Химия растительного сырья. 2026. №4. С. 52–71.
Khimiya rastitel'nogo syr'ya, 2026, no. 4, pp. 52–71.
DOI: 10.14258/jcprm.20260418520

УДК 544.653.3: 547.484.451

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ (ОБЗОР)

© ***Н.Д. Кузин[1*], С.А. Воронов[1,2], А.А. Гузей[1,2], И.А. Остапенко[1], Д.В. Зимонин[1,2], Г.В. Бурмакина[1]***

[1] Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, kuzinnikolai02@gmail.com
[2] Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041, Россия

Электрохимический метод превращений левулиновой кислоты – одного из основных продуктов кислотного каталитического гидролиза лигноцеллюлозной биомассы, в последнее время рассматривается как эффективный способ получения ряда ценных химических веществ с высокой добавленной стоимостью из растительного сырья. Преимуществами этого метода являются его экологичность и экономичность: процесс протекает в мягких условиях и не требует химических восстановителей и окислителей, что приводит к образованию минимального количества отходов. Опубликованные к настоящему времени работы по электрохимической конверсии левулиновой кислоты посвящены в основном изучению процессов ее электрохимического восстановления в водных растворах, протекающих с преимущественным образованием γ-валеролактона и/или валериановой кислоты, которые зависят от pH раствора и природы материала рабочего электрода. Однако в водных средах сложно получить данные для установления механизмов редокс-превращений соединений из-за конкурирующего восстановления протонов среды. Применение апротонных органических растворителей позволяет более детально определять электрохимические характеристики и изучать процессы электрохимического гидрирования органических соединений. В обзоре систематизированы результаты исследований электрохимического восстановления левулиновой кислоты в водных, водно-органических и органических средах на различных электродных материалах. Рассмотрено влияние природы среды и материала электрода на процесс электровосстановления левулиновой кислоты.

Ключевые слова: электрохимия, восстановление, гидрирование, левулиновая кислота, γ-валеролактон, валериановая кислота, механизм реакции.

Для цитирования: Кузин Н.Д., Воронов С.А., Гузей А.А., Остапенко И.А., Зимонин Д.В., Бурмакина Г.В. Электрохимическое восстановление левулиновой кислоты (обзор) // Химия растительного сырья. 2026. №4. С. 52–71. https://doi.org/10.14258/jcprm.20260418520.

Введение

Актуальность изучения превращений компонентов растительного сырья и продуктов его переработки в современном мире становится все более очевидной, особенно на фоне резкого сокращения запасов ископаемого углеродсодержащего сырья, являющегося основой для развития множества отраслей – от энергетики до производства. Запасы угля, нефти и газа с каждым годом истощаются, что ставит под угрозу устойчивость экономик и благосостояние будущих поколений. Альтернативой углеводородным ископаемым ресурсам является возобновляемое растительное сырье и продукты его переработки, в том числе лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ). Переработка ЛЦБ как отходов деревообрабатывающего и сельскохозяйственного производства, позволяет решать множество задач с уменьшением вреда для экологии. Одним из основных продуктов кислотного каталитического гидролиза ЛЦБ является левулиновая кислота (ЛК) – молекулярная платформа для синтеза ряда ценных химических продуктов с высокой добавленной стоимостью на биологической основе: растворителей, полимеров, фармацевтических препаратов, ароматизаторов, пластификаторов и др. [1–10], а также производства жидкого биотоплива [11–14]. Большинство методов конверсии ЛК основаны на традиционных каталитических процессах гидрирования [15–56]. Такие процессы протекают в

* Автор, с которым следует вести переписку.

атмосфере водорода при высоких температуре и давлении с использованием катализаторов, содержащих металлы платиновой группы. Перспективным путем превращений левулиновой кислоты является электрохимическое гидрирование, преимущества которого – возможность проводить реакции в мягких условиях: низких рабочих температурах и атмосферном давлении, на различных электродных материалах [57–80], с участием электронов, что исключает дополнительное привлечение химических восстановителей или окислителей и приводит к минимальному образованию побочных продуктов [81], а также позволяет контролировать селективность процесса при помощи плотности тока, потенциала и материала рабочего электрода и легко автоматизировать процесс. В связи с этим для понимания происходящих процессов и выбора условий их протекания существует необходимость установления механизмов электрохимических превращений продуктов переработки возобновляемого растительного сырья. Опубликованные к настоящему времени работы по электрохимическому гидрированию левулиновой кислоты немногочисленны и посвящены в основном исследованиям в водных растворах [57–77] и не дают исчерпывающего представления о механизмах реакций вследствие низкого перенапряжения водорода в результате конкурирующего восстановления протонов среды. В работах [78, 79] предложено использовать органические апротонные растворители в присутствии доноров протонов. Применение неводных сред, имеющих дефицит протонов, значительно упрощает установление механизма электродных реакций. Благодаря электрохимической стабильности в широкой области потенциалов апротонные органические растворители позволяют непосредственно из циклических вольтамперограмм определять электрохимические характеристики соединений (количество стадий, потенциал полуволны, количество электронов, обратимость и др.).

Цель настоящего обзора – систематизировать данные по электрохимическому восстановлению левулиновой кислоты в водных, водно-органических и органических средах на различных электродных материалах.

Водная среда

В водных средах электрохимическое восстановление левулиновой кислоты протекает с преимущественным образованием γ-валеролактона (ГВЛ) и/или валериановой кислоты (ВК) и существенно зависит от pH электролита, природы материала рабочего электрода.

Нейтральная и щелочная среда. Основным продуктом электрохимического восстановления левулиновой кислоты в щелочных и нейтральных водных растворах является γ-валеролактон. Процесс восстановления левулиновой кислоты с образованием γ-валеролактона на свинцовом катоде в щелочной среде описан еще Tafel в 1911 г. [57]. В статье Santos с сотрудниками [58] изучено восстановление левулиновой кислоты на Fe и Pb электродах в щелочных (1 M NaOH) водных растворах до γ-валеролактона. Показано, что на Fe электроде конверсия левулиновой кислоты составляет 24.5%, селективность по ГВЛ 74.5% и фарадеевская эффективность 18.5%, на Pb электроде – конверсия ЛК 19.6%, селективность по ГВЛ 48.7% и фарадеевская эффективность 21.1%. В работе Cai с сотр. [59] на Fe электроде при pH = 14 левулиновая кислота восстанавливается до ГВЛ с фарадеевской эффективностью 86%. На Ru и Ni электродах при pH = 14 [60] гидрирование левулиновой кислоты приводит к образованию ГВЛ с выходами 51.3% и 49.4% соответственно. На Ru и стеклоуглеродном (СУ) электродах при восстановлении ЛК получена валериановая кислота с выходом 8.8 и 13.7% соответственно [60]. На Pb электродах в нейтральной среде левулиновая кислота гидрируется с образованием γ-валеролактона, однако конверсия ЛК и фарадеевская эффективность низкие – 1.3 и 6.2% соответственно [61]. В работе [62] показано, что в нейтральных (pH = 7) и щелочных (pH = 10 и pH = 13) условиях конечным продуктом восстановления ЛК на Pb электроде является 4-гидроксипентановая кислота (4-ГПК).

Восстановление левулиновой кислоты на многокомпонентных CuNi, CuRu, NiRu, CuNiRu электродах при pH = 14 приводит к преимущественному образованию γ-валеролактона и менее 7% валериановой кислоты [60]. В нейтральной среде и 0.1 M растворе KOH на 5-In/CFs, 10-In/CFs и 50-In/CFs нанокатализаторах наблюдается низкая конверсия левулиновой кислоты (менее 5%), на 10-In/CFs в нейтральной среде образуется валериановая кислота с селективностью 76.6%, на 50-In/CFs электроде как в нейтральной, так и щелочной среде ЛК восстанавливается до валериановой кислоты с селективностью 84.74% и 94% соответственно [63].

Известно [61], что в нейтральных и щелочных растворах левулиновая кислота находится в виде левулинатов. С точки зрения термодинамики при их электрохимическом восстановлении (+0.08 В отн. в.э.) образуются валераты по реакции (рис. 1).

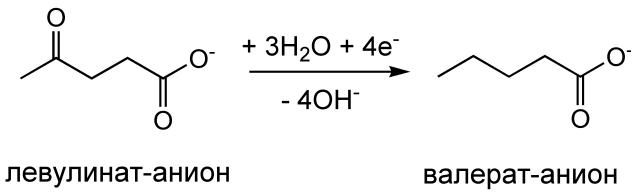


Рис. 1. Электрохимическое восстановление левулинат-аниона до валерат-аниона

Вследствие того, что левулиновая кислота в нейтральных и щелочных средах находится в виде аниона, ее адсорбция на отрицательно заряженной поверхности электрода незначительна. Однако, как показано в работе [60], восстановление ЛК протекает с образованием γ-валеролактона и малых количеств валериановой кислоты. Такое электрохимическое поведение левулиновой кислоты в щелочных средах Vilariño с сотр. объясняет несколькими факторами:

а) уменьшением количества протонов вследствие их взаимодействия с гидроксид-ионами среды при высоком pH, что затрудняет стадию сопряженного с протоном переноса электронов, необходимых для гидрирования ЛК с образованием γ-валеролактона или промежуточных продуктов до валериановой кислоты;

б) конкурирующей реакцией выделения водорода на электродах при необходимых для гидрирования левулиновой кислоты отрицательных значениях потенциалов;

в) поверхностной коррозией с образованием оксидов металлов в щелочных растворах при высоких отрицательных потенциалах и, как следствие, возможной пассивацией активных центров на электродной поверхности;

г) в щелочных растворах промежуточные продукты реакции восстановления левулиновой кислоты становятся менее стабильными, что приводит к образованию не целевых, а побочных продуктов.

Предложена схема электрохимического восстановления левулиновой кислоты в щелочной среде с образованием γ-валеролактона и валерат-аниона (рис. 2).

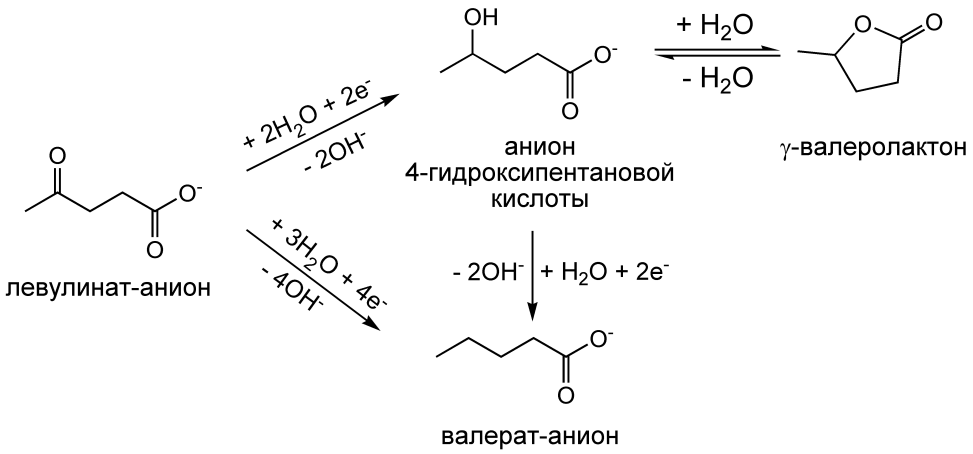


Рис. 2. Схема электрохимического восстановления левулиновой кислоты в щелочной среде

Кислая среда. В кислых водных средах электрохимическое восстановление левулиновой кислоты на различных металлических [58, 60–69, 73, 75], включая благородные (Ru [60], Pt [65, 75]) и неблагородные (Fe [58], In, Cd [64], Co, Ti [65], Zn [64, 65], Ni [58, 60, 64], Cu [58, 60, 65], Al [64, 67, 69], Pb [58, 61, 62, 64–69, 73, 76]), углеродсодержащих [58, 60, 67, 69] и многокомпонентных [60, 63, 70–74] электродных материалах приводит к образованию в качестве основных продуктов γ-валеролактона и/или валериановой кислоты.

