее селективность? 5) в выводе Вы утверждаете, что электродные процессы в ваших системах до 1,8 В аналогичны процессам в растворах серной кислоты, в чем же особенности Ваших процессов? 6) как этот электролит можно использовать в электрохимической энергетике, расширяется ли потенциальное окно применения этого электролита? 7) обозначение ДМСО₂ введено Вами или общепринято? 8) какими силами обусловлены Ван-дер-Ваальсовы связи – диполь-дипольными? Ион-дипольными? 9) мера адсорбции – степень заполнения – определяется Вами по снижению тока. Адсорбция в вашей системе только в первом слое или многослойная, судя по изотерме – слой не один? 10) в выводе Вы указываете, что образуются прочные связи, занимались ли Вы десорбцией, ведь это самый сложный процесс? 11) можно ли ожидать, что при увеличении напряжения выход по току будет еще больше, чем указано у вас в работе? 12) данные по ИК-спектроскопии – один пик 1300 см⁻¹ – колебания карбоксильной группы - подтверждался другими пиками? По одному пику анализ делать нельзя. 13) сравнивали ли Вы кислотность серной кислоты и Вашей кислоты? 14) слайд 14. Как Вы понимаете термин «морфологией структуры»? 15) что визуализируется на рисунке б? проводили ли качественный и количественный элементный анализ поверхности?

Соискатель Ахмедов М.А. ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию: 1) вещество диметилсульфон подавляет процесс выделения кислорода и снижает скорость, также может подавлять выделение водорода. 2) в данном случае ток обмена отмечали по кислородной реакции и также реакции выделения водорода. 3) процесс не просто электрохимический, а ионно-радикальный, поэтому изучали его по реакциям выделения кислорода и водорода. 4) ранее исследовали другие мембраны, например, МК-40, но они не подошли, т.к. наблюдалась механическая деградация; 5) до потенциала 1,8 В процессы, действительно, аналогичны, влияние метильного радикала сказывается при более высоких потенциалах, мы хотели посмотреть практическое применение, поэтому смотрели и в области более высоких потенциалов, обнаружен более сложный механизм на электродах. 6) метансульфокислоту добавляют в электролит, она улучшает термостабильность, механическую прочность. 7) введено нами для различия с диметилсульфоксидом. 8) больше дисперсионные взаимодействия, кислород-кислород, кислород-водород 9) адсорбция определялась при определенном потенциале, характеристики еще необходимо изучить. 10) при адсорбции платина покрывалась плотной пленкой, которая трудно удалялась, адсорбция происходила за счет образования ассоциатов. 11) можно ожидать, но вещество может не только получаться, но и в дальнейшем разлагаться, это требует дополнительного изучения. 12) анализ проводили с использованием современной базы данных, он показал, что это колебания C=O. 13) Да,

сравнивали. Наша кислота слабее. 14) на рисунках видна поверхность целлюлозы, после электролиза волокна более мелкие, поломанные; элементный анализ не проводили; масштаб разный для того, чтобы увидеть частицы.

На заседании 13.04.2023 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, связанной с разработкой электрохимических методов препаративного синтеза метансульфокислоты, диметилдисульфона, диметилдисульфопероксида и микрокристаллической целлюлозы (продукт кислотного гидролиза целлюлозы в растворе метансульфокислоты), имеющей значение для электрохимии серосодержащих соединений, присудить Ахмедову М.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 15, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета



Козадеров Олег Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Хохлова Оксана Николаевна

13.04.2023 г.