

DOI: 10.17516/1998-2836-0262

УДК 541.138: 547.484.451

Electrochemical Study of the Reduction of Levulinic Acid in Acetonitrile on Various Electrodes

**Galina V. Burmakina^{*a}, Dmitry V. Zimonin^{a,b},
Victor V. Verpekin^a and Anatoly I. Rubaylo^{a,b}**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^bSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 15.11.2021, received in revised form 20.11.2021, accepted 03.12.2021

Abstract. The reduction of levulinic acid by electrochemical methods in acetonitrile with or without proton donor on platinum, rhodium, glassy carbon, dropping mercury, iron, copper and lead electrodes were studied. The reduction of levulinic acid was shown to depend on the nature of electrode material and to proceed according to either electrocatalytic or electrochemical mechanisms.

Keywords: electrochemistry, levulinic acid, reduction, platinum, rhodium, glassy carbon, mercury drop, iron, copper and lead electrodes, acetonitrile, γ -valerolactone, valeric acid.

Acknowledgment. This work was conducted within the framework of the budget project 0287–2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

Citation: Burmakina, G. V., Zimonin, D. V., Verpekin, V. V., Rubaylo, A. I. Electrochemical study of the reduction of levulinic acid in acetonitrile on various electrodes, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(4), 552–560. DOI: 10.17516/1998-2836-0262

Электрохимическое изучение восстановления левулиновой кислоты в ацетонитриле на различных электродах

Г. В. Бурмакина^а, Д. В. Зимонин^{а,б},
В. В. Верпекин^а, А. И. Рубайло^{а,б}

^аИнститут химии и химической технологии

ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Электрохимическими методами изучено восстановление левулиновой кислоты в безводном ацетонитриле и ацетонитриле с добавлением донора протонов на платиновом, родиевом, стеклоуглеродном, ртутном капельном, железном, медном и свинцовом электродах. Показано, что восстановление левулиновой кислоты в зависимости от природы материала электрода может протекать как по электрокаталитическому (на Pt, Rh и Cu), так и электрохимическому (на Fe, Cu, Pb) механизму.

Ключевые слова: электрохимия, левулиновая кислота, восстановление, платиновый, родиевый, стеклоуглеродный, ртутный капельный, железный, медный и свинцовый электроды, ацетонитрил, γ -валеролактон, валериановая кислота.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0012).

Цитирование: Бурмакина, Г. В. Электрохимическое изучение восстановления левулиновой кислоты в ацетонитриле на различных электродах / Г. В. Бурмакина, Д. В. Зимонин, В. В. Верпекин, А. И. Рубайло // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 552–560. DOI: 10.17516/1998-2836-0262

Введение

Левулиновая кислота (ЛК) является одним из основных продуктов кислотного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы. Благодаря наличию в молекуле двух реакционноспособных центров (кето- и карбоксильной групп), левулиновая кислота – перспективный прекурсор для синтеза ценных химических веществ и высокоэнергетических жидких топлив [1–4]. Большинство методов ее превращений основаны на гомогенных и гетерогенных каталитических процессах гидрирования [5–13]. Такие процессы протекают в атмосфере водорода при высоких температуре и давлении с использованием катализаторов, содержащих металлы платиновой группы. Альтернативным путем выступает электрохимический синтез, преимуществом которого является возможность проведения реакций при температуре окружающей среды и атмосферном давлении на различных электродных

материалах [1, 14–19]. Однако количество работ по электрохимической конверсии левоулиновой кислоты незначительно.

