

# Producción de alcohol cinamílico a partir de la hidrogenación selectiva de cinamaldehído usando catalizadores de oro soportados en óxidos metálicos

Hugo Alfonso Rojas<sup>1,\*</sup>, José Jobanny Martínez<sup>1</sup>, María Helena Brijaldo<sup>2</sup>, Fabio Passos<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Catálisis (GC-UPTC), Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

<sup>2</sup> Grupo de investigación en Gestión Administrativa y Empresarial Sostenible (GIGAS), Escuela de Ciencias Administrativas y Económicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

<sup>3</sup> Laboratório de Reatores, Cinética e Catalise (RECAT), Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil

Artículo de posesión para el ingreso como miembro correspondiente a la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales el 25 de junio del 2019

## Resumen

Se estudiaron catalizadores de oro (Au) soportados en tres óxidos metálicos diferentes dado que la naturaleza del soporte podría determinar el tipo de sitios activos necesarios para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados. La hidrogenación de cinamaldehído se estudió como la reacción de prueba. El cinamaldehído tiene dos posibilidades de adsorción (vertical y planar), así que si existen especies de oro cargadas, pueda verse el efecto de una adsorción preferencial. Los resultados sugieren que la presencia de partículas intermedias (~5,7 nm) y la existencia de sitios de Au<sup>δ-</sup> son necesarias para incrementar la selectividad hacia la reducción del enlace C=O. Esto se observó preferencialmente en el catalizador de Au/SiO<sub>2</sub>. En el caso de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>, en los cuales es posible otro tipo de interacciones metal-soporte, la selectividad decreció probablemente como consecuencia de la adsorción del cinamaldehído en forma vertical y planar, ocasionada por la presencia de partículas de Au<sup>o</sup> de tamaños de ~9,8 nm y ~4,5 nm, respectivamente

**Palabras clave:** Alcohol cinamílico; Oro; Cinamaldehído; Hidrogenación; Catalizadores.

**Cinnamyl alcohol production from selective hydrogenation of cinnamaldehyde using golden catalysts supported on metallic oxides**

## Abstract

We studied gold catalysts supported on three different metallic oxides as the nature of the support could determine the type of active sites needed to carry out the selective hydrogenation reactions of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes. The hydrogenation of cinnamaldehyde was studied as reaction test. The cinnamaldehyde has two preferential adsorption possibilities (vertical atop and planar) and, therefore, if there are charged gold species, the preferential adsorption may be detected. The results suggested that the presence of intermediates particles (~5,7 nm) and Au<sup>δ-</sup> sites can be necessary to increase the selectivity towards the reduction of the C=O group. This behavior was preferentially seen on the Au/SiO<sub>2</sub> catalyst. In the Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> catalysts, where other metal-support interactions are possible, the selectivity decreased possibly due to the adsorption modes of cinnamaldehyde in planar and vertical atop geometry, which may be explained by the size of the Au<sup>o</sup> particles: ~9,8 nm and ~4,5 nm, respectively.

**Key words:** Cinnamyl alcohol; Golden; cinnamaldehyde; Hydrogenation; Catalysts.

## Introducción

La reacción de hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$  insaturados para la obtención de alcoholes  $\alpha,\beta$  insaturados es una de las rutas más eficientes, ya que estos alcoholes son importantes intermediarios en la síntesis de fragancias, productos farmacéuticos que, en general, tienen mayor valor agregado (Durndell, *et al.*, 2015). Esta reacción ha planteado los mayores retos en la catálisis heterogénea,

debido, principalmente, a la dificultad para controlar la selectividad. Los aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados contienen los grupos olefínico (C=C) y carbonilo (C=O), sin embargo,

### \*Correspondencia:

Hugo Alfonso Rojas Sarmiento; [hugo.rojas@uptc.edu.co](mailto:hugo.rojas@uptc.edu.co)

Recibido: 7 de marzo de 2019

Aceptado: 8 de abril de 2019

Editor: Luis Fernando Echeverri

por lo general, la hidrogenación de un grupo C=C es termodinámicamente favorecida y ocurre preferencialmente, en comparación con la reducción del grupo C=O (Martínez, *et al.*, 2012). Se justifica así el interés científico en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído, un aldehído insaturado, en la cual la reducción única y preferencial del grupo C=O sin hidrogenar el doble enlace olefínico constituye un reto. Además, existe interés industrial y económico en su producto de hidrogenación, el alcohol cinámico. Este alcohol es un ingrediente indispensable del medicamento contra el cáncer taxol y el antibiótico cloromicetina. También es un intermediario esencial para la síntesis de compuestos utilizados en la industria de aromas (Fahlbusch, *et al.*, 2008).

Los catalizadores comúnmente utilizados para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído son los sistemas basados en metales nobles y de transición, entre los cuales se han investigado ampliamente los catalizadores basados en Pt y Pd (Wu, *et al.*, 2016). Así mismo, se ha desarrollado una variedad de catalizadores metálicos heterogéneos para controlar selectivamente la reacción por medio de aleaciones, modificación de ligandos y optimización de soportes (Jiang, *et al.*, 2014; Gengatharan, *et al.*, 2016). Sin embargo, suele ser difícil alcanzar la selectividad satisfactoria para obtener el alcohol cinámico deseado, ya que se producen aldehídos saturados e, incluso, alcoholes saturados como producto principal, en lugar del alcohol  $\alpha,\beta$  insaturado. Se ha demostrado que los catalizadores del oro hidrogenan selectivamente el grupo C=O en aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Por ejemplo, los catalizadores de Au/ZnO y Au/CeO<sub>2</sub> son efectivos para la hidrogenación de crotonaldehído a alcohol crofílico y de acroleína a alcohol alílico, respectivamente, con altos niveles de selectividad hacia los correspondientes alcoholes  $\alpha,\beta$ -insaturados (Baillie, *et al.*, 2001; Boutonnet, *et al.*, 2008). La selectividad de los alcoholes insaturados está íntimamente relacionada con el tamaño de las partículas de Au y la naturaleza del soporte de óxido.

El efecto del tamaño de las partículas de los catalizadores de Au en la selectividad hacia el alcohol insaturado se ha estudiado ampliamente, sin embargo, los resultados han sido controversiales. En un estudio, por ejemplo, la selectividad en la hidrogenación de acroleína hacia el alcohol alílico con catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> y Au/ZrO<sub>2</sub> aumentó al incrementar el tamaño de las partículas de Au en el rango de 1,1 a 5,3 nm, no obstante, la selectividad de la hidrogenación de crotonaldehído hacia el alcohol crofílico (60–70 %) usando el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> ocurrió independientemente del tamaño de las partículas de Au en el rango de 1,7–8,7 nm (Zanella, *et al.*, 2004). Ello podría deberse a la amplia distribución de tamaño de las partículas de Au al dispersarse sobre los soportes con el empleo de técnicas de preparación convencionales, tales como la deposición-precipitación, la coprecipitación y la impregnación, a partir de átomos de Au aislados, grupos de Au (<2 nm), y partículas pequeñas (2–5 nm) y grandes (> 5 nm).

Se han realizado grandes esfuerzos para aumentar la actividad catalítica del oro, por ejemplo, adicionando un metal más activo a sus catalizadores. Estos catalizadores modificados pueden mostrar características catalíticas inesperadas. Por ejemplo, Xu, *et al.*, (2011) evidenciaron que la actividad de Au/SiO<sub>2</sub> mejoró notablemente (1-2 órdenes de magnitud) después de que se impregnó con una pequeña cantidad de Pt. Sin embargo, la propensión selectiva de nanopartículas de Au favorece la hidrogenación del C=C con respecto al enlace C=O (21 % de selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O para el cinamaldehído).

La actividad catalítica también puede mejorarse reduciendo el tamaño de las nanopartículas de Au. Se encontró que la actividad por sitio (*Turn Over Number*, TOF) de la hidrogenación sobre Au/TiO<sub>2</sub> aumentó significativamente cuando el tamaño de las partículas de Au disminuyó de 8,7 a 1,7 nm. El TOF más alto exhibido por las partículas de Au más pequeñas puede asociarse con una mayor capacidad para activar o disociar el hidrógeno (Bus, *et al.*, 2005). Sin embargo, la selectividad hacia el alcohol insaturado puede aumentar a medida que aumenta el tamaño de las partículas de Au. Este efecto se demostró mediante la calcinación del 5 % de peso del Au/ZnO entre 523 y 673 K, en la que la selectividad del alcohol crofílico aumentó dramáticamente (de 54 a 81 %) con el aumento del tamaño de partícula de Au (Baillie, *et al.*, 2001). Por otro lado, se ha investigado menos sobre el efecto del soporte en la selectividad de alcoholes insaturados con catalizadores de Au.