Показано, что в 0.5 М водном растворе H_2SO_4 на Cu, Fe и Ni катодах восстановление левулиновой кислоты в зависимости от условий процесса приводит к образованию ГВЛ и/или ВК, на графитовых электродах – к γ-валеролактону [58, 61, 64]. На Cu и графитовом электродах в 0.2 М растворе H_2SO_4 образуется ГВЛ, однако конверсия ЛК и фарадеевская эффективность достаточно низкие [58, 65]. Электрохимическое восстановление левулиновой кислоты на других электродах, таких как Al [64], Co и Ti [65], протекает с низкой конверсией ЛК и приводит к образованию смеси продуктов γ-валеролактона и валериановой

кислоты. Vilariño с сотр. исследован процесс гидрирования левулиновой кислоты на Ru электроде в 0.5 М растворе H_2SO_4 до γ-валеролактона как основного продукта с конверсией ЛК 88.1% и селективностью 60% и валериановой кислоты как побочного с селективностью 18% [60]. В статье Lucas [62] восстановление левулиновой кислоты на Pb электроде в кислой среде при pH = 3.8 приводит к образованию 4-гидроксипентановой кислоты с селективностью 12.7%, а также ВК и ГВЛ с селективностью 7.5 и 3.6% соответственно при конверсии ЛК 40%. При уменьшении pH до 0 гидрирование левулиновой кислоты протекает в основном до ВК с селективностью 69.8% и образованием следовых количеств ГВЛ при конверсии ЛК менее 80%.

Ранее Bisselink с сотр. [64] показали, что электрохимическое восстановление левулиновой кислоты на Pb электроде в 1 М водном растворе H_2SO_4 с 98.6% конверсией ЛК приводит к образованию валериановой кислоты с селективностью 94%. При использовании Cd электрода конверсия ЛК и селективность по ВК незначительно снижаются до 98 и 91.9% соответственно. На In и Zn электродах наблюдается увеличение селективности по ВК до 99.1% и 95.5%, но при этом конверсия ЛК снижается до 88.4 и 65.1% соответственно [64]. Du с сотр. [65] получили валериановую кислоту с селективностью 99% на Zn и Pt электродах в 0.2 М H_2SO_4, однако конверсия ЛК составляла 18% на Zn электроде и только 5% на Pt электроде. С увеличением кислотности раствора до 1 М H_2SO_4 конверсия ЛК на Zn электроде увеличивается до 65%, но при этом уменьшается селективность образования ВК до 95.5% [65]. Qui с сотр. исследовали процесс электрохимического гидрирования левулиновой кислоты с добавлением муравьиной кислоты на Pb электроде в 0.5 М растворе H_2SO_4, при котором наблюдается фарадеевская эффективность более 47% и высокая селективность по валериановой кислоте более 90% [66].

В работах [67–69] показано, что электрохимическое гидрирование левулиновой кислоты в 0.5 М H_2SO_4 водном растворе на алюминиевом, свинцовом, графитовом и стеклоуглеродном электродах протекает до валериановой кислоты. Степень конверсии ЛК снижается в ряду электродов Pb > СУ > Al > графит, а селективность по ВК возрастает в ряду: СУ < графит < Al < Pb.

Электрохимическое восстановление левулиновой кислоты на многокомпонентных электродных материалах изучено в работах [60, 63, 70–74]. Zhang [70] исследовал M/CFs [M = Pb, Cd, Co, Ni, Cu, Bi, Pt] электроды в качестве электрокатализаторов восстановления левулиновой кислоты до валериановой. Наилучшие характеристики показали Pb/CFs, Cd/CFs электроды. Несмотря на то, что для Pb/CFs, Cd/CFs электродов близки значения конверсии ЛК и фарадеевской эффективности, для Cd/CFs электрода наблюдается более низкая селективность по ВК. Для катализаторов M/CFs [M = Co, Ni, Cu, Bi, Pt] процесс электрохимического гидрирования левулиновой кислоты сопровождается интенсивным выделением водорода, что приводит к низкой фарадеевской эффективности. Электрод Co/CFs электрод показал более высокие значения селективности по ГВЛ, чем по ВК, однако применение этого электрода затруднено из-за низкой фарадеевской эффективности. Изучены биметаллические электроды состава MM'/CFs [M, M' = Pb, Sn, In, Cd]. На PbCd/CFs, InCd/CFs, InPb/CFs электродах наблюдаются более высокие значения конверсии левулиновой кислоты и фарадеевской эффективности по сравнению с другими изученными в работе электродами [71]. Исследован ряд электродов состава In_xPb_{100-x}/CFs. На всех электродах происходит восстановление левулиновой кислоты с образованием валериановой. $In_{72.4}Pb_{27.6}$/CFs электрод показал максимальную селективность по ВК 99.7% с конверсией ЛК 86.2% [71]. С использованием в качестве электрода наночастиц 5-In/CFs, 10-In/CFs и 50-In/CFs в 0.1 М H_2SO_4 конверсия ЛК менее 25%, с селективностью по ВК более 80% и по ГВЛ менее 9% на всех катализаторах [63]. В статье Liu с сотр. [72] показано, что электровосстановление левулиновой кислоты на β-PbO/Pb электроде приводит к образованию валериановой кислоты с конверсией ЛК 85% и селективностью по ВК 90%. Yuan с сотр. изучено восстановление ЛК на нанокристаллическом катализаторе β-PbO-In_2O_3 (1 : 2), для которого селективность по ВК 97.8% фарадевская эффективность 89.2% и конверсия ЛК 41.4% [73]. Vilariño с сотр. [60] изучено восстановление левулиновой кислоты в 0.5 М растворе H_2SO_4 на би- и полиметаллических катализаторах типа CuNi, CuRu, NiRu, CuNiRu. Показано, что в кислой среде наиболее эффективными являются Ni-содержащие электроды. Так, на CuNi и CuNiRu электродах ЛК восстанавливается с конверсией 85% и селективностью по ГВЛ 94% при фарадеевской эффективности 80%. Исследованы катализаторы CuNi и CuNiRu, нанесенные на графеновые наностенки [74]. Обнаружено, что при низких температурах на всех используемых катализаторах селективно образуется 4-гидроксипентановая кислота, при повышении температуры увеличивается селективность по ГВЛ и уменьшается по 4-ГПК.

С термодинамической точки зрения [61] электрохимическое гидрирование левулиновой кислоты с образованием валериановой является благоприятным процессом, так как обратимый потенциал восстановления левулиновой кислоты с образованием валериановой на 0.54 В положительнее, чем обратимый

потенциал реакции выделения водорода (отн. в.э.) во всем диапазоне pH. Поскольку реакция восстановления левулиновой кислоты протекает с присоединением протонов и элиминированием воды, обратимый потенциал изменяется в соответствии с pH электролита. В кислой среде (при pH = 0 и комнатной температуре) левулиновая кислота и валериановая являются термодинамически стабильными формами, что позволяет карбонильной группе левулиновой кислоты восстанавливаться до метильной группы с образованием валериановой кислоты по реакции (рис. 3).

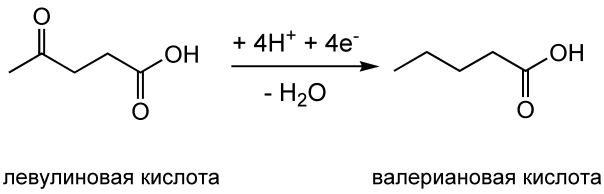


Рис. 3. Электрохимическое восстановление левулиновой кислоты до валериановой

При восстановлении левулиновой кислоты в кислой среде протекают конкурирующие реакции: электрохимическое восстановление протонов (ЭВП) до водорода и гидрирование ЛК. На образование промежуточных продуктов, формирование конечных и механизм реакции восстановления ЛК в целом существенно влияет ЭВП. На металлических электродах процесс ЭВП, как правило, протекает при более положительных значениях потенциалов, чем реакция гидрирования левулиновой кислоты, причем реальные потенциалы их восстановления зависят от восстановления самих протонов до водорода, так называемого перенапряжения водорода – разности потенциалов между термодинамически обратимым равновесным потенциалом полуреакции $2H^+/H_2$ и потенциалом, при котором экспериментально наблюдается редокс-реакция восстановления протонов ($\eta = E_{cat/2}-E_0$). Механизм восстановления ЭВП предложен в работах [83, 84]. Показано, что электрохимическое выделение водорода – это многостадийный процесс, который может протекать по различным механизмам в зависимости от условий (среда, материал электрода). Восстановление протонов начинается с их разряда на поверхности катода, что приводит к образованию адсорбированных атомов водорода. В зависимости от лимитирующей стадии могут протекать различные процессы, которые зависят от диапазона перенапряжения и энергии связи адсорбированного водорода на поверхности электрода. Для электродов с низким перенапряжением водорода, таких как Pt, Ni, Fe, большинство протонов адсорбируется на поверхности электрода и далее происходит их рекомбинация с образованием молекулярного водорода. На электродах с высоким перенапряжением водорода (Cu, Al, Pb) предпочтительным является взаимодействие адсорбированного на поверхности катода атомарного водорода с протоном из раствора и присоединением электрона. В дальнейшем происходит десорбция адсорбированного на поверхности электрода молекулярного водорода. При восстановлении редокс-активных органических веществ, таких как левулиновая кислота, присутствие протонов в кислом водном растворе может менять процессы, наблюдаемые на электродах. Так, в растворе может происходить их взаимодействие с протонами с образованием новой редокс-активной протонированной формы, которая восстанавливается легче, чем органическое соединение. В результате наблюдаемые процессы электрохимического восстановления будут определяться энергией адсорбции веществ, присутствующих в растворе, на поверхности электрода. В таких системах на электродах могут протекать несколько конкурирующих процесса: реакция выделения водорода, электрокаталитическое гидрирование введенного органического соединения, электрохимическое восстановление соединения или его протонированной формы и др. Для левулиновой кислоты целевым процессом является электрохимическое гидрирование, в то время как другие реакции будут снижать конверсию этого процесса. Таким образом, для протекания электрохимического гидрирования левулиновой кислоты взаимодействие протонов и введенного соединения на поверхности электрода должно происходить быстрее и быть термодинамически более предпочтительным, чем другие процессы.

Механизм реакции гидрирования веществ зависит от энергии адсорбции молекул основных компонентов системы на поверхности электрода. Если разряд протонов происходит легче, чем разряд восстанавливаемого соединения из-за медленной рекомбинации атомов водорода на поверхности, то гидрирование может протекать с последующим разрядом и десорбцией с электрода. Эти условия выполняются для металлов, на которых медленной стадией ЭВП является рекомбинация адсорбированных атомов водорода, то есть

на металлах с низким перенапряжением водорода. Атомы водорода, накапливающиеся на поверхности металла при его катодной поляризации, могут служить гидрирующим агентом аналогично тому, как происходит при традиционном каталитическом гидрировании. Отличие заключается в том, что атомарный водород образуется за счет электрохимической реакции на катоде, а не за счет диссоциации молекулярного водорода. В этом случае процесс восстановления левулиновой кислоты, то есть гидрирования, протекает с участием адсорбированных атомов водорода по электрокаталитическому механизму. Такой механизм наблюдается, когда предпочтительным является электровосстановление левулиновой кислоты. Когда скорости восстановления протонов и ЛК близки или совпадают, гидрирование ЛК может происходить за счет рекомбинации адсорбированных молекул на поверхности электрода. На металлических электродах чем ниже перенапряжение водорода на металле, тем выше каталитическая активность металла по отношению к реакции рекомбинации атомарного водорода. Перенапряжение водорода увеличивается в ряду металлов: Pt < Ni < Fe < Cu < Al < Pb и, соответственно, уменьшается каталитическая активность выделения водорода, препятствующая его образованию, но способствующая восстановлению органического соединения. Перенапряжение водорода на свинцовом электроде особенно велико, поэтому применение Pb катода позволяет проводить более полное восстановление левулиновой кислоты с образованием валериановой, которое не происходит на Pt электроде вследствие выделения водорода. Кроме того, в сильнокислой среде (pH = 0) происходит протонирование левулиновой кислоты по кислороду карбонильной группы и образующаяся форма $[ЛК\text{-}H]^+$ [62, 70], электростатически адсорбируется на поверхности катода. Комбинация адсорбированной левулиновой кислоты и адсорбированного атомарного водорода на поверхности металлического электрода является «ключом» к образованию валериановой кислоты.