Электрохимические редокс-превращения левоулиновой кислоты с образованием валериановой кислоты, γ -валеролактона, *n*-октана, 2,7-октандиона, 4-гидрокси-2-бутанона, 3-бутен-2-она, 1-бутанола, 1,3-бутандиола изучены в работах [1, 14–19]. Показано, что в кислых (0,5 М H_2SO_4) водных растворах электрохимическое восстановление ЛК на свинцовом электроде приводит к образованию валериановой кислоты; на медном, железном и никелевом катодах, в зависимости от условий электролиза – валериановой кислоты и γ -валеролактона, на углеродном – γ -валеролактона. В щелочных (1 М NaOH) водных растворах восстановление левоулиновой кислоты на Fe- и Pb-электродах протекает с образованием γ -валеролактона. Электрохимическая конверсия ЛК в *n*-октан и 5-ацетил-2,9-декандион в метаноле, водном и метанол-вода растворах изучена в работах [17, 18]. Установлено влияние состава электролита и природы электродных материалов на редокс-превращения ЛК [1, 14–18]. Таким образом, большинство исследований электрохимических реакций ЛК проведено в водных и водно-спиртовых растворах [1, 14–18]. В то же время, как было показано в работе [20], использование органических растворителей позволяет изучать редокс-свойства ЛК в более широкой области потенциалов.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния материала рабочего электрода: платинового, родиевого, стеклоуглеродного, ртутного капельного, железного, медного и свинцового, на электрохимическое восстановление левоулиновой кислоты в безводном ацетонитриле и ацетонитриле с добавлением донора протонов.

Экспериментальная часть

Электрохимические измерения свежеприготовленных растворов левоулиновой кислоты (Sigma Aldrich) в ацетонитриле (MeCN [$\text{Me} = \text{CH}_3$], осч) проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М тетраэтиламмоний тетрафторборат (Et_4NBF_4 [$\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$]), донора протонов – раствор комплекса тетрафторборной кислоты с диэтиловым эфиром $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}^1$ (Sigma Aldrich) в ацетонитриле, который применяется в органических растворителях с фоновым электролитом, содержащим анион $[\text{BF}_4]^-$. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и полярограммы регистрировали на потенциостате IPC-Pro M (ООО НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, Россия). В качестве рабочих электродов использовали: платиновый ($d = 1$ мм) и стеклоуглеродный (СУ) ($d = 5$ мм) электроды в тефлоновых корпусах ($d = 10$ мм), родиевый ($S = 35$ мм²), железный ($S = 20$ мм²), медный ($S = 15$ мм²), свинцовый ($S = 50$ мм²) электроды в стеклянных обоймах и ртутный капельный электрод (р. к. э.). Электродом сравнения служила платиновая спираль, соединенная с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Лuggина, вспомогательным – платиновая спираль, помещенная в стеклянную трубку с пористым фильтром. Число электронов, участвующих в каждой редокс-стадии, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой волны обратимого одноэлектронного редокс-перехода ферроцен – ферроцений.

¹ Далее HBF_4 .

Результаты и обсуждение

Электрохимическое восстановление левулиновой кислоты в ацетонитриле на платиновом, родиевом, стеклоуглеродном, железном, медном, свинцовом и ртутном капельном электродах изучено методами циклической вольтамперометрии и классической полярографии. Для исследования влияния протонов на восстановление ЛК изучено ее электрохимическое поведение с добавлением тетрафторборной кислоты, а также HBF_4 в ацетонитриле. Электрохимические характеристики восстановления левулиновой, тетрафторборной кислот и их смеси (1:1) в ацетонитриле приведены в таблице, циклические вольтамперограммы ЛК на различных электродах – на рис. 1.

Восстановление левулиновой кислоты в ацетонитриле на платиновом, родиевом, стеклоуглеродном, медном электродах протекает в одну двухэлектронную стадию (табл., рис. 1б-д), на р. к. э. – в две последовательные одноэлектронные стадии (табл., рис. 1е). На свинцовом электроде волна восстановления ЛК практически сливается с восстановлением фонового электролита (табл., рис. 1а). Значения потенциалов восстановления ЛК зависят от материала электрода и смещаются в анодную область в ряду: $\text{CV} < \text{р. к. э.} < \text{Rh} < \text{Pt} < \text{Cu} < \text{Pb}$ (табл., рис. 1). Таким образом, как и следовало ожидать, на электрохимическое поведение ЛК в ацетонитриле сильно влияет природа материала рабочего электрода.