En cuanto a los soportes para catalizadores metálicos, la sílice es uno de los más utilizados para la fase líquida. Este óxido es un candidato ideal para la preparación de catalizadores de alta dispersión debido a sus ventajas únicas frente a los soportes convencionales: (i) el área superficial y el volumen de poros facilitan la adsorción y la dispersión del precursor metálico; (ii) la porosidad intrínseca proporciona más acceso al sitio activo para el sustrato, y (iii) las propiedades síliceas inactivas lo convierten en un soporte ideal para investigar la interacción entre componentes activos, con menos interrupción causada por la interacción metal-soporte. El catalizador de Pt soportado en óxidos mixtos ácidos, como SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ji, *et al.*, 2014), facilita la hidrogenación de los grupos C=O en aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Los compuestos mesoporosos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15, con una capa delgada de alúmina amorfa recubierta sobre una superficie de SBA-15 como un tipo de óxido compuesto especial, no solo retienen la estructura mesoporosa de la sílice SBA-15, sino que introducen un gran número de sitios ácidos de Lewis de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, debido a la interacción de alúmina y sílice en la interfaz, también se forma un pequeño número de sitios ácidos de Brønsted en los compuestos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 correspondientes. Las propiedades de los compuestos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 son beneficiosas para la interacción del metal y el soporte y, por lo tanto, modulan las propiedades electrónicas de las nanopartículas metálicas cuando se usan como soporte para ellos (Li, *et al.*, 2014).

**Jin, et al.** (2010) observaron que los cúmulos de Au soportados en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  catalizaron la hidrogenación selectiva de compuestos de carbonilo insaturados a alcoholes insaturados a través de la coordinación del grupo  $\text{C}=\text{O}$  con los sitios “huecos” de los cúmulos de Au. Se ha demostrado la capacidad catalítica de las nanopartículas de Au bien estabilizadas con tiolato para la hidrogenación quimioselectiva de cetonas (benzalcetona) y aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados (crotonaldehído) hacia alcoholes insaturados con selectividad completa (100 %) (excepto el crotonaldehído, con 91 % de selectividad para alcohol alílico). **Li, et al.**, encontraron que el sistema Au/ $\text{TiO}_2$  catalizó la hidrogenación selectiva de cinamaldehído a alcohol cinamílico con una selectividad del 83 % y el dopaje de Au/ $\text{TiO}_2$  con Ir mejoró la conversión de cinamaldehído sin la pérdida de selectividad hacia el alcohol cinamílico (**Li, et al.**, 2014). Se encontró que tanto el Au/ $\text{TiO}_2$  como el Au-Ir/ $\text{TiO}_2$  fueron capaces de catalizar la hidrogenación de cinamaldehído a alcohol cinamílico con altas selectividades (83 %). Sin embargo, la velocidad de hidrogenación de Au-Ir/ $\text{TiO}_2$  fue cinco veces mayor que la de Au/ $\text{TiO}_2$ . La gran actividad del catalizador de Au-Ir/ $\text{TiO}_2$  podría atribuirse a la capacidad de activación de  $\text{H}_2$  promovida por el Au como resultado de la fuerte interacción entre Au e Ir en la aleación de Au-Ir superficial y la transferencia de electrones de Ir a Au. La alta selectividad hacia el alcohol insaturado podría atribuirse principalmente a la interacción mejorada entre los sitios de Au enriquecidos en carga y el carbono del grupo carbonilo deficiente en carga, así como a la interacción entre los átomos de Ir electropositivos y el oxígeno de carbonilo electrófilo (**Li, et al.**, 2014).

La formación del alcohol cinamílico se ve afectada por el tamaño de las partículas metálicas, tal como se mencionó anteriormente, y puede atribuirse a una configuración estérica producto de la acción del aldehído y la zona superficial metálica. Si se utilizan catalizadores con morfología plana puede evitarse la adsorción del enlace olefínico ( $\text{C}=\text{C}$ ) y beneficiar la adsorción del enlace carbonilo  $\text{C}=\text{O}$ , situación que podría no darse si se emplean fases metálicas de pequeño tamaño (**Gallezot & Richard**, 1998). **Milone, et al.** (2004) reportaron que la hidrogenación de cinamaldehído sobre los catalizadores de Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  permitió alcanzar una selectividad hacia el alcohol cinamílico hasta de 85 % con un 100 % de conversión. Este aumento en la selectividad hacia el alcohol insaturado en Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se explicó por la acción de los sitios de hierro en la superficie como promotores, que activan el enlace  $\text{C}=\text{O}$  del aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado, y a una posible modificación de las propiedades electrónicas del metal. Sin embargo, el efecto promotor de las especies de hierro en los catalizadores de oro aún no ha sido totalmente esclarecido. **Lenz, et al.** (2009) concluyeron que: (i) la reducibilidad de las especies de hierro no está relacionada con el efecto promotor del hierro en los catalizadores de oro; (ii) el tamaño de partícula no tiene un efecto sustancial en el desempeño catalítico de los sistemas de oro soportados

en óxidos de hierro, y (iii) las especies de hierro no son responsables por la estabilización de otras especies distintas a las de Au metálico. Sin embargo, también se ha demostrado que la hidrogenación del  $\text{C}=\text{O}$  en el cinamaldehído con el sistema Au/ $\text{SiO}_2$  se debe a especies de  $\text{Au}^{\delta-}$  localizadas sobre la superficie de la fase activa (Au) y su presencia puede ayudar en otros aspectos del fenómeno de la adsorción y la molécula (cinamaldehído) (**Rojas, et al.**, 2012). Esta clase de especies en los sistemas de oro deberían explicar la actividad de Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lo que contradiría los resultados encontrados por **Lenz, et al.** (2009). La densidad electrónica adicional de los sitios  $\text{Au}^{\delta-}$  puede favorecer que el oro actúe como un catalizador de hidrogenación (**Wang & Andrews**, 2003); este tipo de sitios de oro parcialmente cargados en forma negativa ( $\text{Au}^{\delta-}$ ) están presentes en catalizadores que se someten a tratamiento con flujo de hidrógeno (**Rojas, et al.**, 2012; **Chakarova, et al.**, 2011), para soportes tanto reducibles como no reducibles (**Cardenas-Lizana, et al.**, 2011).

Para estudiar el efecto de las especies de  $\text{Au}^{\delta-}$  en distintos soportes deben prepararse sólidos con similares tamaños de partícula y estudiar su comportamiento en la hidrogenación de una molécula que presente solo dos posibilidades de adsorción, tal como el caso del cinamaldehído. Con base en cálculos teóricos realizados por **Delbecq & Sautet** (2002) y en análisis experimentales, se ha establecido que el cinamaldehído se puede adsorber en los catalizadores mediante dos formas competitivas: una geometría planar a través del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  y la otra a través de una geometría vertical por el grupo  $\text{C}=\text{O}$  (**Breen, et al.**, 2004). Estos autores encontraron que el modo de adsorción vertical conduce a la formación de alcoholes insaturados (alcohol cinamílico). Sin embargo, sus cálculos mostraron que este modo de adsorción resulta ligeramente menos favorecido que el modo planar, lo que explicaría por qué el enlace  $\text{C}=\text{C}$  es más fácil de hidrogenar para formar hidroxicinamaldehído. Cada uno de estos modos de adsorción está relacionado con el grado de cubrimiento de la superficie. Por ejemplo, a medida que avanza la reacción se forman el alcohol cinamílico e hidroxicinamaldehído, y estos productos se pueden adsorber competitivamente con el cinamaldehído. Por lo tanto, el cubrimiento de la superficie es alto (se han encontrado órdenes de reacción cero con respecto al cinamaldehído), por lo que la adsorción de nuevas moléculas está estrictamente limitada a las geometrías verticales. Este comportamiento se ha visto confirmado por el hecho de que el alcohol cinamílico no se reduce para producir fenilpropanol, en tanto que el hidroxicinamaldehído se reduce para formar fenilpropanol. De esta forma, la selectividad hacia el alcohol insaturado va aumentando.

