



Hidrogenación de Cinamaldehído y Benzalacetona sobre catalizadores de Au, Ir y Au-Ir soportado en SiO₂

Hydrogenation of cinnamaldehyde and Benzalacetona on Au catalysts, Ir and Au-Ir supported on SiO₂

Hugo Alfonso Rojas Sarmiento¹, Claudia Patricia Castañeda Martínez¹, José Jobanny Martínez Zambrano¹

¹ Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

RESUMEN

Se estudió la hidrogenación de cinamaldehído y benzalacetona sobre catalizadores de Au, Ir y Au-Ir soportados sobre SiO₂ para la obtención de su correspondiente alcohol insaturado. La incorporación de oro a los catalizadores de iridio ocasiono un bloqueo evidenciado por análisis de fisiorción de N₂, así como una disminución en las propiedades de quimisorción, las cuales fueron similares al catalizador de oro monometálico. La actividad catalítica indicó que la hidrogenación de los carbonilos depende tanto del metal empleado como de la estructura del sustrato.

Palabras clave: SiO₂; benzalacetona; cinamaldehído; hidrogenación.

ABSTRACT

The hydrogenation of cinnamaldehyde and benzalacetone was studied on Ir, Au and Au-Ir supported on SiO₂. The addition of gold to iridium catalysts causes a blockage of pores which was evidenced by N₂-physiorption analysis and a decrease of chemisorption properties, being similar to the monometallic gold catalyst. The catalytic activity showed that the hydrogenation of carbonyl depends of metal employed and of substrate structure.

Keywords: SiO₂, benzalacetone, cinnamaldehyde, hydrogenation.

Para citar este artículo: Rojas Sarmiento HA, Castañeda Martínez CP, Martínez Zambrano JJ. Hidrogenación de Cinamaldehído y Benzalacetona sobre catalizadores de Au, Ir y Au-Ir soportado en SiO₂. Bistua .2011 9(2):73-77 .

+Autor para el envío de correspondencia y la solicitud de separatas: Hugo Alfonso Rojas Sarmiento. Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.: hurojas@udec.cl

Recibido: Noviembre 15 de 2010

Aceptado: Julio 30 de 2011

INTRODUCCION.

La hidrogenación catalítica de carbonilos α,β -insaturados a sus correspondientes alcoholes insaturados por hidrógeno molecular es uno de los fenómenos más interesantes en catálisis. En particular, reacciones de hidrogenación selectivas son necesarias en las industrias farmacéuticas, agroquímica, alimentos, entre otras (Milone et al., 2003). Una de estas reacciones es la hidrogenación de cinamaldehído y su cetona homóloga benzalacetona, para la obtención de sus alcoholes insaturados correspondientes, productos útiles en la industria de la química fina por su valor como fijadores en mezclas que contienen perfumes del tipo jazmín, lila y rosa (Ponec, 1997). Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico, la formación del carbonilo saturado y/o el alcohol saturado se favorece sobre la del alcohol insaturado, pues es bien conocido que en general, es más fácil hidrogenar el doble enlace C=C que el grupo C=O (Gallezot et al., 1998).

En este sentido, se han obtenido buenos resultados con la utilización de metales nobles (Claus, 2005; Maki-Arvela et al., 2005), los cuales han mostrado, en numerosos estudios, conducir a un aumento de la selectividad al grupo carbonilo ($S_{C=O}$). Entre los metales nobles, el oro puede ser usado para este tipo de reacciones selectivas (Claus, 2005) y la disminución del tamaño de partícula del Au a escala nanométrica juega un papel importante ya que afecta sus propiedades electrónicas y ofrece una serie de posibilidades para activar o reaccionar moléculas (Claus, 2005; Pawelec et al., 2005). Así, con catalizadores de Au/Al₂O₃ usados en la hidrogenación de cinamaldehído se obtienen valores de selectividades hacia el alcohol insaturado ($S_{C=O}$) cercanos al 84% (Bus et al., 2007) y con Au/ZrO₂ la $S_{C=O}$ es cercana al 30% (Shi et al., 2008), y en el caso de catalizadores coloidales de Au soportados en SiO₂ no se evidencia la formación del alcohol cinámico (Shi et al. 2008), siendo preferencial la formación del alcohol saturado ($S_{C=C}$ = 90%). Para la hidrogenación de benzalacetona, Milone y colaboradores (Milone et al., 2005), obtuvieron selectividades del 60% usando catalizadores de Au/Fe₂O₃, siendo la fase bimetalica Au-Fe la responsable del favorecimiento hacia el alcohol insaturado, sin embargo, es de tener en cuenta que es más difícil hidrogenar selectivamente la cetona que el aldehído, dado que con cetonas insaturadas un metilo en el carbono terminal desfavorece la adsorción del enlace C=O (Mertens et al., 2007).