Известно [21, 22], что при восстановлении соединений в протонных или апротонных растворителях с добавлением H^+ значительное влияние на образование конечных продуктов ока-

Таблица. Электрохимические характеристики восстановления левулиновой, тетрафторборной кислот и их смеси (1:1) на различных электродах (MeCN , 0.1 М Et_4NBF_4 , $C = 4$ мМ, $V = 25$ мВ/с, отн. Pt)

Table. Electrochemical characteristics of the reduction of levulinic, tetrafluoroboric acids and their mixtures (1:1) on various electrodes (MeCN , 0.1M Et_4NBF_4 , $C = 4$ mM, scan rate 25 mV/s, vs Pt)

Электрод	$E_{1/2}$, В (n)		
	ЛК	HBF_4^a	ЛК + HBF_4 (1:1)
Платиновый	-1.20(2)	-0.42(1) -0.65(1) -1.25(<1)	-0.25(1) -0.43(1) -1.41(2)
Родиевый	-1.49(2)	-0.27(1) -0.72(<1)	-0.50(1) -0.90(1) -1.64(2)
Стеклоуглеродный	-2.20(2)	-1.41(1) -1.81(1)	-1.41(1) -1.81(1) -2.41(2)
Р.к.э.	-2.17(1) -2.66(1)	—	—
Железный	—	-1.39(1)	-0.93(1) -1.00(<<1) -1.10(<<1)
Медный	-0.98(2)	-0.95(1) -1.25(<1)	-0.90(2) -1.24(<1)
Свинцовый	-0.76 ^б	-0.70(1) (-0.65 ^б)	-0.66(1)

Примечание: n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны); а) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; б) начало волны восстановления.

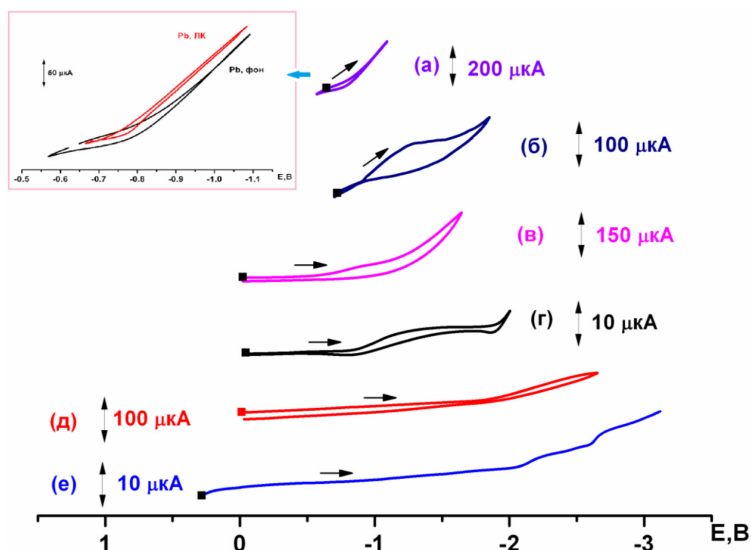
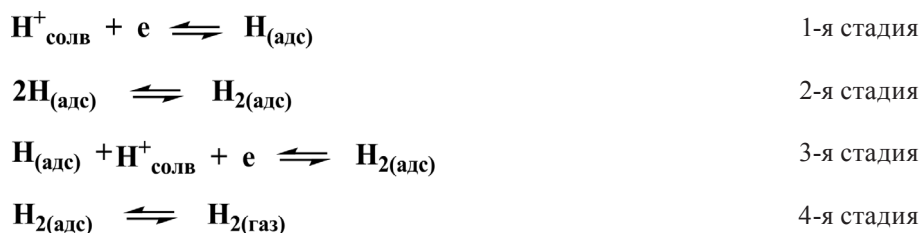


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ЛК на (а) Pb, (б) Cu, (в) Rh, (г) Pt, (д) СУ, (е) р. к. э. электродах (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 4 мМ, V = 25 мВ/с, отн. Pt)

Fig. 1. Cyclic voltammograms of the LA on (a) Pb, (б) Cu, (в) Rh, (г) Pt, (д) GC, (е) DME electrodes (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 4 mM, scan rate 25 mV/s, vs Pt)

зывает перенапряжение водорода – изменение значения потенциала пары 2H⁺/H₂ при замене стандартного платинированного электрода другим электродом. Перенапряжение определяет, насколько отрицательным может быть значение потенциала, при котором еще не происходит восстановления среды – процесса, конкурирующего с восстановлением исходного соединения.