Esto significa que el soporte, el metal, el tamaño de partícula o la adición de un segundo metal en los catalizadores influyen en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído de manera combinada. El mejoramiento en el rendimiento catalítico para el catalizador de Au soportado por un solo factor parece muy limitada. Se deben adoptar dos

o más estrategias para lograr mejores resultados, incluida la actividad y la selectividad para el alcohol cinámico. Por lo tanto, el presente trabajo evaluó el uso de catalizadores de Au soportados en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  en la producción de alcohol cinámico a partir de la hidrogenación de cinamaldehído. Se estudió la naturaleza del soporte y los diferentes tipos de interacciones metal-soporte (morfológicas y electrónicas), con el fin de encontrar el catalizador de mejor desempeño en la reacción.

## Materiales y métodos

Los soportes usados para preparar los catalizadores fueron  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25 (Evonik)), sílice comercial (Syloid® 266 Grace Davidson). Se usó  $\text{HAuCl}_4$  (Aldrich >99 %) como precursor metálico. También se utilizaron los siguientes reactivos:  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (JT Baker, 37 %),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich >98 %), cinamaldehído (Sigma-Aldrich >98 %), etanol (JT Baker®).

**Preparación de los catalizadores.** El catalizador Au/ $\text{SiO}_2$  se obtuvo mediante el método de depósito-precipitación usando  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Kirichenko, *et al.*, 2010). Se preparó una solución de  $\text{HAuCl}_4$  para obtener una concentración de metal al 1 % y se añadió al soporte. Posteriormente, el sólido fue agitado durante 2,5 horas, se mantuvo a 353 K y después se enfrió hasta los 303 K (Martínez, J.J., 2012). A continuación se agregó gota a gota una solución de  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1M) a la mezcla y se dejó en reposo durante 3 horas. Luego se efectuó una centrifugación y se hicieron lavados sucesivos con agua desionizada y, por último, el sólido se secó a una temperatura de 373 K.

El sistema Au/ $\text{TiO}_2$  se sintetizó mediante el procedimiento de depósito-precipitación con urea (Zanella, *et al.*, 2002). Se pesó 1 g de  $\text{TiO}_2$  y se mezcló con 100 mL de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  ( $1,27 \times 10^{-3}$  M) y urea (0,66 M). La suspensión se dejó a 353 K y se agitó durante 16 horas. Después, la muestra se lavó con agua, se centrifugó, se secó y, posteriormente, se calcinó a 673 K.

El catalizador Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se preparó siguiendo el procedimiento de coprecipitación. Para ello se mezclaron soluciones de  $\text{HAuCl}_4$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sobre una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 M) (pH 7-8) y se mantuvo a 333 K bajo agitación vigorosa durante toda la noche; posteriormente, se lavaron con agua y la muestra se secó a una temperatura de 373 K (Martínez, J.J., 2012). Todas las muestras se calcinaron a 673 K durante 2 horas utilizando un flujo continuo de aire de 35 mL/min.

**Técnicas de caracterización.** La cantidad de oro en las muestras se determinó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS). La medición se hizo bajo condiciones de vacío usando un espectrómetro Shimadzu EDX-720 con tubo de rayos X de Rh. Las muestras en polvo se colocaron en una celda de polietileno y se cubrieron con una película de polipropileno. Cada muestra se analizó cinco veces.

Los análisis por difracción de rayos X se hicieron en un equipo Rigaku Miniflex II con radiación  $\text{K}\alpha$  de Cu, cuya

longitud de onda es de 1,5405 angstroms. Los difractogramas se hicieron en un rango de  $2\theta$  de 10–90° usando un tiempo de conteo de 1 segundo y un tamaño de paso de 0,05°. Las pruebas a los catalizadores calcinados se hicieron a temperatura ambiente siguiendo el método en polvo.

Se hicieron análisis de reducción en la temperatura programada de hidrógeno (TPR- $\text{H}_2$ ) en una unidad multipropósito (AutoChemII 2920, micromeritics®) acoplada a un espectrómetro de masas (Thermo Star™). Los catalizadores se secaron a 423 K con He (30 mL/min) durante 30 minutos, se enfriaron hasta temperatura ambiente y se cambió el gas (10%,  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) para posteriormente incrementar la temperatura hasta 773 K (10 K/min), y se obtuvo el perfil de TPR- $\text{H}_2$ .

Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) se hicieron en un equipo Escalab™ 250 XI (Thermo Scientific™), con ánodo de Al (energía de 1486,8 eV). El analizador se trabajó con una energía en paso de 25 eV y un tamaño de paso de 0,05 eV. La presión en la cámara de análisis fue de  $6,3 \times 10^{-9}$  MPa. Todas las energías de enlace se calibraron con respecto a la señal de carbono en 284,6 eV.

Las mediciones de desorción de  $\text{NH}_3$  a la temperatura programada (TPD- $\text{NH}_3$ ) se hicieron en un equipo AutoChemII 2920 (micromeritics®). Antes de los análisis, las muestras se secaron a 423 K con He (25 mL/min) durante 1 hora y luego se redujeron con  $\text{H}_2$  (25 mL/min) a 573 K durante 2 horas. Después las muestras se purgaron con He a 573 K durante 30 minutos y luego se enfriaron a 343 K para adsorber  $\text{NH}_3$  mediante una mezcla de 10 % de  $\text{NH}_3/\text{He}$  (50 mL/min) durante 30 minutos. Las muestras se limpiaron con un flujo de He de 25 mL/min durante 1 hora para eliminar el exceso de  $\text{NH}_3$ . Luego, se pasó un flujo constante de He de 343 K a 1173 K a una velocidad de calentamiento de 10 K/min para obtener el perfil de TPD.

La espectroscopia de reflectancia difusa con transformada de Fourier en la región del infrarrojo de piridina (DRIFTS-Pyr) se llevó a cabo en un equipo Nicolet™ iS50 (Thermo Scientific™). El sistema consistió en un espectrómetro FTIR equipado con una celda de reflectancia difusa (Harrick, HVC-DRP-4, Praying Mantis™). Los catalizadores se secaron a 423 K en flujo de He (15 mL/min) durante 1 hora, se enfriaron a temperatura ambiente y se redujeron a 573 K bajo un flujo de  $\text{H}_2$  (30 mL/min) durante 2 horas. Después de la etapa de reducción, las muestras se purgaron con He (25 mL/min) durante 30 minutos, se enfriaron a temperatura ambiente y a esta temperatura se recogió un interferograma de referencia. Posteriormente, se pasó la piridina y se mantuvo durante 1 hora. Después de la adsorción de piridina, el catalizador se purgó con flujo de He (20 mL/min) y luego se tomó un nuevo interferograma a temperatura ambiente y se relacionó con la referencia para obtener el espectro de piridina adsorbida.

**Evaluación catalítica.** Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor por lotes y antes de las reacciones los catalizadores se redujeron a 573 K con flujo de hidrógeno

(50 mL/min) durante 2 horas. Posteriormente, se depositó el catalizador en el reactor y se hizo una purga con He y se pasó H<sub>2</sub> (35 mL/min) a una temperatura de 364 K durante media hora y se limpió nuevamente con helio. Se preparó una solución de cinamaldehído (0,1 M) con etanol como solvente. El reactor se presurizó con hidrógeno a 0,62 MPa y la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 363 K. En cada reacción se emplearon 0,2 g de catalizador y una agitación de 1.000 rpm. Las reacciones se siguieron durante 7 horas tomando muestras a intervalos de 1 hora. Los reactivos y productos se analizaron mediante cromatografía de gases (Varian GC 3800, Agilent) provisto con columna capilar β-Dex y un detector de ionización de llama (FID) (Martínez, 2012). Las temperaturas del inyector y el detector fueron 473 K y 493 K, respectivamente. La temperatura de la columna se incrementó de 363 K hasta 443 K utilizando una rampa de calentamiento de 10 K/min. Los productos se identificaron mediante el uso de patrones.