В ряде работ [60, 64, 70, 74] в кислых водных растворах приведен адаптированный для левулиновой кислоты механизм ее электрохимического восстановления (рис. 4), основанный на общем механизме восстановления карбонильной группы в кетонах, предложенном еще А.П. Томиловым в 1976 г. [82], с образованием нескольких конечных продуктов: γ-валеролактона, валериановой кислоты и пинакола. Преимущественное образование того или иного продукта в значительной степени зависит от условий процесса [65, 70]. Показано, что одноэлектронное восстановление левулиновой кислоты протекает с образованием радикала 4-гидроксипентановой кислоты, дальнейшие превращения которого приводят к различным продуктам [60, 64, 70, 74, 82]. Так, гидрирование радикала 4-ГПК приводит к образованию 4-гидроксипентановой кислоты, в результате дегидратации которой образуется ГВЛ, а двухэлектронного восстановления – валериановая кислота. Валериановую кислоту также можно получить превращением радикала 4-ГПК на поверхности катода через промежуточный металлоорганический комплекс с последующим его одноэлектронным восстановлением. Кроме того, радикал 4-гидроксипентановой кислоты может превращаться в пинакол путем димеризации.

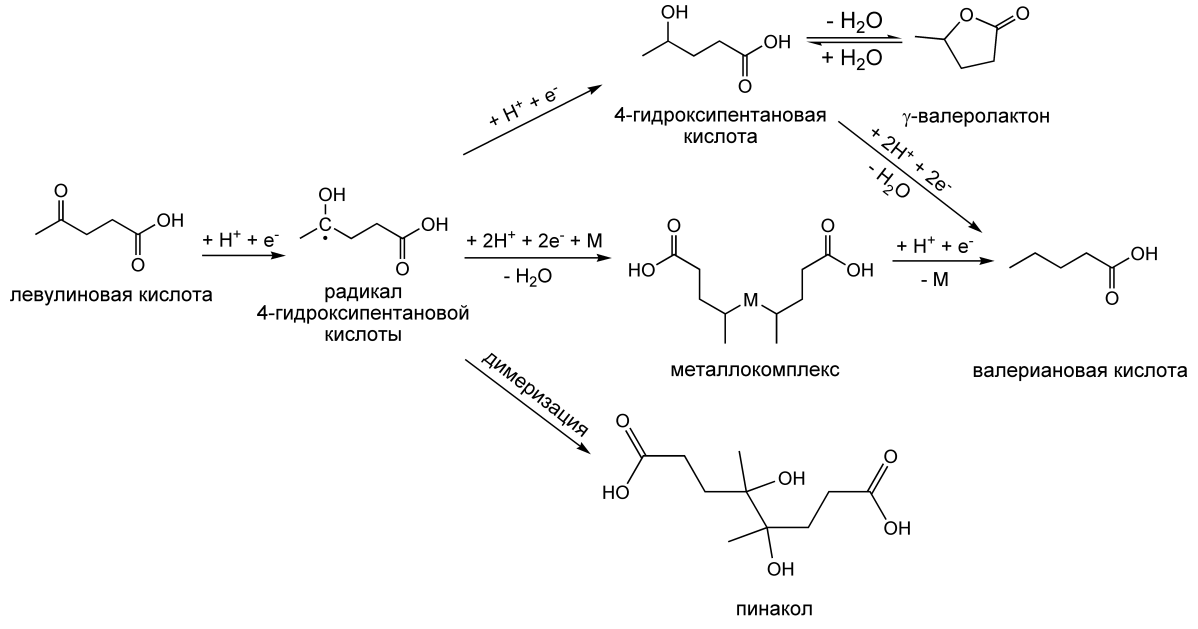


Рис. 4. Схема электрохимического восстановления левулиновой кислоты в кислой среде [60, 64, 70, 74, 82]

Водно-органическая среда

Электрохимическое восстановление левулиновой кислоты на Pt электроде в смеси ацетонитрил/вода (1 : 1) (рис. 5) изучено в работе [75]. Показано, что добавление ацетонитрила к водному раствору приводит к увеличению рабочей области потенциалов по сравнению с водной средой, что позволяет в таком электролите фиксировать хорошо определяемую двухэлектронную волну восстановления левулиновой кислоты до γ-валеролактона [75].

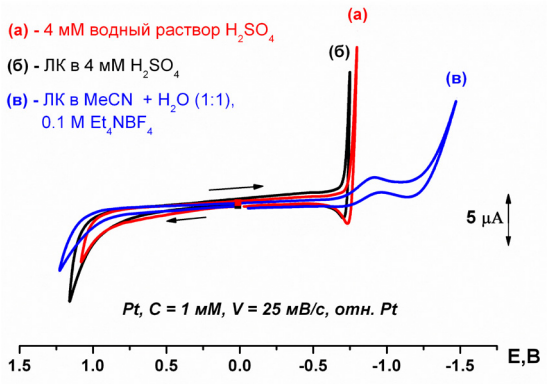


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы левулиновой кислоты в различных средах

Электрохимическое восстановление левулиновой кислоты с образованием валериановой на Pb электроде и дальнейшим ее окислением на Pt электроде в н-октан в водном, водно-метанольном и метанольном растворах изучено в работе [76]. Высокоэффективный и селективный способ электровосстановления левулиновой кислоты до γ-валеролактона с использованием частично окисленного PbS в качестве электрокатализатора в тройном электролите, состоящим из [Bmim]BF_4-MeCN-H_2O (Bmim = 1-бутил-3-метилимидазол), предложен Wu с сотр. в работе [77].

Органическая среда

Некоторые аспекты механизма электрохимического восстановления левулиновой кислоты в водных средах остаются до конца неясными вследствие того, что процесс в водных растворах конкурирует с реакцией выделения водорода, что делает затруднительным определение количества, последовательности стадий и их электрохимических характеристик (рис. 6а, б). В связи с этим применение неводных сред, имеющих дефицит протонов, значительно упрощает установление механизма электродных реакций [69, 78] (рис. 6в, г).

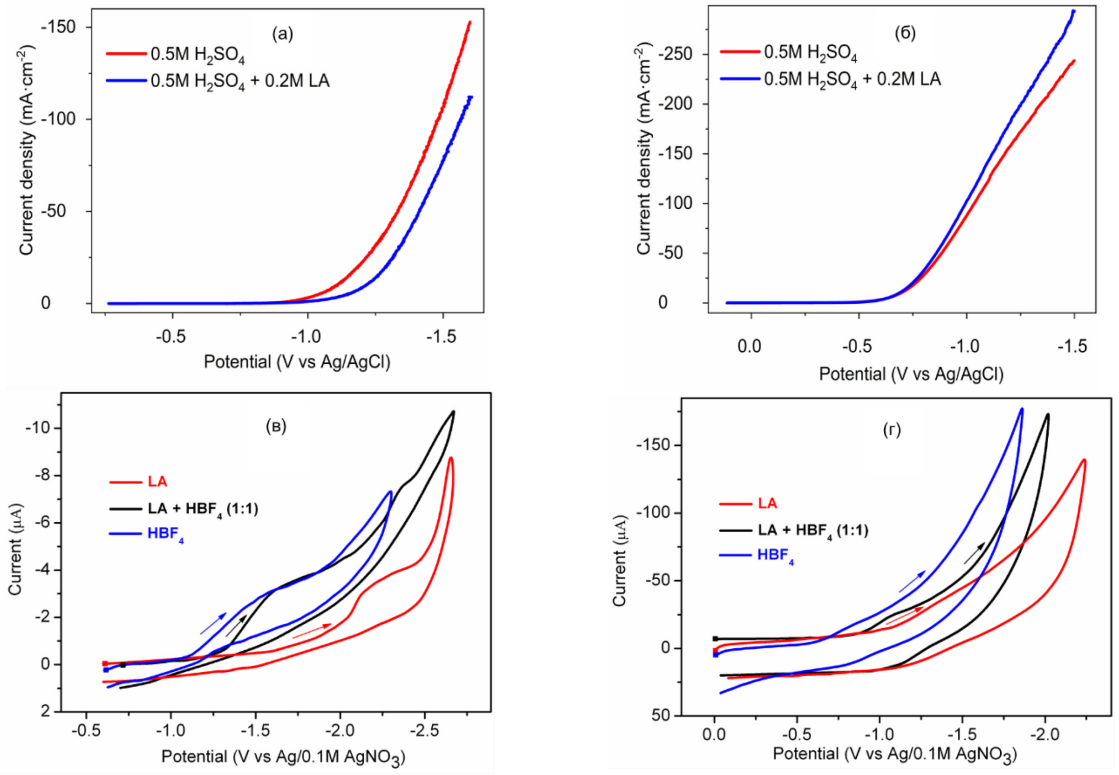


Рис. 6. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала восстановления протонов и ЛК в водной среде на Al (а) и графитовом (б) электродах и циклические вольтамперограммы HBF_4, ЛК, ЛК+HBF_4 (1 : 1) на Al (в) и графитовом (г) электродах в ацетонитриле [69]

В водных растворах электрохимические характеристики соединений оцениваются по наклону вольтамперных кривых (рис. 6а, б). Использование апротонных органических растворителей, благодаря их электрохимической стабильности в широкой области потенциалов, позволяет изучать редокс-превращения веществ более детально, определяя такие электрохимические характеристики как количество стадий, значение потенциала их полуволн, количество электронов, участвующих в каждой электродной стадии, и ее обратимость, т.е. устойчивость соединений в редокс-реакциях [69, 78], и, соответственно, варьировать условия протекания электрохимических реакций.

Органический растворитель

В работах [78, 79] электрохимическое восстановление левулиновой кислоты изучено на Pt электроде в разных органических растворителях: ацетонитрил, этанол, ацетон, диметилсульфоксид (ДМСО) (рис. 7). Показано, что левулиновая кислота в ацетонитриле, этаноле и ацетоне восстанавливается в одну двухэлектронную необратимую стадию. В диметилсульфоксиде наблюдается разделение двухэлектронной волны восстановления ЛК на две одноэлектронные, благодаря большей устойчивости в этом растворителе образующегося продукта одноэлектронного восстановления ЛК, по данным работы [75] – радикала 4-гидроксипентановой кислоты, восстанавливающегося на второй стадии. Известно [85], что в апротонных растворителях, обладающих более высокими значениями диэлектрической проницаемости ε и вязкости растворов, таких как ДМСО, увеличивается стабильность интермедиатов редокс-реакций, вследствие чего наблюдается постадийный перенос электронов.

Значения потенциалов восстановления левулиновой кислоты в зависимости от природы растворителя смещаются в катодную область в ряду: ДМСО > ацетонитрил > ацетон > этанол. Наблюдаемую закономерность также можно объяснить различной диэлектрической проницаемостью ε этих растворителей, способствующей стабилизации образующихся заряженных соединений за счет их сольватации, и тем самым изменению их устойчивости [86]. Установлено, что электрохимическое восстановление левулиновой кислоты в изученных органических средах протекает с присоединением двух электронов и образованием γ-валеролактона (рис. 8).

В работах [69, 75, 78] на примере левулиновой кислоты показано, что оптимальным растворителем для изучения механизма электрохимического восстановления компонентов растительного сырья и продуктов его переработки благодаря широкой области рабочих потенциалов является ацетонитрил.