Реакция электрохимического выделения водорода является многостадийным процессом и в зависимости от условий (среда, материал электрода) может протекать по различным механизмам. Общепринятая в литературе схема восстановления H⁺ до молекулярного водорода в протонных растворителях включает следующие основные стадии [21, 22]:



Считается, что восстановление протонов начинается с их разряда на поверхности катода с образованием адсорбированных атомов водорода (1-я стадия). В дальнейшем, в случае электродов с низким перенапряжением водорода, происходит их значительная адсорбция на электродной поверхности с последующей рекомбинацией до молекулярного водорода (2-я стадия). На электродах с высоким перенапряжением водорода предпочтительнее протекает реакция взаимодействия атомарного водорода, адсорбированного на поверхности катода, с H⁺, присутствующим в растворе, и присоединением электрона (3-я стадия). На 4-й стадии происходит десорбция адсорбированного на поверхности электрода молекулярного водорода [21, 22].

Для исследования влияния H^+ на процесс восстановления ЛК в ацетонитриле на различных электродных материалах изучено электрохимическое поведение тетрафторборной и леволиновой кислот, а также ЛК с добавлением HBF_4 в ацетонитриле. На рис. 2 и 3 приведены их циклические вольтамперограммы.

Как видно из данных рис. 2 и таблицы, для HBF_4 на изученных электродах наблюдается различное количество стадий восстановления, в основном, две (табл., рис. 2б, г, е), что согласуется с известным механизмом восстановления H^+ до водорода. На Pt-электроде, в отличие от других изученных электродов, наблюдается третья стадия восстановления (табл., рис. 2д), значения потенциала которой совпадает с $E_{1/2}$ восстановления Et_2O , что свидетельствует о том, что третья стадия соответствует восстановлению диэтилового эфира. Значения потенциалов восстановления HBF_4 в зависимости от материала электрода смещаются в анодную область в ряду: $\text{Cu} < \text{Fe} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Pt} < \text{Rh}$.

Восстановление леволиновой кислоты в ацетонитриле с добавлением донора протонов (HBF_4) на инертных Pt-, Rh- и Cu-электродах протекает в три стадии, причем значения потенциалов первых двух одноэлектронных стадий близки к $E_{1/2}$ восстановления HBF_4 , а третьей двухэлектронной – к $E_{1/2}$ восстановления ЛК (табл., рис. 3, 1б). Восстановление H^+ на Pt-, Rh-электродах протекает при более низких значениях потенциалов (низком водородном перенапряжении), а на Cu – достаточно высоких (табл.), но в обоих случаях разница между потенциалами восстановления протонов и леволиновой кислоты большая. Такое электрохимическое поведение свидетельствует о том, что на этих электродах наблюдается одинаковый механизм восстановления ЛК. Вначале восстанавливаются H^+ , далее при значительно более отрицательных значениях потенциалов – леволиновая кислота. На неинертных Fe-, Cu-, Pb-электродах