### Resultados y discusión

La cantidad de oro determinada mediante la EDS en los catalizadores se presenta en la Tabla 1. El método de depósito-precipitación con NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O empleado para Au/SiO<sub>2</sub> mostró una eficiencia alta para la deposición de oro (cerca del 90 %) sobre la superficie de la sílice, tal como lo han indicado previamente Kirichenko, *et al.* (2010) y Somodi, *et al.* (2008). Asimismo, los resultados de depósito-precipitación con urea permitieron alcanzar una deposición de partículas de oro cercana a la nominal. Los resultados del contenido de oro metálico para Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demostraron que la coprecipitación es un método adecuado para preparar este tipo de sistemas.

Los difractogramas de rayos X de los sistemas calcinados se presentan en la Figura S1, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/852/2543>. El sistema Au/SiO<sub>2</sub> mostró una señal ancha típica de la sílice amorfa en torno a 2θ = 22°. El sistema Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó varios picos en 2θ = 33,2°, 35,7°, 40,9°, 49,4°, 54,2°, 57,5°, 62,7° y 64,1°, los cuales corresponden a la fase hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El difractograma del sistema Au/TiO<sub>2</sub> evidenció picos característicos de anatasa y de rutilo en proporciones de 70 y 30 %, respectivamente, los cuales se mantuvieron en el proceso de deposición del oro. Además de las señales de los soportes, en todos los catalizadores se observaron

picos relacionados con la presencia del oro en 2θ = 38,2°, 44,6°, 64,6° y 77,5°, los cuales corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311). Utilizando los cálculos de Scherrer, se calculó el tamaño de partícula del oro (111), datos que se presentan en la Tabla 1. El catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> presentó el menor tamaño de partícula (4,5 nm), en tanto que en el sistema Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> las partículas de oro fueron de un tamaño más grande (9,8 nm).

El comportamiento de reducción de los catalizadores de oro soportados se presenta en la Figura S2, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/852/2544>. El sistema Au/SiO<sub>2</sub> evidenció un pico de reducción de alrededor de 380 K, el cual está asociado con la reducción del óxido de oro. Este mismo pico se observó en la muestra de Au/TiO<sub>2</sub>, sin embargo, la reducción del óxido de oro a oro metálico estuvo en torno a los 373 K. No se observaron más señales en este catalizador. En el catalizador Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la reducción del oro estuvo representada por una pequeña señal a los 400 K. Este incremento en la temperatura de reducción a oro metálico podría indicar alguna interacción entre el oro y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Venugopal & Scurrall, 2004; Rojas, *et al.*, 2012). Los otros picos de reducción en Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se relacionaron con la reducción de especies del óxido de hierro; el primero a 523 K, el segundo a alrededor de 582 K, y otro con una señal más intensa en temperaturas superiores a 700 K. Las señales de reducción a temperaturas inferiores a 500 K se pueden atribuir a la reducción de diversas especies de hierro. La reducción del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sigue las siguientes etapas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO → Fe. La primera reducción sucede en torno a los 623 K y la última cerca de los 900 K (Brijaldo, *et al.*, 2015). Por ello, la señal a los 523 K se puede atribuir a la reducción de hematita a magnetita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), la cual ocurre a una menor temperatura en presencia de oro y probablemente se relacione con un posible efecto *spillover* de H<sub>2</sub>, que ocurre por la caída de H<sub>2</sub> del oro sobre el soporte (Martínez, J.J., 2012; Reyes, *et al.*, 2003).

La Figura 1 muestra el espectro de espectroscopia electrónica de rayos X en la región de Au 4f<sub>7/2</sub>. El pico de Au 4f se caracteriza por el doblete de los componentes de giro (*spin*) de Au 4f<sub>7/2</sub> y Au 4f<sub>5/2</sub>. Los valores de la energía de enlace del pico de Au 4f<sub>7/2</sub> sugieren el estado de oxidación del oro. En los sistemas Au/TiO<sub>2</sub> y Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la energía de enlace de 83,9 eV es característica de Au<sup>0</sup> (Visco, *et al.*, 1999). Visco, *et al.*,

**Tabla 1.** Contenido experimental de Au de los catalizadores, tamaño de partícula (t<sub>p</sub>) calculado mediante DRX y energías de enlace y relación atómica (metal/soporte) calculadas mediante XPS

Catalizador	% Au	T <sub>p</sub> Au (nm)	TPD-NH <sub>3</sub> (μmol NH <sub>3</sub> /g <sub>cat</sub> )	XPS		
				Energía de enlace (eV) Au 4f <sub>7/2</sub>	Au/S S: Fe, Si, Ti	Energía de enlace (eV) soporte
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87 (±0,01)	9,8	3,15	Au <sup>0</sup> : 83,9	0,0084	Fe2p <sub>3/2</sub> : 710,08
Au/SiO <sub>2</sub>	0,94 (±0,02)	5,7	5,36	Au <sup>δ</sup> : 83,2	0,0016	Si2p <sub>1/2</sub> : 104,08
Au/TiO <sub>2</sub>	0,89 (±0,01)	4,5	8,30	Au <sup>0</sup> : 83,9	0,0077	Ti2p <sub>1/2</sub> : 460,08

(1999) obtuvieron resultados similares en sistemas de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos por coprecipitación y posterior tratamiento con hidrógeno a 573 K en H<sub>2</sub>. El espectro de Au/SiO<sub>2</sub> presentó una contribución de Au 4f<sub>7/2</sub> en 83,2 eV. Un menor valor de energía de enlace se ha asociado con la formación de partículas cargadas negativamente (Au<sup>δ-</sup>). Radnik, *et al.*, (2003) encontraron una contribución semejante, de 83,2 eV, en sistemas de Au/SiO<sub>2</sub> preparados por deposición química de vapor. La transferencia electrónica no consigue explicar la baja energía de enlace del oro 4f<sub>7/2</sub>, dado que la sílice es un óxido no reducible. Para evaluar la exposición de la fase activa en la superficie, se calcularon las relaciones atómicas superficiales de Au/Fe, Au/Ti y Au/Si.

Las relaciones atómicas superficiales de los catalizadores se resumen en la Tabla 1. Las relaciones atómicas de Au/Fe y Au/Ti fueron más altas que las de Au/Si. Este comportamiento indica que los catalizadores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> tienen una mayor exposición de la fase activa en la superficie del soporte, en comparación con el catalizador de Au/SiO<sub>2</sub>.

La fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores de oro se determinó mediante TPD-NH<sub>3</sub>. En la Figura 2 se presentan los perfiles TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores y los valores de acidez expresados como cantidad de NH<sub>3</sub> absorbido por masa de catalizador, en la Tabla 1. Por lo general, la fuerza de los sitios ácidos se clasifica dependiendo de la temperatura en que aparecen los picos de desorción como sigue: débil (<473 K), media (473 y 673 K) y fuerte (> 673 K). También se pueden correlacionar con sitios ácidos de Lewis (por debajo de 673 K) y sitios ácidos de Brønsted (por encima de 673 K) (Iriondo, *et al.*, 2017). Por lo tanto, al analizar los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> se encontró que los catalizadores de Au/SiO<sub>2</sub> y Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaban algunas señales correspondientes a sitios débiles y, en su gran mayoría, a sitios ácidos fuertes, en tanto que el sistema de Au/TiO<sub>2</sub> presentó únicamente picos relacionados con sitios ácidos débiles. En todos los catalizadores estudiados la contribución de los sitios ácidos de fuerza intermedia fue escasa.