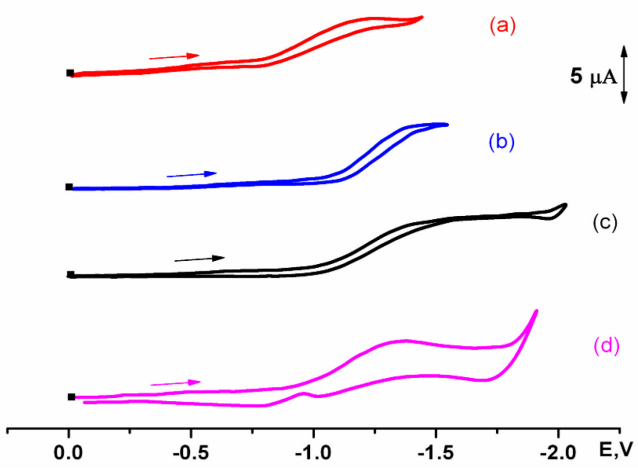


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы левулиновой кислоты в (a) – этаноле, (b) – ацетоне, (c) – ацетонитриле, (d) – ДМСО (Pt, 0.1 M Et_4NBF_4, C = 4 мМ, *v* = 25 мВ/с, отн. Pt) [78, 79]

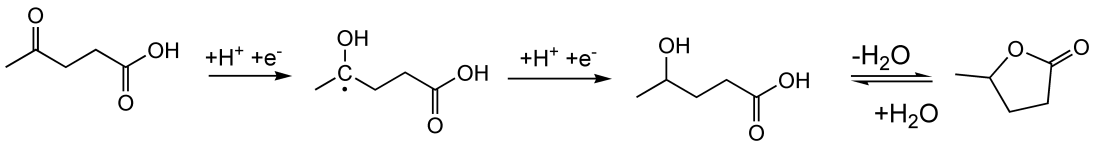


Рис. 8. Схема электрохимического восстановления левулиновой кислоты до γ-валеролактона

Рабочий электрод

Восстановление левулиновой кислоты на разных электродных материалах (Pt, Rh, СУ, графит, Ni, Cu, Al, Pb) в ацетонитриле без добавления и в присутствии донора протонов (HBF_4) изучено в работах [69, 75, 78]. Показано, что левулиновая кислота в ацетонитриле без добавления доноров протонов на всех изученных электродах восстанавливается с образованием γ-валеролактона. На Pt, Rh, СУ и Cu электродах процесс восстановления ЛК протекает в одну двухэлектронную стадию, на никелевом – в две последовательные одноэлектронные стадии (рис. 9). На свинцовом электроде волна восстановления ЛК практически сливается с разрядкой фонового электролита, что затрудняет однозначное определение ее электрохимических характеристик. Значения потенциалов восстановления левулиновой кислоты зависят от материала электрода и смещаются в анодную область в ряду: Al ~ СУ < Rh < Ni < Pt < Cu < Pb. Образование ГВЛ при восстановлении ЛК на Pt и Cu электродах происходит с низкой конверсией ЛК – 15 и 7% соответственно, на других электродах наблюдается еще более низкая конверсия ЛК – менее 5%.

Добавление доноров протонов в ацетонитрильный раствор левулиновой кислоты приводит к изменению механизмов ее восстановления и образованию γ-валеролактона и/или валериановой кислоты. Электрохимический процесс восстановления ЛК существенно зависит от природы материала электрода и количества добавленных протонов вследствие протекания конкурирующих процессов: электрохимического восстановления протонов до молекулярного водорода и гидрирования левулиновой кислоты. В работе [78] приведены циклические вольтамперограммы восстановления левулиновой кислоты на Pt электроде без добавления и в присутствии протонов (рис. 10).

На циклической вольтамперограмме восстановления ЛК в присутствии протонов можно выделить три области потенциалов, которые соответствуют этим процессам:

(I) – в диапазоне изменения потенциалов от 0.0 до -0.37 В происходит разрядка протонов с образованием адсорбированного на поверхности катода атомарного водорода;

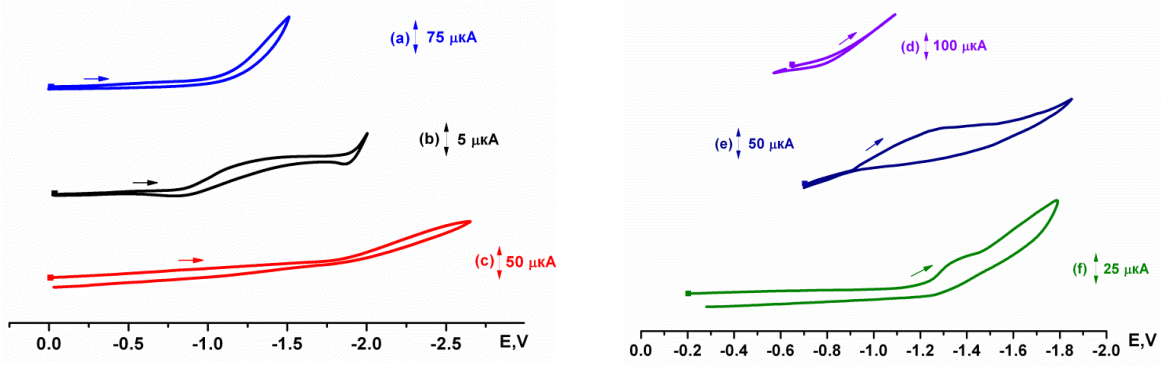


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы левулиновой кислоты в ацетонитриле на (a) – Rh, (b) – Pt, (c) – СУ, (d) – Pb, (e) – Cu, (f) – Ni электродах (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4, C = 4 мМ, v = 25 мВ/с, отн. Pt) [75, 78]

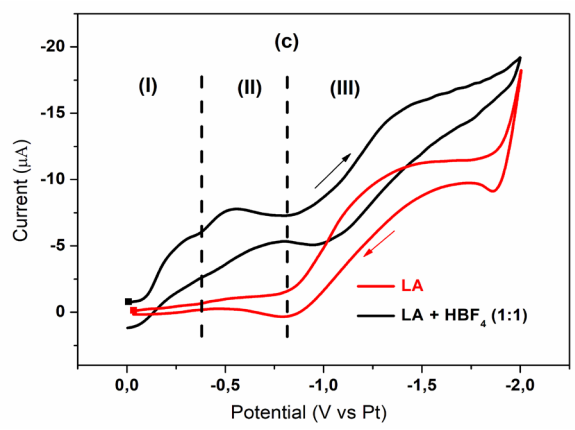


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы ЛК и ЛК+HBF_4 (1 : 1) на Pt электроде (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4, C = 4 мМ, v = 25 мВ/с) [78]

(II) – в диапазоне изменения потенциалов от -0.37 до -0.75 В наблюдается уменьшение концентрации атомарного водорода за счет его рекомбинации до молекулярного водорода;

(III) – в диапазоне изменения потенциалов от -0.75 до -2.00 В происходит восстановление ЛК с образованием γ-валеролактона и незначительных количеств валериановой кислоты (т.е. протекает сопряженный протон-электронный перенос заряда).

Восстановление левулиновой кислоты на Rh и СУ электродах в ацетонитриле с добавлением донора протонов протекает подобно процессу на Pt электроде – в три стадии (рис. 10, 11). Следует отметить, что при этом на этих электродах наблюдается большая разность между потенциалами восстановления протонов и левулиновой кислоты (области I и III). Однако на Rh и СУ электродах восстановление левулиновой кислоты приводит к образованию γ-валеролактона и только в присутствии донора протонов, на Pt электроде – γ-валеролактону и 7% валериановой кислоты.

На никелевом электроде процесс восстановления левулиновой кислоты отличается от поведения на платиновом, родиевом и стеклоуглеродном электродах (рис. 12). Восстановление левулиновой кислоты на никелевом электроде в присутствии протонов протекает при более положительных значениях потенциалов, чем без протонов, что обусловлено образованием протонированной формы, которая лучше адсорбируется на поверхности катода по сравнению с органическим соединением. Протонирование молекулы левулиновой кислоты по атому кислорода карбонильной группы, с одной стороны обуславливает перераспределение электронной плотности в молекуле с уменьшением ее на связи углерод-кислород, с другой – облегчает подход такой в целом положительно заряженной частицы к отрицательно заряженной поверхности электрода [87]. В результате восстановления левулиновой кислоты на Ni электроде в ацетонитриле в присутствии донора протонов образуется ГВЛ с конверсией 25%.

На медном и свинцовом электродах гидрирование левулиновой кислоты протекает по другому механизму, чем процесс восстановления ЛК на Pt, Rh, СУ и Ni электродах (рис. 13). Установлено, что гидрирование левулиновой кислоты на Cu и Pb электродах в присутствии протонов происходит при потенциалах близких к значениям потенциалов восстановления протонов до атомарного водорода, что приводит к более полному восстановлению ЛК до γ-валеролактона и/или валериановой кислоты.

На медном электроде в присутствии донора протонов левулиновая кислота восстанавливается с образованием смеси ГВЛ и ВК, на Pb электроде – преимущественно до валериановой кислоты. В работе [80] оптимизированы условия электрохимического восстановления ЛК до ВК на Pb электроде в ацетонитриле. Установлены оптимальные условия, обеспечивающие выход валериановой кислоты 50% с конверсией левулиновой кислоты 70%. Показано, что на Cu и Pb электродах при добавлении протонов может протекать ряд последовательно-параллельных и сопряженных реакций, которые могут включать восстановление протонов, левулиновой кислоты, ее протонированной формы на поверхности электродов [69].

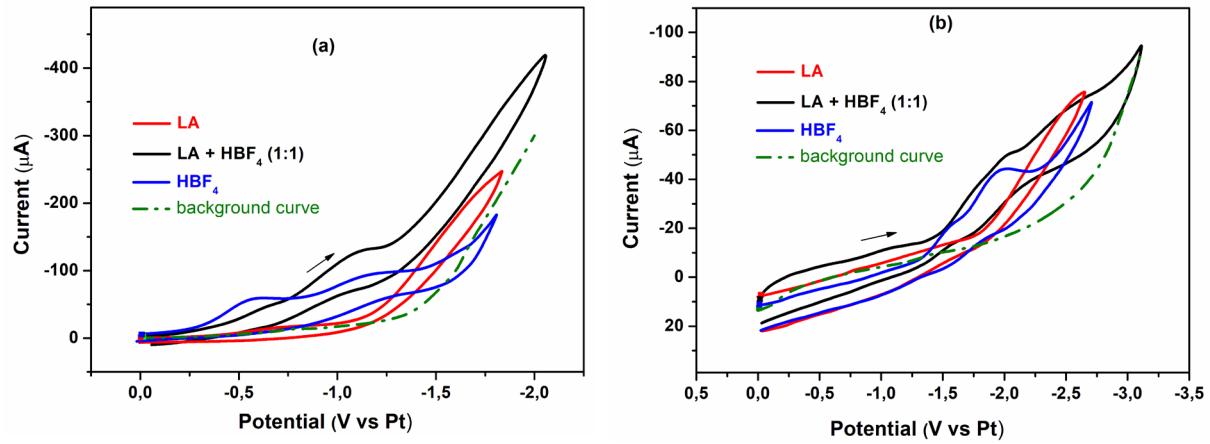


Рис. 11. Циклические вольтамперограммы ЛК на (a) – Rh; (b) – СУ электродах (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4, C = 4 мМ, *v* = 25 мВ/с) [78]

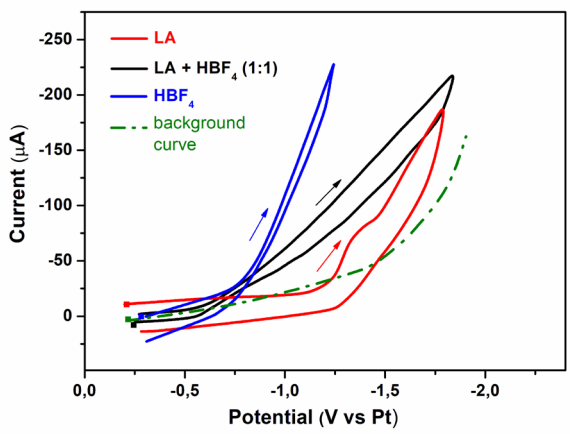


Рис. 12. Циклические вольтамперограммы HBF_4, ЛК, ЛК + HBF_4 (1 : 1) на Ni электроде (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4, C = 4 мМ, ν = 25 мВ/с) [78]

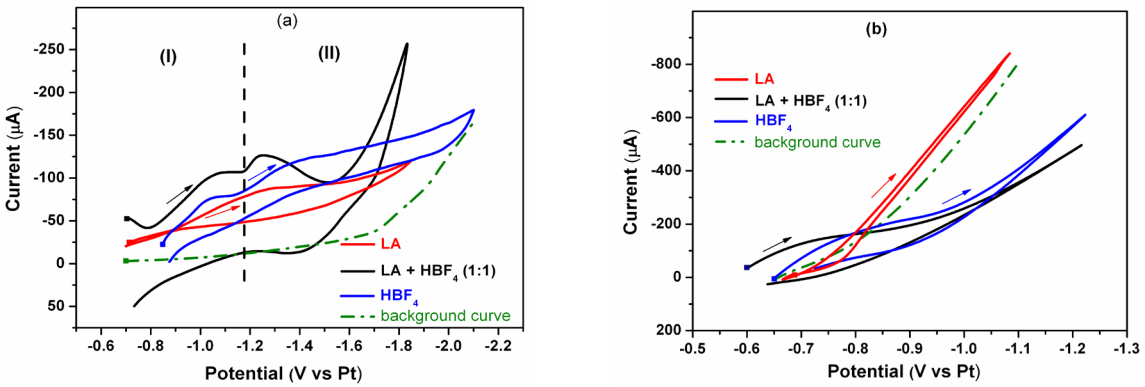


Рис. 13. Циклические вольтамперограммы HBF_4, ЛК, ЛК + HBF_4 (1 : 1) на Cu (a) и Pb (b) электродах (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4, C = 4 мМ, ν = 25 мВ/с) [78]

При восстановлении левулиновой кислоты на алюминиевом электроде в ацетонитриле в присутствии протонов, несмотря на большую разность между потенциалами восстановления протонов и ЛК, образуется γ-валеролактон и валериановая кислота, как на Cu электроде [69]. Такое электрохимическое поведение объясняется возможным образованием промежуточного металлокомплексного соединения алюминия на поверхности электрода в результате частичного растворения металла. Известно [64], что растворимость материала Al электрода на несколько порядков выше, чем у других металлов. Образующийся на поверхности электрода интермедиат – металлокомплексное соединение алюминия, в соответствии со схемой (рис. 2) способствует более полному четырехэлектронному восстановлению ЛК до ВК.