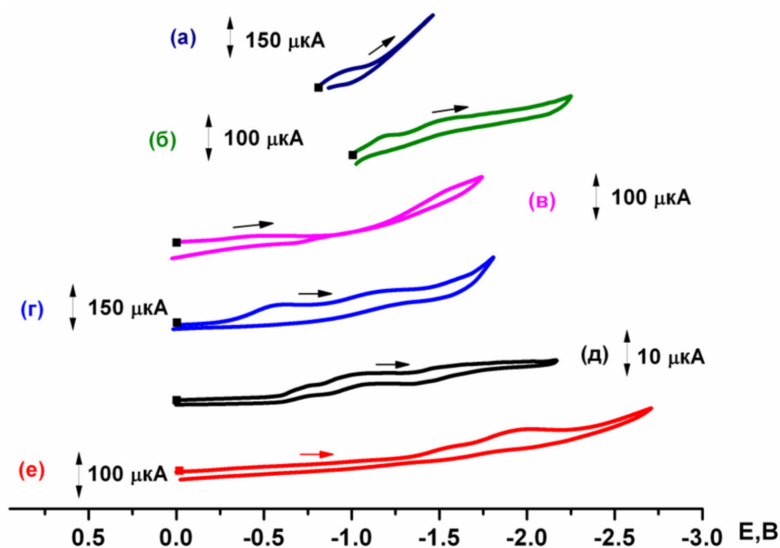


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы HBF_4 на (а) Pb, (б) Cu, (в) Fe, (г) Rh, (д) Pt, (е) СУ электродах (MeCN , $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$, $C = 4 \text{ mM}$, $V = 25 \text{ mV/s}$, отн. Pt)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of the HBF_4 on (a) Pb, (б) Cu, (в) Fe, (г) Rh, (д) Pt, (е) GC electrodes (MeCN , $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$, $C = 4 \text{ mM}$, scan rate 25 mV/s , vs Pt)

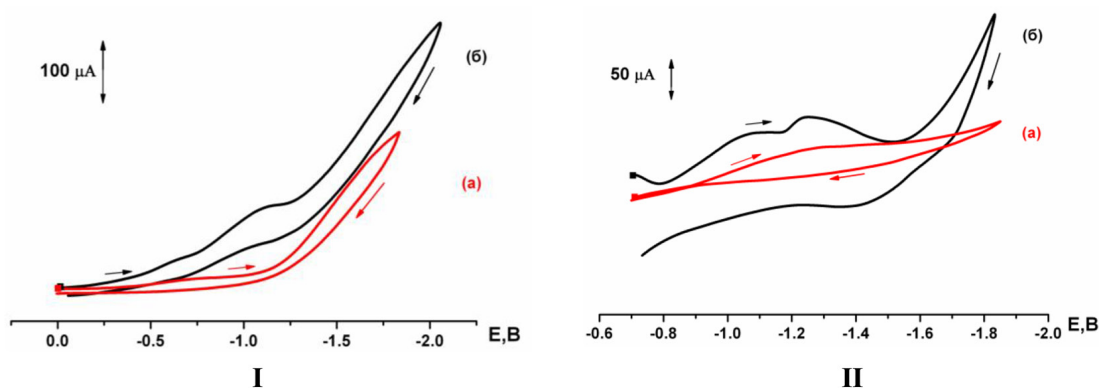


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (а) ЛК и (б) ЛК + HBF_4 (1:1) на I – Rh и II – Cu электродах (MeCN , 0,1 M Et_4NBF_4 , $C = 4$ мМ, $V = 25$ мВ/с, отн. Pt)

Fig. 3. Cyclic voltammograms of (a) LA and (b) LA + HBF_4 (1:1) on I – Rh and II – Cu electrodes (MeCN , 0,1 M Et_4NBF_4 , $C = 4$ mM, scan rate 25 mV/s, vs Pt)

значения потенциалов восстановления ЛК и протонов близки, а в случае Cu и Pb практически совпадают (табл., рис. 3, Пб).

Таким образом, на Pt-, Rh- и Cu-электродах вначале происходит восстановление H^+ до атомарного водорода, далее – леулиновой кислоты (табл., рис. 3, Пб). Следовательно, можно предположить, что на таких электродах может протекать реакция электрокаталитического восстановления ЛК водородом, адсорбированным на поверхности электрода. Ранее показано [20], что на платиновом электроде двухэлектронное восстановление ЛК в ацетонитриле приводит к образованию γ -валеролактона. Аналогичное электрохимическое поведение ЛК наблюдается на Rh- и Cu-электродах. На инертных Fe-, Cu-, Pb-электродах с высоким перенапряжением водорода близость значений потенциалов восстановления H^+ и ЛК (табл., рис. 3, Пб) и, как следствие, возможное перекрытие их волн могут приводить к более глубокому восстановлению ЛК.

Как было показано в работах [15, 16], только на Pb-электроде в 0,5 M водном растворе H_2SO_4 и при высоком значении потенциала рабочего электрода $-1,8$ В основным продуктом электрохимического восстановления ЛК является валериановая кислота (рис. 4, путь 2), на Fe-, Cu-, Ni-электродах гидрирование леулиновой кислоты приводит к образованию валериановой кислоты и γ -валеролактона, а на углеродном – основной продукт γ -валеролактон (рис. 4, путь 1).