La naturaleza de los sitios ácidos superficiales se determinó mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa a temperatura ambiente. La Figura 3 muestra los espectros DRIFTS de piridina adsorbida en catalizadores de oro en el rango de 1.400 a 1.750 cm<sup>-1</sup>. Las bandas características a 1.540 y 1.614 cm<sup>-1</sup> están asociadas con la piridina adsorbida en los sitios ácidos de Brønsted (BPy), mientras que las bandas asociadas con la piridina en los sitios ácidos de Lewis aparecen en los 1.445 y 1.604 cm<sup>-1</sup> (LPy) (Zhou, *et al.*, 2016). Los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> y Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron las bandas de los sitios ácidos de Lewis (1.445 y 1.604 cm<sup>-1</sup>), en tanto que el sistema de Au/SiO<sub>2</sub> presentó solo una banda de sitios ácidos de Lewis (1.445 cm<sup>-1</sup>). Los catalizadores de Au/SiO<sub>2</sub> y Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibieron pequeñas bandas en 1.614 y 1.540 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, relacionadas con sitios ácidos de Brønsted. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos

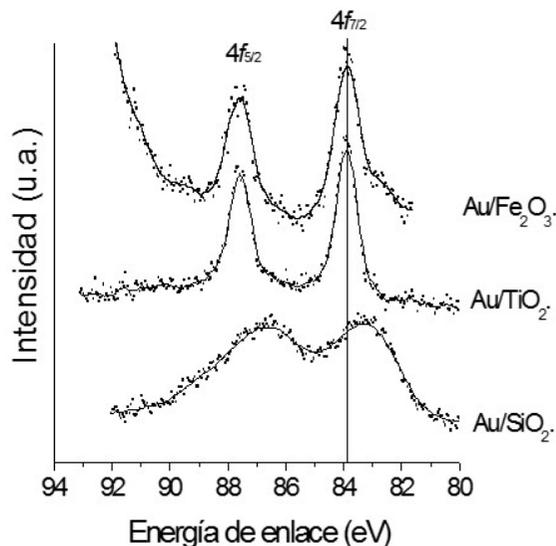


Figura 1. Espectro XPS en la región de Au 4f<sub>7/2</sub> para los catalizadores de oro soportados

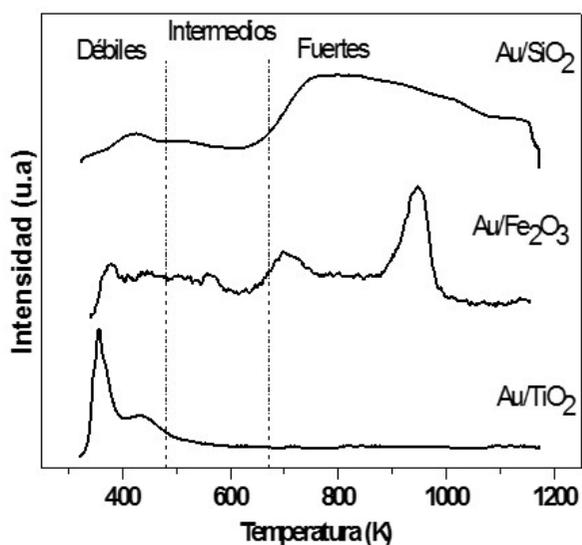


Figura 2. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores de Au soportados

en los análisis de TPD-NH<sub>3</sub>, en los cuales estos catalizadores presentaron picos de desorción en temperaturas superiores a los 673 K. Tanto el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> como el de Au/SiO<sub>2</sub> presentaron bandas relacionadas con los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted simultáneamente (1.490 cm<sup>-1</sup>: L+B). Todos los catalizadores mostraron una banda a 1.575 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la piridina (PPy) residual absorbida físicamente, así como una banda de piridina unida a hidrógeno (HPy) a 1.590 cm<sup>-1</sup>, que se pueden asignar a grupos OH de puente y multicéntricos como lo observaron Zaki, *et al.* (2014).

**Actividad catalítica.** Para analizar detalladamente el comportamiento catalítico se determinaron las constantes de velocidad ( $k_g$ ) asumiendo una reacción de pseudo primer

orden y los resultados se presentan en la Tabla 2. Mediante la gráfica de  $-\ln(1-\alpha/100)$  versus el tiempo de reacción (Figura 4), donde  $\alpha$  corresponde a la conversión porcentual, se observó que el orden de las constantes  $k_g$  correspondía a  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Au}/\text{SiO}_2 > \text{Au}/\text{TiO}_2$ . Este comportamiento sugiere que el catalizador  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  presentó una mayor transformación de cinamaldehído durante el tiempo de reacción.

En la Figura 5 se presenta el nivel de conversión en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído con los sistemas de oro soportado. Se observó que los resultados de  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  y  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  fueron próximos, cerca de 18 y 15 %, respectivamente. El catalizador de  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  alcanzó la mayor conversión de cinamaldehído a las 7 horas de reacción (30 %). Este comportamiento coincide con la tendencia obtenida en la determinación de las constantes de velocidad mostradas en la Figura 6. El orden detectado en la conversión de cinamaldehído puede relacionarse inversamente con la acidez total de los catalizadores. Es decir, aquellos sistemas que presentaron menor acidez ( $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ ) fueron los que tuvieron mejor desempeño en la transformación del aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado.

En contraste, Lin, *et al.*, (2018) prepararon catalizadores Ir soportados en hidrotalcitas  $\text{Mg}_3\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x$  que contenían especies de Fe y Al en cantidades variables. Estos catalizadores Ir se usaron en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído. Cuando  $x$  era de 0,25, la velocidad de reacción alcanzó su máximo y en la selectividad hacia el alcohol cinámico fue del 80,3 %. Este comportamiento se vio influenciado por la transferencia de electrones de  $\text{Fe}^{2+}$  en el soporte  $\text{Mg}_3\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x$  a las partículas de Ir dispersadas. La presencia de especies  $\text{Fe}^{n+}$  cercanas al Ir también ayudó a facilitar la adsorción e hidrogenación del enlace  $\text{C}=\text{O}$  del cinamaldehído. Sin embargo, algunos sitios activos de Ir fueron cubiertos por exceso de especies de Fe. Por lo tanto, la actividad fue máxima al alcanzar una cierta cantidad de especies cargadas de Fe.

Para evaluar únicamente la incidencia del soporte en la reacción de hidrogenación del cinamaldehído, se efectuaron reacciones con los soportes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ) bajo las mismas condiciones de sus respectivos sistemas catalíticos y se encontraron menores niveles de conversión del cinamaldehído: el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fue el soporte con mayor actividad, presentando una conversión de alrededor de 6 % a las 7 horas de reacción, en tanto que el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  exhibieron un nivel de conversión del 3 y el 2 % al finalizar la reacción. Este comportamiento confirma que las especies  $\text{Fe}^{n+}$  son activas, sin embargo, en todos los casos es necesaria una asociación con las partículas de oro para que pueda alcanzarse una mayor transformación de cinamaldehído.

Los productos obtenidos en la hidrogenación de cinamaldehído con los catalizadores de oro soportado fueron: alcohol cinámico (COL), hidroxicinamaldehído (HCAL) y fenilpropanol (PPA). El sistema  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  presentó la mayor selectividad hacia el alcohol cinámico, de 79 %, seguido de los catalizadores de  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ , con

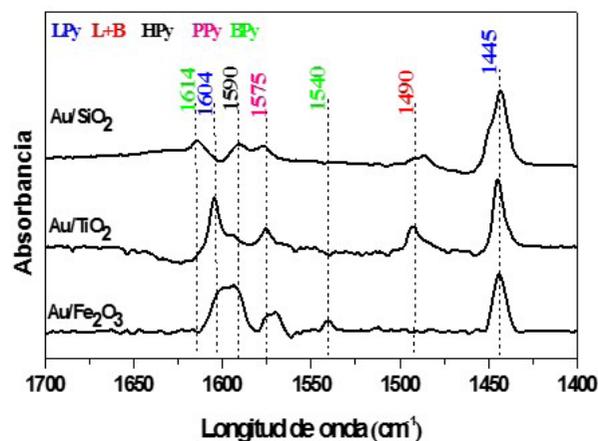


Figura 3. DRIFTS de adsorción de piridina de los catalizadores de Au soportados

Tabla 2. Conversión de cinamaldehído, selectividad de alcohol cinámico a las 7 horas de reacción y constantes de velocidad

Catalizador	Conversión (%)	Constante de velocidad ( $\text{h}^{-1}$ )	Selectividad de alcohol cinámico (%)
$\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	30	0,047	51
$\text{Au}/\text{SiO}_2$	18	0,030	79
$\text{Au}/\text{TiO}_2$	15	0,023	40