Таким образом, в работах [69, 75, 78–80] изучены процессы электрохимического восстановления левулиновой кислоты на разных электродных материалах (Pt, Rh, СУ, графит, Ni, Cu, Al, Pb) в ацетонитриле без добавления донора протонов и в их присутствии (рис. 14). Показано, что добавление протонов в систему приводит к возникновению двух конкурирующих электрохимических процессов: восстановления протонов до водорода и гидрирования левулиновой кислоты. При этом доминирование того или иного процесса зависит от материала катода и определяется величиной $\Delta E_{1/2}$ – разностью между потенциалами полуволн ($E_{1/2}$) восстановления протонов и левулиновой кислоты. На инертных катодах (Pt, Rh, СУ) с низкими потенциалами перенапряжения водорода, наблюдаются большие значения $\Delta E_{1/2}$, поэтому вначале происходит ЭВП, что снижает доступность протонов и приводит к образованию γ-валеролактона. Активные катоды (Ni, Cu, Al, Pb) с близкими значениями $E_{1/2}$ волн восстановления протонов и левулиновой кислоты способствуют эффективному восстановлению ЛК до γ-валеролактона и/или валериановой кислоты за счет генерации поверхностных комплексов металлов с ЛК, что снижает $\Delta E_{1/2}$.

Полученные результаты показывают, что $\Delta E_{1/2}$ играет важную роль в определении пути восстановления карбонильной группы левулиновой кислоты и преимущественного образования целевых продуктов. Величина $\Delta E_{1/2}$ зависит от условий процесса электровосстановления, которую можно определить из циклических вольтамперограмм соединений в органических средах в присутствии донора протонов.

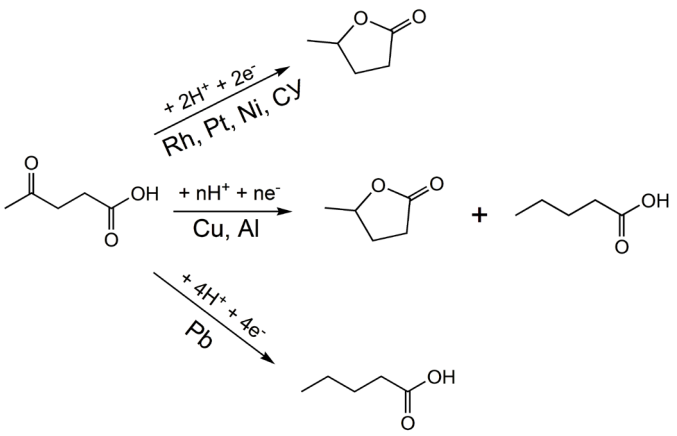


Рис. 14. Схема электрохимического восстановления левулиновой кислоты на различных электродах в ацетонитриле в присутствии донора протонов

Заключение

В обзоре систематизированы данные электрохимического восстановления левулиновой кислоты на различных электродах в водных, водно-органических и органических средах. Показано влияние среды и природы материала электрода на механизм и образование целевых продуктов.

Опубликованные к настоящему времени работы по электрохимической конверсии левулиновой кислоты посвящены в основном электрохимическому гидрированию в водных растворах, в которых электровосстановление ЛК протекает с преимущественным образованием γ-валеролактона и/или валериановой кислоты и зависит от pH раствора, природы материала рабочего электрода. При этом в кислой водной среде электрохимическое гидрирование левулиновой кислоты протекает более полно до ГВЛ и/или ВК по сравнению с щелочной средой, в которой наблюдается другой механизм, из-за чего затруднена кинетика реакции восстановления ЛК. Кроме того, в водных средах сложно получить исчерпывающее представление о механизмах, поскольку электрохимическое изучение редокс-превращений органических соединений ограничено из-за конкурирующего восстановления протонов среды. Применение апротонных органических растворителей позволяет непосредственно из циклических вольтамперограмм определять электрохимические характеристики соединений благодаря электрохимической стабильности в широкой области рабочих потенциалов. Однако электрохимическое восстановление ЛК в органических средах изучено значительно меньше, чем в водных. Рассмотрено влияние органической среды и материала рабочего электрода на механизм электрогидрирования ЛК. Установлено, что восстановление ЛК протекает по разным механизмам и приводит к образованию ГВЛ и/или ВК в зависимости от природы растворителя, добавления донора протонов, материала рабочего электрода. Показано, что при добавлении донора протонов в электрохимическую систему протекают два конкурирующих процесса: электрохимическое восстановление протонов до водорода и электрохимическое гидрирование левулиновой кислоты. При этом доминирование того или иного процесса зависит от материала катода и определяется величиной $\Delta E_{1/2}$ – разностью между потенциалами полуволн ($E_{1/2}$) восстановления протонов и ЛК. На инертных катодах (Pt, Rh, СУ) наблюдаются большие значения $\Delta E_{1/2}$ и ЛК восстанавливается до ГВЛ, на активных катодах (Ni, Cu, Al, Pb) с близкими значениями $E_{1/2}$ волн восстановления протонов и левулиновой кислоты процесс восстановления ЛК протекает более полно с образованием γ-валеролактона и/или валериановой кислоты. Таким образом, величина $\Delta E_{1/2}$ является ключевым параметром в определении пути восстановления ЛК и зависит от материала электрода. Измерение значений $\Delta E_{1/2}$ на различных электродах в апротонных органических средах с добавлением донора протонов может быть эффективным методом определения механизма электрохимического гидрирования продуктов переработки растительного сырья и выбора материала катода для достижения оптимальной конверсии и селективности процесса.

Систематизированные данные по электрохимическому восстановлению левулиновой кислоты в водных, водно-органических и органических средах на различных электродных материалах важны для выбора условий среды и материала рабочего электрода при получении из левулиновой кислоты γ-валеролактона и валериановой кислоты и дальнейшего использования в технологии электрохимического синтеза целевых продуктов.

Финансирование
Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES 2026-0009).

Конфликт интересов
Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ
Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы предоставите соответствующие ссылки на автора(ов), источник и Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Bozell J.J., Moens L., Elliott D.C., Wang Y., Neuenscwander 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). Pp. 227–239. https://doi.org/10.1016/S0921-3449(99)00047-6.
2. 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(4). Pp. 539–554. https://doi.org/10.1039/B922014C.
3. Pileidis F.D., Titirici M.-M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass // ChemSusChem. 2016. Vol. 9(6). Pp. 562–582. https://doi.org/10.1002/cssc.201501405.
4. Kang S., Yu J. An intensified reaction technology for high levulinic acid concentration from lignocellulosic biomass // Biomass and Bioenergy. 2016. Vol. 95. Pp. 214–220. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.009.
5. Tukacs J.M., Fridrich B., Dibo G., Szekely E., Miko E. Direct asymmetric reduction of levulinic acid to gamma-valerolactone: synthesis of achiral platform molecule // Green Chemistry. 2015. Vol. 17(12). Pp. 5189–5195. https://doi.org/10.1039/C5GC01099C.
6. Saravanamurgan S., Pandey A., Li H., Riisager A. Biomass, biofuel, biochemicals: Recent Advances in Development of Platform Chemicals. Elsevier, 2020. 494 p.
7. Hayes G.C., Becer C.R. Levulinic acid: A sustainable platform chemical for novel polymer architectures // Polymer Chemistry. 2020. Vol. 11(25). Pp. 4068–4077. https://doi.org/10.1039/D0PY00705F.
8. Serrano-Ruiz J.C., Wang D., Dumesic J.A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone // Green Chem. 2010. Vol. 12(4). Pp. 574–577. https://doi.org/10.1039/B923907C.
9. Mürtz S.D., Kuring N., Holzhäuser F.J., Palkovists R. Reviving electrocatalytic reductive amination: a sustainable route from biogenic levulinic acid to 1,5-dimethyl-2-pyrrolidone // Green Chemistry. 2021. Vol. 23(21). Pp. 8428–8433. https://doi.org/10.1039/D1GC02513A.
10. Prabhu P., Wan Y., Lee J.-M. Electrochemical Conversion of Biomass Derived Products into High-Value Chemicals // Matter. 2020. Vol. 3(4). Pp. 1162–1177. https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.09.002.
11. Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A. Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels // Energy Environ. Sci. 2011. Vol. 4(1). Pp. 83–99. https://doi.org/10.1039/C0EE00436G.
12. Wu J., Xu L., Li Y., Dong C.-L., Lu Y., Nga T.T.T., King Z., Li S., Zou Y., Wang S. Anodic cross-coupling of biomass platform chemicals to sustainable biojet fuel precursors // Journal of the American Chemical Society. 2022. Vol. 144(51). Pp. 23649–23656. https://doi.org/10.1021/jacs.2c11153.
13. Yeon Y.J., Park H.Y., Yoo Y.J. Enzymatic reduction of levulinic acid by engineering the substrate specificity of 3-hydroxybutyrate dehydrogenase // Bioresour. Technol. 2013. Vol. 134. Pp. 377–380. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.078.
14. Wu L., Mascal M., Farmer T.J., Arnaud S.P., Wong Chang M.-A. Electrochemical coupling of biomass-derived acids: new C_8 platforms for renewable polymers and fuels // ChemSusChem. 2017. Vol. 10. Pp. 166–170. https://doi.org/10.1002/cssc.201601271.
15. García A., Pérez-Calvo A., Sliva E.D., Sánchez G., Eledath-Changarath M., Krečmarová M., Sánchez-Royo J.F., Erans M., Fernández-Domene R., Sánchez-Tovar R., Solsona B. Non-conventional hydrogen sources for the catalytic hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to produce γ-valerolactone under mild conditions // Catalysis Today. 2025. Vol. 455. 115311. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115311.
16. 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. Pp. 52–63. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.036.
17. 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). Pp. 202–210. https://doi.org/10.1002/slct.201803407.
18. 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. Vol. 11. Pp. 1–11. https://doi.org/10.1007/s12649-019-00623-y.