Aunque el oro (Au) es caracterizado por ser bastante inactivo como catalizador de hidrogenación, es posible modular la adsorción de

H₂ y mejorar su comportamiento catalítico con el uso de sistemas bimetalicos. La modificación de las partículas de oro por un segundo metal como Pt ó Ir puede incrementar la velocidad de disociación de H₂ dando como resultado catalizadores más activos que los monometalicos de Au (Serna et al., 2009; Díaz et al., 2011; Hong et al., 2011). La adición de oro a un metal del grupo VIII hace posible estudiar no solo el efecto electrónico sino estructural en catálisis (Schwank, 1985). En términos generales, la adición de un segundo metal a un catalizador constituido por un único metal, podría permitir una actividad catalítica superior y una mayor selectividad hacia el producto de interés respecto a sus contrapartes monometalicas. Con el objeto de abordar el efecto de la interacción bimetalica de Au-M (siendo, M= metal del grupo 8-10) y el efecto de la molécula en la actividad catalítica de reacciones de hidrogenación selectiva de carbonilos α,β -insaturados, en este trabajo se estudió catalizadores de Au, Ir e Au-Ir soportados en SiO₂ para la hidrogenación de cinamaldehído y benzalacetona a sus correspondientes alcoholes insaturados. Se eligieron estos metales teniendo en cuenta que generalmente iridio activa la hidrogenación del enlace C=C y oro la hidrogenación del enlace C=O en carbonilos α,β -insaturados.

METODOLOGIA

Síntesis de los catalizadores

El catalizador de Ir/SiO₂ al 1% se preparó por impregnación convencional usando como precursor una solución de H₂IrCl₆ (Aldrich > 99%). El sólido de Au/SiO₂ al 1% se sintetizó por el método de depósito precipitación con solución amoniacal (DP-NH₃) a partir de una solución de H₂AuCl₄ (Aldrich > 99%) y el catalizador bimetalico Au-Ir/SiO₂ (Au-Ir=1%) se preparó por el método de co-impregnación. Los sólidos se calcinaron en aire a 673K por 2 horas en un flujo de gas de 50 cm³ min⁻¹ y posteriormente se redujeron en atmósfera de hidrógeno a 573K en un flujo de 20 cm³ min⁻¹.

Caracterización

Las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados, se midieron a través de la técnica de fisiorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2020, para lo cual las muestras se evacuaron a 623K por 4 horas. El área superficial de los sólidos se determinó utilizando el método BET. La dispersión metálica de los catalizadores de Ir, Au e Ir-Au se evaluó por quimisorción de pulsos de hidrógeno en un equipo Autochem II 2920 a partir de las muestras reducidas en flujo de H₂ (50 cm³ min⁻¹) a 573K.

Actividad catalítica

75

Las reacciones de hidrogenación de cinamaldehído y su cetona homóloga benzalacetona, se realizó en un reactor tipo batch en agitación constante a 1000 rpm a una presión parcial de hidrógeno 0.62 MPa, utilizando 200 mg de catalizador, 25 ml de una solución 0.05 M de sustrato en etanol y temperatura de reacción de 363K. Previamente, todos los catalizadores se redujeron in situ bajo flujo de hidrógeno de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a presión atmosférica y temperatura de 363 K. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian 3800 con una columna β -Dex. La confirmación de los productos se realizó en un cromatógrafo de gases acoplado a espectroscopia de masas Saturn 2000.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra las isotermas de adsorción de los catalizadores estudiados. Se observa que las isotermas obtenidas son tipo IV de acuerdo con la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT)(Gregg, 1982). Las propiedades texturales de los catalizadores se muestran en la tabla 1. Se observó que Au/SiO₂ y Au-Ir/SiO₂ presentaron los menores valores de área superficial (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y tamaño de poro (T_p), lo que podría atribuirse a un posible bloqueo de poros por partículas de Au, lo que se observa claramente en la figura 1. Los tres catalizadores exhibieron tamaños de poro en el rango propiamente de materiales mesoporosos.