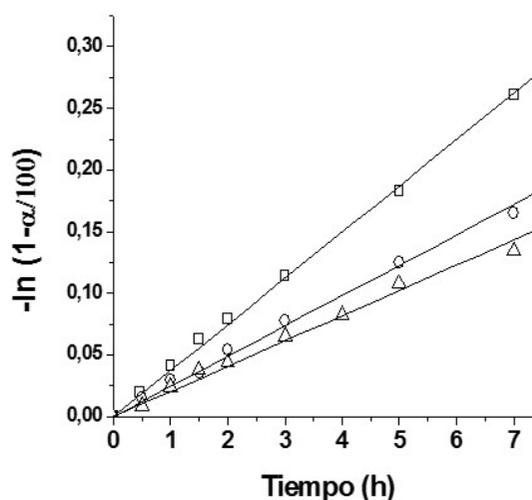
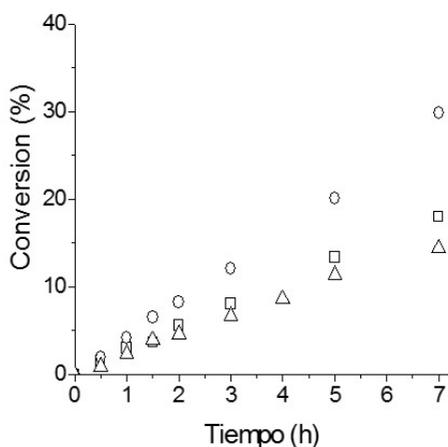


Figura 4.  $-\ln(1-\alpha/100)$  relacionado con el tiempo de reacción en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído para calcular las constantes de pseudo primer orden. ( $\Delta$ ):  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ ; ( $\circ$ ):  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ ; ( $\square$ ):  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

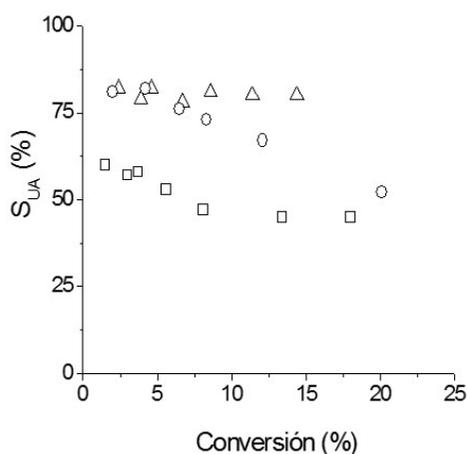
selectividades de 50 y 47 %, respectivamente. La formación del alcohol cinámico está relacionada, entre otros aspectos, con la presencia de sitios ácidos del tipo de Lewis. Para la reducción del grupo carbonilo, se ha establecido que la fase metálica tiene la función de activar el hidrógeno y los sitios

ácidos de Lewis activan el oxígeno del grupo carbonilo. En este caso,  $\text{Au}^0$  disociaría el hidrógeno molecular, y los sitios ácidos de Lewis de los soportes ( $\text{Fe}^{n+}$ ,  $\text{Ti}^{n+}$ ,  $\text{Si}^{n+}$ ) activarían el grupo carbonilo del cinamaldehído, el cual es hidrogenado a alcohol cinámico. Según los resultados obtenidos mediante TPD- $\text{NH}_3$  y DRIFTS-pyr, todos los sistemas presentaron sitios ácidos de Lewis, sin embargo,  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  y  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  exhibieron unas ligeras señales de sitios de Brønsted.

El sistema  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  presentó resultados similares a los encontrados por Milone, *et al.*, (2008), autores que han argumentado que la formación de la cetona saturada y el alcohol insaturado ocurre en sitios  $\text{Au}^0$ , sin embargo, evidenciaron la formación de un éter alílico (cinamiletil éter, CEE) formado principalmente en los sitios ácidos del tipo de Lewis, lo que indica que a una conversión del 50 % del sustrato, la formación de CEE se ve favorecida, en tanto que



**Figura 5.** Nivel de conversión del cinamaldehído a lo largo del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: temperatura, 363 K; presión parcial de  $\text{H}_2$ , 0,62 MPa; masa de catalizador, 0,2 g; concentración de cinamaldehído, 0,1 M. ( $\Delta$ ):  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ ; ( $\square$ ):  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ ; ( $\circ$ ):  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$



**Figura 6.** Selectividad (%) hacia el alcohol insaturado ( $S_{UA}$ ) en función de la conversión de cinamaldehído para ( $\Delta$ ):  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ , ( $\square$ ):  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  y ( $\circ$ ):  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

la selectividad hacia la formación de la cetona saturada y del alcohol insaturado disminuye con este mismo porcentaje de conversión. La formación de CEE no se evidenció en nuestro catalizador  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ , aunque solo se alcanzó una conversión del 15 %, por lo que no puede excluirse la formación de CEE con más altas conversiones de cinamaldehído.

En el catalizador de  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  los sitios  $\text{Fe}^{n+}$  se comportan como sitios activos interfaciales  $\text{Au}-\text{FeO}_x$  que proveen sitios de Lewis adicionales en el sistema. Dichos sitios, combinados con los sitios de oro, se encargan del desempeño catalítico detectado (Martínez, J.J., 2012; Milone, *et al.*, 2007). Las especies  $\text{Fe}^{n+}$  se han propuesto para favorecer la hidrogenación de grupo  $\text{C}=\text{O}$  y, por lo tanto, la generación del alcohol cinámico (Martínez, *et al.*, 2012). Los resultados de selectividad fueron similares a los reportados por Milone, *et al.*, (2007) para la hidrogenación de cinamaldehído sobre  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sin embargo, la formación del éter alílico no se evidenció.

Para explicar los resultados obtenidos por Milone, *et al.*, (2008) al utilizar catalizadores de  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído, se contemplaron dos aspectos: la morfología de la partícula de oro y la interacción entre el metal y el soporte. Se concluyó que la morfología de las partículas posee poca incidencia en la actividad, sin embargo, tiene gran influencia debido a las propiedades y características del soporte que aparecen por la generación de nanopartículas negativas de Au mediante la transferencia de electrones desde el soporte previamente reducido al metal.

Según Bus, *et al.* (2007), para alcanzar una alta conversión de cinamaldehído y la selectividad hacia el alcohol cinámico es deseable tener nanopartículas de oro con tamaños inferiores a 2 nm. Por lo tanto, el tamaño de las partículas podría considerarse un aspecto importante en la actividad catalítica. En el presente estudio el comportamiento de la actividad exhibida por el catalizador  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  tendría que explicarse teniendo en cuenta un tamaño de partícula promedio mayor de 4 nm. Si bien este argumento ayuda a explicar el bajo nivel de conversión del catalizador  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ , no explica del todo la alta selectividad exhibida hacia el alcohol cinámico, tal como sucedió en este sistema. Por ser el  $\text{SiO}_2$  un soporte que no experimenta reducción a la temperatura en que fue reducido el catalizador, la interacción metal-soporte no aplica, como sí sucedió en el caso del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En otros estudios se ha evidenciado el desempeño favorable del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la formación del alcohol cinámico. Por ejemplo, Pan, *et al.* (2017) utilizaron catalizadores bimetalicos de Pt-Fe soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$  en diferentes concentraciones de hierro y encontraron que cuando la relación molar de Pt/Fe era de 0,25, el catalizador alcanzó la máxima velocidad de reacción y una selectividad hacia el alcohol cinámico del 76,9 %. Los investigadores concluyeron que las especies  $\text{FeO}_x$  son útiles para la activación del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) y los átomos de hidrógeno pueden atacar este grupo activado a