19. 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). Pp. 1–12. https://doi.org/10.1002/gch2.201800028.
20. 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. Pp. 117–125. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.018.
21. Li S., Wang Y., Yang Y., Chen B., Tai J., Liu H., Han B. Conversion of levulinic acid to γ-valerolactone over ultrathin TiO_2 nanosheets decorated with ultrasmall Ru nanoparticle catalysts under mild condition // Green Chem. 2019. Vol. 21(4). Pp. 770–774. https://doi.org/10.1039/C8GC03529F.
22. Hirayama J., Orlowski 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-ZrO_2 catalysed hydrogenation of levulinic acid // J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123(13). Pp. 7879–7888. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07108.
23. 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). Pp. 16839–16849. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02008.
24. Wang S., Huang H., Dorcet V., Roisnel T., Bruneau C., Fischmeister C. Efficient iridium catalysts for base-free hydrogenation of levulinic acid // Organometallics. 2017. Vol. 36(16). Pp. 3152–3162. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00503.s001.
25. Yi Y., Liu H., Xiao L.-P., Wang Bo, Song G. Highly efficient hydrogenation of levulinic acid into γ-valerolactone with an iron pincer complex // ChemSusChem. 2018. Vol. 11(9). Pp. 1474–1478. https://doi.org/10.1002/cssc.201800435.
26. Cao S., Monnier J.R., Williams C.T., Diao W., Regalbuto J.R. Rational nanoparticle synthesis to determine the effects of size, support, and K dopant on Ru activity for levulinic acid hydrogenation to γ-valerolactone // Journal of Catalysis. 2015. Vol. 326. Pp. 69–81. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.03.004.
27. Guo Y., Li Y., Chen J., Chen L. Hydrogenation of levulinic acid into γ-valerolactone over ruthenium catalysts supported on metal–organic frameworks in aqueous medium // Catalysis Letters. 2016. Vol. 146(10). Pp. 2041–2052. https://doi.org/10.1007/s10562-016-1819-1.
28. Filiz B.C., Gnanakumar E.S., Martínez-Arias A., Gengler R., Rudolf P., Rothenberg G., Shiju N.R. Highly selective hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over Ru/ZrO_2 catalysts // Catalysis Letters. 2017. Vol. 147(7). Pp. 1744–1753. https://doi.org/10.1007/s10562-017-2049-x.
29. Sankar E.S., Babu G.V.R., Murali K., Raju B.D., Rao K.S.R. ZrO_2/SBA-15 as an efficient catalyst for the production of γ-valerolactone from biomass derived levulinic acid in vapour phase at atmospheric pressure // RSC Advances. 2016. Vol. 6(24). Pp. 20230–20239. https://doi.org/10.1039/C5RA27513J.
30. Jaya V.S., Sudhakar M., Kumar S.N., Venugopal A. Selective hydrogenation of levulinic acid to gvalerolactone over a Ru/Mg–LaO catalyst // RSC Advances. 2015. Vol. 5(12). Pp. 9044–9049. https://doi.org/10.1039/C4RA16557H.
31. Sneka-Płatek O. et al. Synthesis driven properties of Ru-Pd nanoalloy for catalytic hydrogenation of levulinic acid with formic acid as hydrogen source in aqueous media // Catalysis Today. 2024. Vol. 443(39). 114970. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114970.
32. Ruiz-Bernal Z., Lillo-Ródenas M.Á., Román-Martínez M.C. Effect of the carbon surface chemistry on the metal speciation in Ru/C catalysts. Impact on the transformation of levulinic acid to γ-valerolactone // Applied Surface Science. 2024. Vol. 681. 161554. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161554.
33. Yuan J., Gao W., Chen H., Yu Y., Xue Q., Chang L., Yang P., Zhou Y., Cao B. Photocatalytic intermolecular hydrogen transfer in hydrogenative cyclization of levulinic acid to γ-valerolactone over single-atom Pt/GFs // Renewable Energy. 2025. Vol. 248. 123050. https://doi.org/10.1016/j.renene.2025.123050.
34. Tane E.G., Ruiz-Bernal Z., López-Serrano C., Lillo-Ródenas M.A., Román-Martínez M.C. Carbon supported Ru, Ni and RuNi catalysts for the transformation of levulinic acid to γ-valerolactone. Activity of carbon metal-free samples and mechanistic insight based on the redox properties of the oxygen surface groups // Catalysis Today. 2025. 115366. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115366.
35. Maximov A.L., Zolotukhina A., Mamedli A.A., Tairova S., Karakanov E.A. Selective Levulinic Acid Hydrogenation in Presence of Hybrid Dendrimer – Based Catalysts. Part II: Bimetallic // Macromolecular Chemistry and Physics. 2025. Vol. 226(4). 2400194. https://doi.org/10.1002/macp.202400194.
36. Zhao S., Chen G., Zhenq K., Li S., Xu J., Wang F., Liu X., Weng R. Conversion of Levulinic Acid to γ-Valerolactone Using Hydrotalcite-Derived Cu-Ni Bimetallic Catalyst // Processes. 2025. Vol. 13(4). 1110. https://doi.org/10.3390/pr13041110.
37. Bujaldón R., Fons A., Garcia-Amoros J., Vaca C., Nogues J., Esplandiu M.J., Sepulveda B., Serra A. Minimizing Energy Demand in the Conversion of Levulinic Acid to γ-Valerolactone via Photothermal Catalysis Using Raney Ni // Advanced Science. 2025. Vol. 12(21). 2416153. https://doi.org/10.1002/advs.202416153.
38. Huang X., Liu K., Vrijburg W.L., Ouyang X., Iulian Dugulan A., Liu Y., Tiny Verhoeven M.W.G.M., Kosinov N.A., Pidko E.A., Hensen E.J.M. Hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over Fe-Re/TiO_2 catalysts // Appl. Catal. B: Environ. 2020. Vol. 278. 119314. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119314.
39. Jiang L., Xu G., Fu Y. A nitrogen-doped carbon modified nickel catalyst for the hydrogenation of levulinic acid under mild conditions // Green Chem. 2021. Vol. 23(18). Pp. 7065–7073. https://doi.org/10.1039/D1GC01732B.

40. Zhang K., Meng Q., Wu H., Yuan T., Han S., Zhai J., Zheng B., Xu C., Wu W., He M., Han B. Levulinic acid hydrogenation to γ-valerolactone over single Ru atoms on a TiO_2@nitrogen doped carbon support // Green Chem. 2021. Vol. 23(4). Pp. 1621–1627. https://doi.org/10.1039/D0GC04108D.
41. Liu H., Cao X., Tang X., Zeng X., Sun Y., Ke X., Lin L. Choline chloride-promoted efficient solvent-free hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ-valerolactone over Ru/C // Green Chem. 2021. Vol. 23. Pp. 1983–1988. https://doi.org/10.1039/D1GC00100K.
42. Liu Y., Gu C., Chen L., Zhou W., Liao Y., Wang C., Ma L. Ru–MnO_x interaction for efficient hydrodeoxygenation of levulinic acid and its derivatives // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. Vol. 15(3). Pp. 4184–4193.
43. Gyergyek S., Grilc M., Likozar B., Makovec D. Electro-hydrogenation of biomass- derived levulinic acid to γ-valerolactone via the magnetic heating of a Ru nanocatalyst // Green Chem. 2022. Vol. 24. Pp. 2788–2794. https://doi.org/10.1021/acsami.2c22045.
44. Wan F., Yang B., Zhu J., Jiang D., Zhang H., Zhang Q., Chen S., Zhang C., Liu Y., Fu Z. The transfer hydrogenation of high concentration levulinic acid to γ-valerolactone catalyzed by glucose phosphate carbamide zirconium // Green Chem. 2021. Vol. 23(9). Pp. 3428–3438. https://doi.org/10.1039/D1GC00209K.
45. Esposito S., Silvestri B., Rossano C., Vermile V., Imparato C., Manzoli M., Bonelli B., Russo V., Gaigneaux E.M., Aronne A., Di Serio M. The role of metallic and acid sites of Ru-Nb-Si catalysts in the transformation of levulinic acid to γ-valerolactone // Appl. Catal. B: Environ. 2022. Vol. 310. 121340. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121340.
46. Shao S., Yang Y., Sun K., Yang S., Li A., Yang F., Luo X., Hao S., Ke Y. Electron-rich ruthenium single-atom alloy for aqueous levulinic acid hydrogenation // ACS Catal. 2021. Vol. 11(19). Pp. 12146–12158. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03004.
47. Sychev V.V., Baryshnikov S.V., Ivanov I.P., Volochaev M.N., Taran O.P. Hydrogenation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone in the Presence of Ru-Containing Catalysts Based on Carbon Material "Sibunit" // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2021. Vol. 14(1). Pp. 5–20. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0211.
48. Kuwahara Y., Kaburagi W., Osada Y., Fujitani T., Yamashita H. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to γ-valerolactone over ZrO_2 catalyst supported on SBA-15 silica // Catalysis Today. 2017. Vol. 281. Pp. 418–428. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.016.
49. Zhang L., Mao J., Li S., Yin J., Sun X., Guo X., Song C., Zhou J. Hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone over in situ reduced CuAg bimetallic catalyst: Strategy and mechanism of preventing Cu leaching // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. Vol. 232. Pp. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.033.
50. Gupta S.S.R., Kantam M.L. Selective hydrogenation of levulinic acid into γ-valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst // Catalysis Today. 2018. Vol. 309. Pp. 189–194. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.007.
51. Omoruyi U., Page S., Hallet J., Miller P.W. Homogeneous Catalyzed Reactions of Levulinic Acid: To γ-Valerolactone and Beyond // ChemSusChem. 2016. Vol. 9(16). Pp. 2037–2047. https://doi.org/10.1002/cssc.201600517.
52. Jiang K., Dong S., Zhang Z., Fu Z., Hou Z., Lu X. Hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone in dioxane over mixed MgO-Al_2O_3 supported Ni catalyst // Catalysis Today. 2016. Vol. 274. Pp. 55–59. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.056.
53. Kumar V.V., Naresh G., Sudhakar M., Tardio J., Ghagava S.K. Venugopal A. Role of Brønsted and Lewis acid sites on Ni/TiO_2 catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study // Applied Catalysis A: General. 2015. Vol. 505. Pp. 217–223. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.031.
54. Song S., Yao S., Cao J., Di L., Guan N., Li L. Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. Vol. 217. Pp. 115–124. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.073.
55. Hussain S.K., Velisoju K.V., Rajan N.P., Kumar B.P., Chary V.R. Synthesis of γ-Valerolactone from Levulinic Acid and Formic Acid over Mg-Al Hydrotalcite Like Compound // Chemistry Select. 2018. Vol. 3(22). Pp. 6186–6194. https://doi.org/10.1002/slct.201800536.
56. Bacchiocchi R., De Maron J., Tabanelli T., Bianchi D., Cavani F. Supported rhenium catalysts for the hydrogenation of levulinic acid derivatives: limits and potential // Sustainable Energy & Fuel. 2023. Vol. 7(44). Pp. 671–681. https://doi.org/10.1039/D2SE01583H.
57. Tafel J., Emmert B. Die elektrolytische Reduktion von Lävulinsäure und α-Dimethyllävulinsäure // Zeitschriftfür Electrochemie. 1911. Vol. 17(14). Pp. 569–572. https://doi.org/10.1002/bbpc.19110171404.
58. 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(34). Pp. 26634–26643. https://doi.org/10.1039/C4RA16303F.
59. Cai C., Yang S., Sun J., Wen Y., Song H., Qian X., Zhao Y., Wang T. Electrocatalytic reduction of levulinic acid to γ-valerolactone at industrial current densities // Scientia Sinica Chimica. 2025. Vol. 55(1). Pp. 258–266. https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0207.
60. Vilariño P., Gómez E., Serrà A. Enhanced electrocatalytic hydrogenation of levulinic acid to value-added chemical platforms // Catalysis Science & Technology. 2025. Vol. 15(14). Pp. 4223–4237. https://doi.org/10.1039/D5CY00319A.
61. 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 g-Valerolactone // ChemSusChem. 2013. Vol. 6(4). Pp. 674–686. https://doi.org/10.1002/cssc.201200765.