Таким образом, на основании полученных в работе и известных данных можно предположить, что восстановление леулиновой кислоты в зависимости от материала рабочих электродов протекает по двум различным механизмам. На инертных (Pt, Rh и Cu) электродах вначале происходит разрядка протонов с образованием адсорбированного на поверхности катода атомарного водорода, который, накапливаясь на поверхности электрода, является гидрирующим агентом. Процесс восстановления ЛК на таких электродах протекает как электрокаталитическая реакция, подобная хорошо известной реакции каталитического гидрирования, с образованием 4-гидроксивалериановой кислоты, которая слабее адсорбируется на поверхности электрода, чем ЛК, и в дальнейшем быстро дегидратируется до γ -валеролактона. На инертных (Fe,

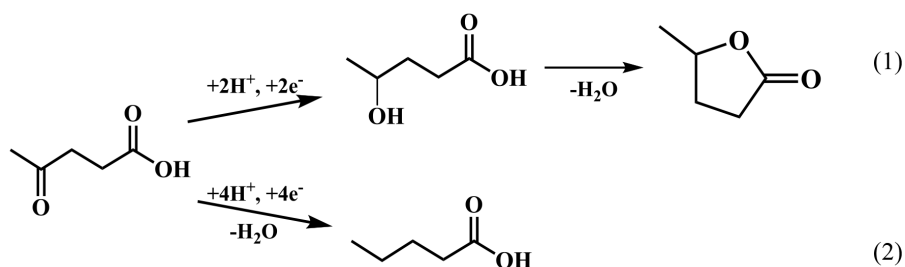


Рис. 4. Восстановление ЛК в присутствии протонов

Fig. 4. Reduction of LA in the presence of protons

Cu, Pb) электродах с высоким перенапряжением водорода вначале происходит восстановление левулиновой кислоты и продуктов ее протонирования, затем протонов или практически одновременно их разрядка на поверхности катода, дальнейшие электрохимические превращения которых приводят к образованию продуктов более глубокого восстановления ЛК, в том числе и валериановой кислоты, т. е. восстановление ЛК на таких электродах протекает как электрохимический процесс.

Список литературы / References

1. Prabhu P., Wan Y., Lee J.-M. Electrochemical Conversion of Biomass Derived Products into High-Value Chemicals. *Matter* 2020. Vol. 3, P. 1162–1177.
2. Bozell J.J., Moens L., Elliott D.C., Wang Y., Neuenschwander G.G., Fitzpatrick S.W., Bilski R.J., Jarnefeld J.L. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling* 2000. Vol. 28(3–4), P. 227–239.
3. Bozell J.J., Petersen G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy's «Top 10» revisited. *Green Chem.* 2010. Vol. 12, P. 539–554.
4. Serrano-Ruiz J.C., Wang D., Dumesic J. A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone. *Green Chem.* 2010. Vol. 12, P. 574–577.
5. Mitta H., Seelam P.K., Raghava Chary K.V., Mutyala S., Boddula R., Inamuddin, Asiri A.M. Efficient vapor-phase selective hydrogenolysis of bio-levulinic acid to γ -valerolactone using Cu supported on hydrotalcite catalysts. *Global Challenges* 2018. Vol. 2(12), № 1800028. P. 1–12.
6. Mallesham B., Sudarsanam P., Reddy B. V.S., Rao B. G., Reddy B.M. Nanostructured Nickel/Silica catalysts for continuous flow conversion of levulinic acid to γ -valerolactone. *ACS Omega.* 2018. Vol. 3(12), P. 16839–16849.
7. Li F., Li Z., France L.J., Mu J., Song C., Chen Y., Jiang L., Long J., Li X. Highly efficient transfer hydrogenation of levulinate esters to γ -valerolactone over basic Zirconium carbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. Vol. 57(31), P. 10126–10136.
8. Yun, W.-C. Yang M.-T., Lin K.-Y.A. Water-born Zirconium-based metal organic frameworks as green and effective catalysts for catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone: critical roles of modulators. *J. Col. Int. Sci.* 2019. Vol. 543, P. 52–63.