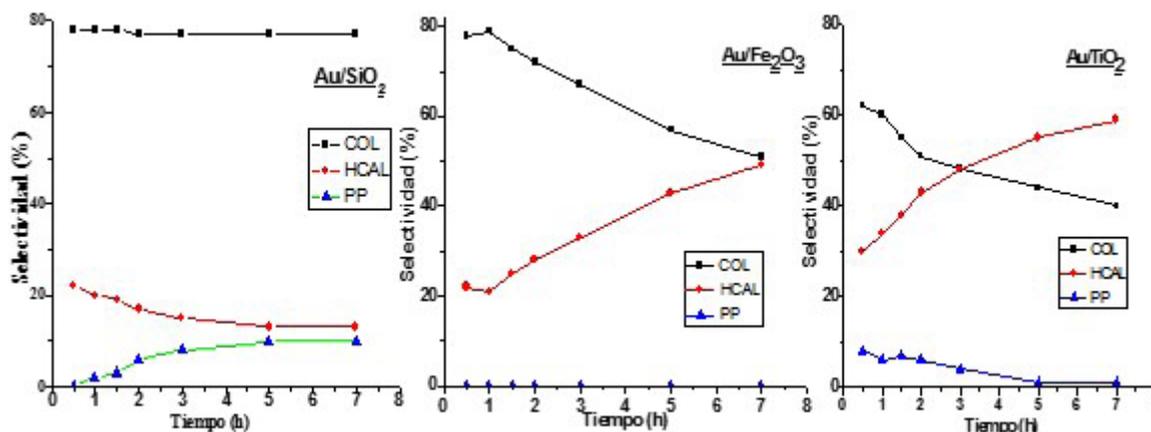


Figura 7. Distribución de productos en la hidrogenación de cinamaldehído

través de la adsorción disociativa en las especies  $Pt^0$  para formar el alcohol insaturado. Por otro lado, se prepararon catalizadores de oro soportados en óxidos mixtos de  $ZnO-Fe_2O_3$  y se encontró que la relación molar de Fe a Zn afectó enormemente la actividad catalítica en la hidrogenación de cinamaldehído. El sistema  $Au/Zn_{0.7}Fe_{0.3}O_x$  exhibió la mayor conversión de cinamaldehído y una alta selectividad hacia el alcohol cinámico. Este excelente comportamiento se asoció con la gran área de superficie, el tamaño pequeño de las partículas (2 nm) y la buena capacidad de disociación del  $H_2$  a baja temperatura (Wang, et al., 2018).

La forma como se adsorbe el reactivo influye la producción del alcohol insaturado sobre la reducción del enlace  $C=O$  presente en los carbonilos  $\alpha,\beta$ -insaturados y, frecuentemente, es aquel que presenta gran destreza para polarizar el grupo carbonilo. Se han establecido algunos modos preferenciales de adsorción del aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado que se llevan a cabo en la superficie de la fase activa, los cuales incluyen un modo planar mediante el doble enlace  $C=C$  y un modo vertical mediante el grupo  $C=O$  (Martínez, 2012).

El modo de adsorción es más importante que la habilidad de disociación de hidrógeno. Si se muestra la selectividad del alcohol insaturado como una función de la conversión, se podría explicar cómo cambia el modo de adsorción con la conversión (Figura 6). Se ha sugerido que a mayor conversión hay mayor cobertura de moléculas de cinamaldehído en geometría vertical, lo que explicaría que haya una mayor transformación hacia el alcohol insaturado, puesto que las nuevas moléculas solo pueden ser convertidas de manera vertical (Breen, et al., 2004).

Una forma más específica de los modos de adsorción del cinamaldehído se observa mediante la distribución de los productos de la reacción en la Figura 7. En los tres catalizadores estudiados hubo formación adicional de hidroxycinamaldehído y fenilpropanol. En el catalizador de  $Au/SiO_2$  la selectividad del alcohol cinámico se mantuvo relativamente constante a lo largo del tiempo de reacción, mientras que la selectividad hacia hidroxycinamaldehído fue menor y disminuyó paulatinamente, en tanto que la

producción de fenilpropanol aumentó. Cabe recordar que la formación del alcohol cinámico sucede a partir de la hidrogenación del grupo carbonilo del cinamaldehído, y la producción de hidroxycinamaldehído se genera por la reducción del doble enlace  $C=C$ . Cada una de estas reducciones está asociada a los modos vertical y planar de adsorción del cinamaldehído, respectivamente. La alta selectividad hacia el alcohol cinámico presentado por el catalizador  $Au/SiO_2$  indica que se favorece preferencialmente la adsorción del cinamaldehído en forma vertical. Como la selectividad del alcohol permaneció constante y la del hidroxycinamaldehído disminuyó, es posible que la producción del fenilpropanol provenga de la hidrogenación del hidroxycinamaldehído y no del alcohol cinámico.

Un comportamiento diferente se observó en los catalizadores de  $Au/Fe_2O_3$  y  $Au/TiO_2$ . En los dos sistemas la selectividad del alcohol cinámico disminuyó, en tanto que la selectividad hacia el hidroxycinamaldehído aumentó en el transcurso de la reacción. Así, se sugiere que en los catalizadores  $Au/TiO_2$  y  $Au/Fe_2O_3$  se favorece tanto el modo de adsorción de cinamaldehído en forma vertical al inicio de la reacción como la adsorción en forma planar al final de la reacción. La diferencia con  $Au/SiO_2$  son los sitios cargados negativamente que, probablemente, favorecerían un modo de adsorción preferencial y explicarían los resultados de actividad y selectividad obtenidos.

## Conclusiones

La hidrogenación selectiva del cinamaldehído se llevó a cabo utilizando catalizadores de Au soportados en  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $TiO_2$ . Se observó que la conversión fue inversamente proporcional a la acidez total de los catalizadores. Se encontró que todos los sistemas presentaron sitios ácidos de Lewis, los cuales ayudan en la conversión del cinamaldehído. Sin embargo, la sola acidez no es suficiente para transformar el aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado, ya que es necesario la presencia de las partículas de oro. En este caso, el catalizador con partículas de  $Au^{\delta-}$  ( $Au/SiO_2$ ) fue más selectivo para la reducción del grupo carbonilo ( $C=O$ ), en comparación con las partículas

de Au<sup>0</sup>. Además, para alcanzar una elevada producción del alcohol cinámico, las partículas de Au deben ser de tamaños intermedios (~5,7 nm) y favorecer la adsorción vertical del cinamaldehído, como fue el caso del sistema Au/SiO<sub>2</sub>. Este catalizador, a pesar de presentar la menor relación atómica (Au/Si) superficial (evidenciada en los resultados de la XPS), favoreció la producción del alcohol. Las partículas pequeñas (~ 4,5 nm) (Au/TiO<sub>2</sub>) y las grandes (~Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presentaron adsorción del cinamaldehído tanto en forma vertical como planar, provocando una disminución en la selectividad hacia el alcohol cinámico.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, proyecto SGI 2446.

## Material suplementario

**Figura S1.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores de oro soportado. ○: Au; □: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Δ: TiO<sub>2</sub> (rutilo); ▲: TiO<sub>2</sub> (anatasa). Vea la figura S1 en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/view/852/2543>

**Figura S2.** Comportamiento de reducción de los catalizadores de oro soportado (TPR-H<sub>2</sub>). Vea la figura S2 en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/view/852/2544>

## Contribución de los autores

Todos los autores contribuyeron con los diferentes aspectos del trabajo. HAR: preparación de los catalizadores y contribución a la escritura del manuscrito; JJM: evaluación catalítica y contribución a la escritura del manuscrito; MHB: análisis de caracterización y contribución a la escritura del manuscrito, y FP: análisis de DRX y XPS y contribución a la escritura del manuscrito.

## Conflicto de intereses

Todos los autores manifiestan no tener conflicto de intereses.