62. Lucas F.W.S., Fishler Y., Holewinski A. Tuning the selectivity of electrochemical levulinic acid reduction to 4-hydroxyvaleric acid: a monomer for biocompatible and biodegradable plastics // Green Chemistry. 2021. Vol. 23(22). Pp. 9154–9164. https://doi.org/10.1039/D1GC02826J.
63. Zhang Y., Shen Y. Efficient electrosynthesis of valeric acid from levulinic acid using indium nanoparticles // Fuel. 2025. Vol. 394. 135153. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135153.
64. Bisselink R.J.M., Crockatt M., Zijlstra M., Bakker I.J., Goetheer E., Slaghek T.M., van Es D.S. Identification of more benign cathode materials for the electrochemical reduction of levulinic acid to valeric acid // ChemElectroChem. 2019. Vol. 6(13). Pp. 3285–3290. https://doi.org/10.1002/celc.201900734.
65. Du Y., Chen X., Qi J., Wang P., Liang C. Synthesis of Valeric Acid by Selective Electrocatalytic Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid // Catalysts. 2020. Vol. 10(6). 692. https://doi.org/10.3390/catal10060692.
66. 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(3). Pp. 1305–1315. https://doi.org/10.1039/C3GC42254B.
67. Кенова Т.А., Зосько Н.А., Сычев В.В., Таран О.П. Электрокаталитическая конверсия левулиновой кислоты в кислой среде // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2021. Т. 14(4). С. 561–569. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0263.
68. Кенова Т.А., Зосько Н.А., Таран О.П. Исследование процесса электровосстановления левулиновой кислоты в газодиффузионном электроде с Pb-катализатором методом электрохимической импедансной спектроскопии // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2024. Т. 17(4). С. 628–638.
69. Burmakina G.V., Zimonin D.V., Kenova T.A., Verpekin V.V., Sychev V.V., Zos'ko N.A., Taran O.P. Effect of cathode material on electrochemical reduction of levulinic acid to γ-valerolactone and valeric acid in aqueous and organic media // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2023. Vol. 7(3-4). 100379. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2023.100379.
70. Zhang Y., Shen Y. Electrodeposition synthesis of free-standing metal/carbon felts electrodes for electrocatalytic hydrogenation of levulinic acid // International journal of hydrogen energy. 2022. Vol. 47(54). Pp. 22763–22774. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.080.
71. Zhang Y., Wang X., Shen Y. High-performance bimetallic In-Pb for electrocatalytic hydrogenation of levulinic acid // Fuel. 2023. Vol. 342. 127787. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127787.
72. Liu J., Tao S. Selective electroreduction of levulinic acid by controlling the crystalline structure of PbO on electrodes // Applied Surface Science. 2023. Vol. 616. 156464. https://doi.org/10.2139/ssrn.4145262.
73. Yuan T., Chu M., Zhang K., Jia S., Han S., Zhai J., Wang H., Xue T., Wu H. Efficient electrocatalytic reduction of levulinic acid to valeric acid on a nanocrystalline PbO-In_2O_3 catalyst // Chemistry Select. 2022. Vol. 7(26). e202201624. https://doi.org/10.1002/slct.202201624.
74. Vilariño P., Rigual-Miret J., Farid G., Chaitoglou S., Amade R., Gómez E., Serrà A. Temperature-Tuned Electrocatalytic Valorization of Levulinic Acid to γ-Valerolactone or 4-Hydroxyvaleric Acid over CuNi(Ru)/Graphene Nanowalls // ChemSusChem. 2025. e202502403. https://doi.org/10.1002/cssc.202502403.
75. Бурмакина Г.В., Зимонин Д.В., Рубайло А.И. Электрохимическое изучение редокс-свойств левулиновой кислоты в органических и водно-органических средах // Журнал Сибирского Федерального университета. Химия. 2021. Т. 14(3). С. 388–395. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0246.
76. 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(1). Pp. 5231–5235. https://doi.org/10.1039/C1EE02685B.
77. Wu H., Song J., Xie C., Hu Y., Zhang P., Yang G., Han B. Surface engineering in PbS via partial oxidation: towards an advanced electrocatalyst for reduction of levulinic acid to g-valerolactone // Chem. Sci. 2018. Vol. 10(6). Pp. 1754–1759. https://doi.org/10.1039/C8SC03161D.
78. Burmakina G.V., Zimonin D.V., Verpekin V.V., Sychev V.V., Rubaylo A.I. Comparative Study of Electrochemical Reduction of Levulinic Acid on Various Electrodes in Organic Solvents // ChemPhysChem. 2024. Vol. 25(18). e202300900. https://doi.org/10.1002/cphc.202300900.
79. Бурмакина Г.В., Зимонин Д.В., Верпекин В.В., Рубайло А.И. Электрохимическое изучение восстановления левулиновой кислоты в ацетонитриле на различных электродах // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2021. Т. 14(4). С. 552–560. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0262.
80. Зимонин Д.В., Кузин Н.Д., Лыкова А.И., Машарова Д.А., Бурмакина Г.В. Оптимизация процесса электрохимической конверсии левулиновой кислоты в валериановую кислоту на свинцовом электроде // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2024. Т. 17(3). С. 429–437.
81. Rehbein M.C., Guschakowski M., Sauter W., Kunz J., Schröder U., Scholl S. Liquid–liquid equilibrium data and continuous process concept for the electrosynthesis of valeric acid from levulinic acid // Frontiers in Energy Research. 2020. Vol. 8. 565570. https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.565570.
82. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ. Л., 1976. 423 с.
83. Bessarabov D., Millet P. PEM Water Electrolysis. Amsterdam: Elsevier Science, 2018. 104 p.
84. 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(23). Pp. 7907–7915. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.106.

85. Будников Г.К., Троепольская Т.В., Улахович Н.А. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах. М., 1980. 192 с.
86. Бурмакина Г.В., Павленко Н.И., Рубайло А.И. Влияние растворителей на устойчивость продуктов электрохимических реакций карбонильных кластерных соединений железа, рутения и осмия // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57(8). С. 1234–1237.
87. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. Л., 1975. 351 с.

Поступила в редакцию 24 декабря 2025 г.

После переработки 15 января 2026 г.

Принята к публикации 20 мая 2026 г.

Kuzin N.D.[1], Voronov S.A.[1,2], Guzei A.A.[1,2], Ostapenko I.A.[1], Zimonin D.V.[1,2], Burmakina G.V.[1]* ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF LEVULINIC ACID (REVIEW)

[1] Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, kuzinnikolai02@gmail.com
[2] Siberian Federal University, ave. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Currently, the electrochemical method of levulinic acid conversion, which is one of the main products of acid-catalyzed hydrolysis of lignocellulosic biomass, is considered an effective way for obtaining a range of value-added chemicals from biomass feedstocks. The advantages of this method are environmental friendliness and cost-effectiveness. The process occurs under mild conditions and does not require chemical reducing or oxidizing agents, leading to minimal waste generation. To date, published works on the electrochemical conversion of levulinic acid have primarily focused on the electrochemical hydrogenation of levulinic acid in aqueous solutions, leading predominantly to the formation of γ-valerolactone and/or valeric acid. These processes depend on the solution pH and the nature of the working electrode material. However, it is difficult to obtain data on the mechanisms of redox transformations of compounds in aqueous media because of the competing reduction of the media's protons. Aprotic organic solvents allow for more detailed determination of the electrochemical characteristics of compounds and the study of electrochemical hydrogenation of organic compounds. This review systematizes the results of studies on the electrochemical reduction of levulinic acid in aqueous, aqueous-organic, and organic media on various electrode materials. The influence of the nature of the medium and electrode material on the electrochemical reduction of levulinic acid has been considered.

Keywords: electrochemistry, reduction, hydrogenation, levulinic acid, γ-valerolactone, valeric acid, reaction mechanism.

For citing: Kuzin N.D., Voronov S.A., Guzei A.A., Ostapenko I.A., Zimonin D.V., Burmakina G.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 4, pp. 52–71. (in Russ.). https://doi.org/10.14258/jcprm.20260418520.

References

1. Bozell J.J., Moens L., Elliott D.C., Wang Y., Neuenscwander G.G., Fitzpatrick S.W., Bilski R.J., Jarnefeld J.L. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000, vol. 28(3-4), pp. 227–239. https://doi.org/10.1016/S0921-3449(99)00047-6.
2. Bozell J.J., Petersen G.R. *Green Chem*., 2010, vol. 12(4), pp. 539–554. https://doi.org/10.1039/B922014C.
3. Pileidis F.D., Titirici M.-M. *ChemSusChem*, 2016, vol. 9(6), pp. 562–582. https://doi.org/10.1002/cssc.201501405.
4. Kang S., Yu J. *Biomass and Bioenergy*, 2016, vol. 95, pp. 214–220. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.009.
5. Tukacs J.M., Fridrich B., Dibo G., Szekely E., Miko E. *Green Chemistry*, 2015, vol. 17(12), pp. 5189–5195. https://doi.org/10.1039/C5GC01099C.
6. Saravanamurgan S., Pandey A., Li H., Riisager A. *Biomass, biofuel, biochemicals: Recent Advances in Development of Platform Chemicals*. Elsevier, 2020, 494 p.
7. Hayes G.C., Becer C.R. *Polymer Chemistry*, 2020, vol. 11(25), pp. 4068–4077. https://doi.org/10.1039/D0PY00705F.
8. Serrano-Ruiz J.C., Wang D., Dumesic J.A. *Green Chem*., 2010, vol. 12(4), pp. 574–577. https://doi.org/10.1039/B923907C.
9. Mürtz S.D., Kuring N., Holzhäuser F.J., Palkovists R. *Green Chemistry*, 2021, vol. 23(21), pp. 8428–8433. https://doi.org/10.1039/D1GC02513A.
10. Prabhu P., Wan Y., Lee J.-M. *Matter*, 2020, vol. 3(4), pp. 1162–1177. https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.09.002.
11. Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A. *Energy Environ. Sci*., 2011, vol. 4(1), pp. 83–99. https://doi.org/10.1039/C0EE00436G.
12. Wu J., Xu L., Li Y., Dong C.-L., Lu Y., Nga T.T.T., King Z., Li S., Zou Y., Wang S. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, vol. 144(51), pp. 23649–23656. https://doi.org/10.1021/jacs.2c11153.

* Corresponding author.

13. Yeon Y.J., Park H.Y., Yoo Y.J. *Bioresour. Technol*., 2013, vol. 134, pp. 377–380. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.078.
14. Wu L., Mascal M., Farmer T.J., Arnaud S.P., Wong Chang M.-A. *ChemSusChem*, 2017, vol. 10, pp. 166–170. https://doi.org/10.1002/cssc.201601271.
15. García A., Pérez-Calvo A., Sliva E.D., Sánchez G., Eledath-Changarath M., Krečmarová M., Sánchez-Royo J.F., Erans M., Fernández-Domene R., Sánchez-Tovar R., Solsona B. *Catalysis Today*, 2025, vol. 455, 115311. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115311.
16. Yun W.-C., Yang M.-T., Lin K.-Y.A. *J. Col. Int. Sci*., 2019, vol. 543, pp. 52–63. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.036.
17. Gundeboina R., Gadasandula S., Velisoju V.K., Gutta N., Kotha L.R., Aytam H.P. *Chem. Sel*., 2019, vol. 4(1), pp. 202–210. https://doi.org/10.1002/slct.201803407.
18. Yun W.-C., Lin T.-Y., Chiu H.-Y., Lin K.-Y.A. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, vol. 11, pp. 1–11. https://doi.org/10.1007/s12649-019-00623-y.
19. Mitta H., Seelam P.K., Raghava Chary K.V., Mutyala S., Boddula R., Inamuddin, Asiri A.M. *Global Challenges*, 2018, vol. 2(12), pp. 1–12. https://doi.org/10.1002/gch2.201800028.
20. Gundekari S., Srinivasan K. *Appl. Cat. A: Gen*., 2019, vol. 569, pp. 117–125. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.018.
21. Li S., Wang Y., Yang Y., Chen B., Tai J., Liu H., Han B. *Green Chem*., 2019, vol. 21(4), pp. 770–774. https://doi.org/10.1039/C8GC03529F.
22. Hirayama J., Orlowski 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. *J. Phys. Chem. C*., 2019, vol. 123(13), pp. 7879–7888. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07108.
23. Mallesham B., Sudarsanam P., Reddy B.V.S., Rao B.G., Reddy B.M. *ACS Omega*, 2018, vol. 3(12), pp. 16839–16849. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02008.
24. Wang S., Huang H., Dorcet V., Roisnel T., Bruneau C., Fischmeister C. *Organometallics*, 2017, vol. 36(16), pp. 3152–3162. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00503.s001.
25. Yi Y., Liu H., Xiao L.-P., Wang Bo, Song G. *ChemSusChem*, 2018, vol. 11(9), pp. 1474–1478. https://doi.org/10.1002/cssc.201800435.
26. Cao S., Monnier J.R., Williams C.T., Diao W., Regalbuto J.R. *Journal of Catalysis*, 2015, vol. 326, pp. 69–81. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.03.004.
27. Guo Y., Li Y., Chen J., Chen L. *Catalysis Letters*, 2016, vol. 146(10), pp. 2041–2052. https://doi.org/10.1007/s10562-016-1819-1.
28. Filiz B.C., Gnanakumar E.S., Martínez-Arias A., Gengler R., Rudolf P., Rothenberg G., Shiju N.R. *Catalysis Letters*, 2017, vol. 147(7), pp. 1744–1753. https://doi.org/10.1007/s10562-017-2049-x.
29. Sankar E.S., Babu G.V.R., Murali K., Raju B.D., Rao K.S.R. *RSC Advances*, 2016, vol. 6(24), pp. 20230–20239. https://doi.org/10.1039/C5RA27513J.
30. Jaya V.S., Sudhakar M., Kumar S.N., Venugopal A. *RSC Advances*, 2015, vol. 5(12), pp. 9044–9049. https://doi.org/10.1039/C4RA16557H.
31. Sneka-Płatek O. et al. *Catalysis Today*, 2024, vol. 443(39), 114970. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114970.
32. Ruiz-Bernal Z., Lillo-Ródenas M.Á., Román-Martínez M.C. *Applied Surface Science*, 2024, vol. 681, 161554. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161554.
33. Yuan J., Gao W., Chen H., Yu Y., Xue Q., Chang L., Yang P., Zhou Y., Cao B. *Renewable Energy*, 2025, vol. 248, 123050. https://doi.org/10.1016/j.renene.2025.123050.
34. Tane E.G., Ruiz-Bernal Z., López-Serrano C., Lillo-Ródenas M.A., Román-Martínez M.C. *Catalysis Today*, 2025, 115366. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115366.
35. Maximov A.L., Zolotukhina A., Mamedli A.A., Tairova S., Karakanov E.A. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2025, vol. 226(4), 2400194. https://doi.org/10.1002/macp.202400194.
36. Zhao S., Chen G., Zhenq K., Li S., Xu J., Wang F., Liu X., Weng R. *Processes*, 2025, vol. 13(4), 1110. https://doi.org/10.3390/pr13041110.
37. Bujaldón R., Fons A., Garcia-Amoros J., Vaca C., Nogues J., Esplandiu M.J., Sepulveda B., Serra A. *Advanced Science*, 2025, vol. 12(21), 2416153. https://doi.org/10.1002/advs.202416153.
38. Huang X., Liu K., Vrijburg W.L., Ouyang X., Iulian Dugulan A., Liu Y., Tiny Verhoeven M.W.G.M., Kosinov N.A., Pidko E.A., Hensen E.J.M. *Appl. Catal. B: Environ*, 2020, vol. 278, 119314. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119314.
39. Jiang L., Xu G., Fu Y. *Green Chem*., 2021, vol. 23(18), pp. 7065–7073. https://doi.org/10.1039/D1GC01732B.
40. Zhang K., Meng Q., Wu H., Yuan T., Han S., Zhai J., Zheng B., Xu C., Wu W., He M., Han B. *Green Chem*., 2021, vol. 23(4), pp. 1621–1627. https://doi.org/10.1039/D0GC04108D.
41. Liu H., Cao X., Tang X., Zeng X., Sun Y., Ke X., Lin L. *Green Chem*., 2021, vol. 23, pp. 1983–1988. https://doi.org/10.1039/D1GC00100K.
42. Liu Y., Gu C., Chen L., Zhou W., Liao Y., Wang C., Ma L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, vol. 15(3), pp. 4184–4193.
43. Gyergyek S., Grilc M., Likozar B., Makovec D. *Green Chem*., 2022, vol. 24, pp. 2788–2794. https://doi.org/10.1021/acsami.2c22045.