9. Gundeboina R., Gadasandula S., Velisoju V.K., Gutta N., Kotha L.R., Aytam H.P. Ni-Al-Ti hydrotalcite based catalyst for the selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone. *Chem. Sel.* 2019. Vol. 4(1), P. 202–210.
10. Yun W.-C., Lin T.-Y., Chiu H.-Y., Lin K.-Y.A. Microwave irradiation-enhanced catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using Ruthenium: a comparative study with conventional heating processes. *Waste and Biomass Valorization* 2019. P. 1–11.
11. Gundekari S., Srinivasan K. Hydrous ruthenium oxide: a new generation remarkable catalyst precursor for energy efficient and sustainable production of γ -valerolactone from levulinic acid in aqueous medium. *Appl. Cat. A: Gen.* 2019. Vol. 569, P. 117–125.
12. Li S., Wang Y., Yang Y., Chen B., Tai J., Liu H., Han B. Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over ultra-thin TiO₂ nanosheets decorated with ultrasmall Ru nanoparticle catalysts under mild condition. *Green Chem.* 2019. Vol. 21(4), P. 770–774.
13. Hirayama J., Orłowski I., Iqbal S., Douthwaite M., Ishikawa S., Miedziak P.J., Bartley J.K., Edwards J., He Q., Jenkins R.L., Murayama T., Reece C., Ueda W., Willock D.J., Hutchings G.J. The effects of dopants on the Cu–ZrO₂ catalysed hydrogenation of levulinic acid. *J. Phys. Chem. C.* 2019. Vol. 123(13), P. 7879–7888.
14. Santos T.R., Nilges P., Sauter W., Harnisch F., Schroder U. Electrochemistry for the generation of renewable chemicals: electrochemical conversion of levulinic acid. *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, P. 26634–26643.
15. Xin L., Zhang Z., Qi J., Chadderdon D.J., Qiu Y., Warsko K.M., Li W. Electricity storage in biofuels: selective electrocatalytic reduction of levulinic acid to valeric Acid or γ -Valerolactone. *ChemSusChem* 2013. Vol. 6, P. 674–686.
16. Qiu Y., Xin L., Chadderdon D.J., Qi J., Liang C., Li W. Integrated electrocatalytic processing of levulinic acid and formic acid to produce biofuel intermediate valeric acid. *Green Chem.* 2014, Vol. 16, P. 1305–1315.
17. Nilges P., Santos T.R., Harnisch F., Schroder U. Electrochemistry for biofuel generation: electrochemical conversion of levulinic acid to octane. *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5, P. 5231–5235
18. Cabasso I., Li M., Yuan Y. Electrochemical synthesis of a novel compound, 5-acetyl-2,9-decanedione, and theoretical analysis of its lithium ion complex. *RSC Adv.* 2012. Vol. 2, P. 9998–10006.
19. Wu L., Mascall M., Farmer T.J., Arnaud S.P., Wong Chang M.-A. Electrochemical coupling of biomass-derived acids: new C₈ platforms for renewable polymers and fuels. *ChemSusChem* 2017. Vol. 10, P. 166–170.
20. Бурмакина Г.В., Зимонин Д.В., Рубайло А.И. Электрохимическое изучение редокс-свойств левоулиновой кислоты в органических и водно-органических средах. *Журнал. Сибирского федерального университета. Химия* 2021. Т. 14(3), С. 388–395. [Burmakina G.V., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. Electrochemical study of the redox properties of levulinic acid in organic and aqueous-organic solutions. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2021. Vol. 14(3), P. 388–395 (In Russ.)].
21. Bessarabov D., Millet P. *PEM Water Electrolysis*. Amsterdam: Elsevier Science, 2018. 104 p.
22. Millet P., Ngameni R. Non-harmonic electro-chemical and pneumato-chemical impedance spectroscopies for analyzing the hydriding kinetics of palladium. *Electrochimica Acta* 2011. Vol. 56, P. 7907–7915.