## Referencias

- Bailie, J.E. & Hutchings, G.J. (2001). Promotion by sulfur of Ag/ZnO catalysts for the hydrogenation of but-2-enal. *Catal Commun.* **2**: 291-294.
- Boutonnet, M., Logdberg S., Svensson E.E. (2008). Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **13**: 270-286.
- Breen, J., Burch, R., Gómez-López, J., Griffin, K., Hayes, M. (2004). Steric effects in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol using an Ir/C catalyst. *App Catal A.* **268**: 267-274.
- Brijaldo, M.H., Rojas, H., Martínez, J.J., Passos, F. (2015). Effect of support on acetic acid decomposition over palladium catalysts. *J Catal.* **331**: 63-75.
- Bus, E. & Van Bokhoven, J.A. (2007). Hydrogen chemisorption on supported platinum, gold, and platinum-gold-alloy catalysts. *Phys Chem Chem Phys.* **9**: 2894-2902.
- Bus, E., Prins, R., Van Bokhoven, J.A. (2007). Origin of the cluster-size effect in the hydrogenation of cinnamaldehyde over supported Au catalysts. *Catal Commun.* **8**: 1397-1402.
- Cardenas-Lizana, F., Gomez-Quero, S., Perret, N., Keane, M.A. (2011). Gold catalysis at the gas-solid interface: Role of the support in determining activity and selectivity in the hydrogenation of m-dinitrobenzene. *Catal Sci Technol.* **1**: 652-661.
- Chakarova, K., Mihaylov, M.Y., Ivanova, S., Centeno, M.A., Hadjiivanov, K.I. (2011). Well-Defined Negatively Charged Gold Carbonyls on Au/SiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C.* **115**: 21273-21282.
- Delbecq, F. & Sautet, P. (2002). A density functional study of adsorption structures of unsaturated aldehydes on Pt (111): A key factor for hydrogenation selectivity. *J. Catal.* **211**: 398-406.
- Durndell, L.J., Parlett, C.M., Hondow, N.S., Isaacs, M.A., Wilson, K., Lee, A.F. (2015). Selectivity control in Pt-catalyzed cinnamaldehyde hydrogenation. *Sci Rep.* **5**: 9425-9434.
- Fahlbusch, K.G., Hammerschmidt, F.J., Panten, J., Pickenhagen, W., Schatkowski, D. *Flavours and Fragrances: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: Weinheim, 2008.
- Gallezot, P & Richard, D. (1998). Selective Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes. *Cat Rev-Sci Eng.* **40**: 81-126.
- Gengatharan M., Rajaram P., Ramaswamy K., Viswanathan B. (2016). Studies on Ni-M (M = Cu, Ag, Au) bimetallic catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catal. Today.* **263**: 105-111
- Iriondo, A., Mendiguren A., Güemez, M.B., Requies, J. Cambra J.F. (2017). 2,5-DMF production through hydrogenation of real and synthetic 5-HMF over transition metal catalysts supported on carriers with different nature. *Catal. Today.* **279**: 286-95.
- Ji, X., Niu, X., Li, B., Han, Q., Yuan, F., Zaera, F., Zhu, Y., Fu, H. (2014). Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamal alcohol over platinum/graphene catalysts. *Chem Cat Chem.* **6**: 3246-3253.
- Kirichenko, O.A., Kapustin, G.I., Nissenbaum, V.D., Tkachenko, O.P., Poluboyarov, V.A., Tarasov, A.L., Kucherov, A.V., Kustov, L.M. (2010). The novel route of preparation of the supported gold catalysts by deposition-precipitation. *Stud Surf Sci Catal.* **175**: 537-540.
- Jiang, H.L. & Xu, Q. J. (2011). Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles. *Mater. Chem.* **21**: 13705-13725.
- Lenz, J., Campo, B.C., Álvarez, M., Volpe, M.A. (2009). Liquid phase hydrogenation of alpha,beta-unsaturated aldehydes over gold supported on iron oxides. *J Catal.* **267**: 50-56.
- Lin, W., Cheng H., Li, X., Zhang, C., Zhao, F., Arai, M. (2018). Layered double hydroxide-like Mg<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> materials as supports for Ir catalysts: Promotional effects of Fe doping in selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Chinese J Catal.* **39**: 988-996.
- Martínez, J.J. (2012). Catalizadores de Au-Ir soportados en óxidos reducibles para hidrogenación de aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Martínez, J.J., Rojas, H., Castañeda, C., Díaz, G., Gómez-Cortés, A., Arenas-Alatorre, J. (2012). Cinnamaldehyde

- hydrogenation over Ir/SiO<sub>2</sub> and Ir/FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts effect of FeO<sub>x</sub> on the activity and selectivity. *Curr Org Chem.* **16**: 2791-2796.
- Milone, C., Crisafulli, C., Ingoglia, R., Schipilliti, L., Galvagno, S.** (2007). A comparative study on the selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$  unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts. *Catal Today.* **122**: 341-351.
- Milone, C., Ingoglia, R., Pistone, A., Neri, G., Frusteri, F., Galvagno, S.** (2004). Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones to  $\alpha,\beta$ -unsaturated alcohols on gold-supported catalysts. *J Catal.* **222**: 348-356.
- Milone, C., Trapani, M. C., Galvagno, S.** (2008). Synthesis of cinnamyl ethyl ether in the hydrogenation of cinnamaldehyde on Au/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Appl Catal A.* **337**: 163-167.
- Mohr, C., Hofmeister, H., Radnik, J., Claus, P.** (2003) Identification of Active Sites in Gold-Catalyzed Hydrogenation of Acrolein. *J. Am. Chem. Soc.* **125**: 1905-1911.
- Pan, H., Li, J., Lu, J., Wang, G., Xie, W., Wua, P., Li, X.** (2017). Selective hydrogenation of cinnamaldehyde with PtFe<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 catalyst: Enhancement in activity and selectivity to unsaturated alcohol by Pt-FeO<sub>x</sub> and Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 interaction. *J. Catal.* **354**: 24-36.
- Radnik, J., Mohr, C., Claus, P.** (2003). On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis. *Phys Chem Chem Phys.* **5**: 172-177.
- Reyes, P., Rojas, H., Fierro, J.L.G.** (2003). Effect of Fe/Ir ratio on the surface and catalytic properties in citral hydrogenation on Fe-Ir/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J Mol Cat A: Chemical.* **203**: 203-211.
- Rojas, H., Díaz, G., Martínez, J.J., Castañeda, C., Gómez-Cortés, A., Arenas-Alatorre, J.** (2012). Hydrogenation of  $\alpha, \beta$ -unsaturated carbonyl compounds over Au and Ir supported on SiO<sub>2</sub>. *J Mol Cat A.* **363-364**: 122-128.
- Rojas, H., Martínez, J., Mancipe, S., Borda, G., Reyes, P.** (2012). Citral hydrogenation over novel niobia and titania supported Au, Ir-Au and Ir catalysts. *React Kinet Mech Cat.* **106**: 445-455.
- Somodi, F., Borbáth, I., Hegedús, M., Tompos, A., Sajó, I.E., Szegedi, Á., Rojas, S., Fierro, J.L.G., Margitfalvi, J.L.** (2008). Modified preparation method for highly active Au/SiO<sub>2</sub> catalysts used in CO oxidation. *App Cata A.* **347**: 216-222.
- Sun, K.Q., Hong, Y.C., Zhang, G.R., Xu, B.Q.** (2011). Synergy between Pt and Au in Pt-on-Au Nanostructures for Chemoselective Hydrogenation Catalysis. *ACS Catal.* **1**: 1336-1346.
- Venugopal, A. & Scurrrell, M.S.** (2004). Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water-gas shift reaction. *App Catal A.* **258**: 241-249.
- Visco, A.M, Neri, F., Donato, A., Milone, C., Galvagno, S.** (1999). X-ray photoelectron spectroscopy of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Phys Chem Chem Phys.* **1**: 2869-2873.
- Wang, X. & Andrews, L.** (2003). Gold is noble but gold hydride anions are stable. *Angew Chem Int Ed.* **115**: 5359-5364.
- Wang, W., Xie, Y., Zhang, S., Liu, X., Haruta, M., Huang, J.** (2018). Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde Catalyzed by ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixed Oxide Supported Gold Nanocatalysts. *Catalysts.* **8**: 60-73.
- Wu, Q., Zhang C., Zhang, B., Li, X., Ying, Z., Liu, T., Lin, W., Yu, Y., Cheng, H., Zhao., F.** (2016). Highly selective Pt/ordered mesoporous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts for hydrogenation of cinnamaldehyde: The promoting role of Ti<sup>2+</sup>. *J Colloid Interface Sci.* **463**: 75-82
- Zanella, R., Louis, C., Giorgio, S., Touroude, R.** (2004). Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO<sub>2</sub>: Structure sensitivity and mechanism. *J Catal.* **223**: 328-339.
- Zaki, M. I., Mekhemer, G. A. H., Fouad, N. E., Rabee, A. I. M.** (2014). Structure-acidity correlation of supported tungsten (VI)-oxo-species: FT-IR and TPD studies of adsorbed pyridine and catalytic decomposition of 2-propanol. *Appl. Surf. Sci.* **308**: 380-387.
- Zhao, J., Jun, N., Xu, J.H., Xu, J.T., Cen, J., Li, X.N.** (2014). Ir Promotion of TiO<sub>2</sub>-supported Au catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catal. Commun.* **54**: 72-76.
- Zhu, Y., Qian, H.F., Drake, B.A., Jin, R.C.** (2010). Atomically precise Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of  $\alpha\beta$ -Unsaturated ketones and aldehydes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **122**: 1317-1320.
- Zhou, X., Su, T., Jiang, Y., Qin, Z., Ji, H., Guo, Z.** (2016). CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst hydrogenated CO<sub>2</sub> for enhanced dimethyl ether synthesis. *Chem. Eng. Sci.* **153**: 10-20.