44. Wan F., Yang B., Zhu J., Jiang D., Zhang H., Zhang Q., Chen S., Zhang C., Liu Y., Fu Z. *Green Chem*., 2021, vol. 23(9), pp. 3428–3438. https://doi.org/10.1039/D1GC00209K.
45. Esposito S., Silvestri B., Rossano C., Vermile V., Imparato C., Manzoli M., Bonelli B., Russo V., Gaigneaux E.M., Aronne A., Di Serio M. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2022, vol. 310, 121340. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121340.
46. Shao S., Yang Y., Sun K., Yang S., Li A., Yang F., Luo X., Hao S., Ke Y. *ACS Catal*., 2021, vol. 11(19), pp. 12146–12158. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03004.
47. Sychev V.V., Baryshnikov S.V., Ivanov I.P., Volochaev M.N., Taran O.P. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2021, vol. 14(1), pp. 5–20. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0211.
48. Kuwahara Y., Kaburagi W., Osada Y., Fujitani T., Yamashita H. *Catalysis Today*, 2017, vol. 281, pp. 418–428. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.016.
49. Zhang L., Mao J., Li S., Yin J., Sun X., Guo X., Song C., Zhou J. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, vol. 232, pp. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.033.
50. Gupta S.S.R., Kantam M.L. *Catalysis Today*, 2018, vol. 309, pp. 189–194. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.007.
51. Omoruyi U., Page S., Hallet J., Miller P.W. *ChemSusChem*, 2016, vol. 9(16), pp. 2037–2047. https://doi.org/10.1002/cssc.201600517.
52. Jiang K., Dong S., Zhang Z., Fu Z., Hou Z., Lu X. *Catalysis Today*, 2016, vol. 274, pp. 55–59. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.056.
53. Kumar V.V., Naresh G., Sudhakar M., Tardio J., Ghagava S.K. *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol. 505, pp. 217–223. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.031.
54. Song S., Yao S., Cao J., Di L., Guan N., Li L. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, vol. 217, pp. 115–124. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.073.
55. Hussain S.K., Velisoju K.V., Rajan N.P. Kumar B.P., Chary V.R. *Chemistry Select*, 2018, vol. 3(22), pp. 6186–6194. https://doi.org/10.1002/slct.201800536.
56. Bacchiocchi R., De Maron J., Tabanelli T., Bianchi D., Cavani F. *Sustainable Energy & Fuel*, 2023, vol. 7(44), pp. 671–681. https://doi.org/10.1039/D2SE01583H.
57. Tafel J., Emmert B. *Zeitschriftfür Electrochemie*, 1911, vol. 17(14), pp. 569–572. https://doi.org/10.1002/bbpc.19110171404.
58. Santos T.R., Nilges P., Sauter W., Harnischb F., Schroder U. *RSC Adv*., 2015, vol. 5(34), pp. 26634–26643. https://doi.org/10.1039/C4RA16303F.
59. Cai C., Yang S., Sun J., Wen Y., Song H., Qian X., Zhao Y., Wang T. *Scientia Sinica Chimica*, 2025, vol. 55(1), pp. 258–266. https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0207.
60. Vilariño P., Gómez E., Serrà A. *Catalysis Science & Technology*, 2025, vol. 15(14), pp. 4223–4237. https://doi.org/10.1039/D5CY00319A.
61. Xin L., Zhang Z., Qi J., Chadderdon D.J., Qiu Y., Warsko K.M., Li W. *ChemSusChem*, 2013, vol. 6(4), pp. 674–686. https://doi.org/10.1002/cssc.201200765.
62. Lucas F.W.S., Fishler Y., Holewinski A. *Green Chemistry*, 2021, vol. 23(22), pp. 9154–9164. https://doi.org/10.1039/D1GC02826J.
63. Zhang Y., Shen Y. *Fuel*, 2025, vol. 394, 135153. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135153.
64. Bisselink R.J.M., Crockatt M., Zijlstra M., Bakker I.J., Goetheer E., Slaghek T.M., van Es D.S. *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6(13), pp. 3285–3290. https://doi.org/10.1002/celc.201900734.
65. Du Y., Chen X., Qi J., Wang P., Liang C. *Catalysts*, 2020, vol. 10(6), 692. https://doi.org/10.3390/catal10060692.
66. Qiu Y., Xin L., Chadderdon D.J., Qi J., Liang C., Li W. *Green Chem*, 2014, vol. 16(3), pp. 1305–1315. https://doi.org/10.1039/C3GC42254B.
67. Kenova T.A., Zos'ko N.A., Sychev V.V., Taran O.P. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2021, vol. 14(4), pp. 561–569. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0263. (in Russ.).
68. Kenova T.A., Zos'ko N.A., Taran O.P. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2024, vol. 17(4), pp. 628–638. (in Russ.).
69. Burmakina G.V., Zimonin D.V., Kenova T.A., Verpekin V.V., Sychev V.V., Zos'ko N.A., Taran O.P. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2023, vol. 7(3-4), 100379. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2023.100379.
70. Zhang Y., Shen Y. *International journal of hydrogen energy,* 2022, vol. 47(54), pp. 22763–22774. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.080.
71. Zhang Y., Wang X., Shen Y. *Fuel*, 2023, vol. 342, 127787. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127787.
72. Liu J., Tao S. *Applied Surface Science*, 2023, vol. 616, 156464. https://doi.org/10.2139/ssrn.4145262.
73. Yuan T., Chu M., Zhang K., Jia S., Han S., Zhai J., Wang H., Xue T., Wu H. *Chemistry Select*, 2022, vol. 7(26), e202201624. https://doi.org/10.1002/slct.202201624.
74. Vilariño P., Rigual-Miret J., Farid G., Chaitoglou S., Amade R., Gómez E., Serrà A. *ChemSusChem*, 2025, e202502403. https://doi.org/10.1002/cssc.202502403.
75. Burmakina G.V., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2021, vol. 14(3), pp. 388–395. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0246. (in Russ.).
76. Nilges P., Santos T.R., Harnisch F., Schroder U. *Energy Environ. Sci*., 2012, vol. 5(1), pp. 5231–5235. https://doi.org/10.1039/C1EE02685B.

77. Wu H., Song J., Xie C., Hu Y., Zhang P., Yang G., Han B. *Chem. Sci*., 2018, vol. 10(6), pp. 1754–1759. https://doi.org/10.1039/C8SC03161D.
78. Burmakina G.V., Zimonin D.V., Verpekin V.V., Sychev V.V., Rubaylo A.I. *ChemPhysChem*, 2024, vol. 25(18), e202300900. https://doi.org/10.1002/cphc.202300900.
79. Burmakina G.V., Zimonin D.V., Verpekin V.V., Rubaylo A.I. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2021, vol. 14(4), pp. 552–560. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0262. (in Russ.).
80. Zimonin D.V., Kuzin N.D., Lykova A.I., Masharova D.A., Burmakina G.V. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2024, vol. 17(3), pp. 429–437. (in Russ.).
81. Rehbein M.C., Guschakowski M., Sauter W., Kunz J., Schröder U., Scholl S. *Frontiers in Energy Research*, 2020, vol. 8, 565570. https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.565570.
82. Tomilov A.P., Fioshin M.Ya., Smirnov V.A. *Elektrokhimicheskiy sintez organicheskikh veshchestv*. [Electrochemical Synthesis of Organic Substances]. Leningrad, 1976, 423 p. (in Russ.).
83. Bessarabov D., Millet P. *PEM Water Electrolysis*. Amsterdam: Elsevier Science, 2018, 104 p.
84. Millet P., Ngameni R. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56(23), pp. 7907–7915. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.106.
85. Budnikov G.K., Troyepol'skaya T.V., Ulakhovich N.A. *Elektrokhimiya khelatov metallov v nevodnykh sredakh*. [Electrochemistry of metal chelates in non-aqueous media]. Moscow, 1980, 192 p. (in Russ.).
86. Burmakina G.V., Pavlenko N.I., Rubaylo A.I. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2012, vol. 57(8), pp. 1234–1237. (in Russ.).
87. Mayranovskiy S.G., Stradyn' Ya.P., Bezuglyy V.D. *Polyarografiya v organicheskoy khimii*. [Polarography in Organic Chemistry]. Leningrad, 1975, 351 p. (in Russ.).

Received December 24, 2025

Revised January 15, 2026

Accepted May 20, 2026

Сведения об авторах

Кузин Николай Демьянович – младший научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа, kuzinnikolai02@gmail.com

Воронов Сергей Алексеевич – инженер лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа, студент, v18v114a@gmail.com

Гузей Анна Андреевна – инженер лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа, студент, aguzej@yandex.ru

Остапенко Иван Александрович – младший научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа, oiaicct@mail.ru

Зимонин Дмитрий Валерьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа, zimonind89@mail.ru

Бурмакина Галина Вениаминовна – доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа, bgvicct@gmail.com

Information about authors

Kuzin Nikolai Demyanovich – Junior Researcher at the Laboratory of Molecular Spectroscopy and Analysis, kuzinnikolai02@gmail.com

Voronov Sergey Alekseyevich – Engineer at the Laboratory of Molecular Spectroscopy and Analysis, student, v18v114a@gmail.com

Guzey Anna Andreyevna – Engineer at the Laboratory of Molecular Spectroscopy and Analysis, student, aguzej@yandex.ru

Ostapenko Ivan Aleksandrovich – Junior Researcher at the Laboratory of Molecular Spectroscopy and Analysis, oiaicct@mail.ru

Zimonin Dmitry Valeryevich – Candidate of Chemical Sciences, Researcher at the Laboratory of Molecular Spectroscopy and Analysis, zimonind89@mail.ru

Burmakina Galina Veniaminovna – Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher at the Laboratory of Molecular Spectroscopy and Analysis, bgvicct@gmail.com