Para determinar la dispersión metálica (H/Me, donde Me = metal) se realizaron experimentos de quimisorción de H₂ a los sólidos reducidos a 573 K, los valores se muestran en la tabla 1, puede observarse que en los catalizadores de oro, se evidenció valores bajos de dispersión, respecto al catalizador de iridio monometálico, lo cual se explica teniendo en cuenta la baja capacidad de disociación de hidrogeno del oro(Zanella et al., 2004). El catalizador bimetalico de Au-Ir reduce considerablemente la relación H/Me, a punto de ser similar al catalizador de Au, es decir, el aporte a la dispersión metálica del iridio no se observa.

La actividad catalítica expresada en conversión vs tiempo de reacción para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído y benzalacetona de los sólidos estudiados se presenta en tabla 2 y 3, se reporta la conversión (α) y selectividad a 3 h de reacción y actividad inicial al 5 % de conversión. Puede observarse que se presentó una menor actividad catalítica del oro, lo cual coincide con los resultados de quimisorción, debido a la baja capacidad de disociación de hidrógeno de oro. Sin embargo, resulta interesante notar que la actividad es distinta en cada molécula, pues al comparar la conversión para la hidrogenación de benzalacetona (3,6 %) con el cinamaldehído (7,5 %), el valor se duplicó en el caso de la hidrogenación del aldehído.

Caso contrario, se observa si las reacciones se conducen en presencia del catalizador de Ir/SiO₂, donde aunque para ambas moléculas se observan una elevada actividad catalítica, en benzalacetona la conversión es mayor comparada con la del cinamaldehído. Esto se explica en principio al ancho de banda d de los metales estudiados y al modo de adsorción de cada molécula, el cual es distinto para el iridio y para el oro. Para el caso de los catalizadores bimetalicos de Au-Ir, se observa que la conversión con respecto al catalizador monometálico de iridio es más baja pero más alta con respecto al oro en la hidrogenación de ambas moléculas, siendo esto más notorio para el cinamaldehído, fenómeno que podría deberse a un efecto sinérgico del sistema bimetalico(Hong et al., 2011).

En la reducción de cinamaldehído se puede presentar la hidrogenación del enlace C=C que conduce a la formación de hidrocinaldehído, del grupo C=O que da el alcohol cinámico y la hidrogenación de ambos grupos provoca la formación de alcohol hidrocínámico. Por otra parte, la hidrogenación del grupo carbonilo de la benzalacetona produce el alcohol insaturado 4-fenil-3-buten-2-ol. La hidrogenación del doble enlace olefínico produce la cetona saturada a 4-fenil-2-butanona y la posterior hidrogenación del grupo carbonilo de la cetona saturada produce el alcohol saturado 4-fenil-2-butanol(Wang et al., 2011). En cuanto a selectividad, para el caso de la hidrogenación de benzalacetona, el catalizador de iridio permitió la formación de la cetona saturada ($S_{\text{C=C}}$), como principal producto de reacción, caso contrario para la hidrogenación de cinamaldehído. Esto puede explicarse debido a que en cetonas insaturadas un metilo en el carbono terminal desfavorece la adsorción del enlace C=O(Mertens et al., 2007). El catalizador de Au favoreció la hidrogenación hacia el alcohol insaturado ($S_{\text{C=O}}$) en ambas hidrogenaciones. El sistema bimetalico, evidenció un ligero aumento de selectividad hacia el alcohol insaturado, respecto a iridio, que podría atribuirse a la modificación del ambiente electrónico causado por el oro(Chandler, 2001) y en la hidrogenación de cinamaldehído, no se presentó hidrogenación del enlace C=C, posiblemente debido a un efecto esencialmente estérico del fenilo sobre el enlace olefínico que incrementa marcadamente la selectividad hacia el alcohol alílico(Mertens et al., 2007). La formación del alcohol saturado y de otros productos (S_{Otros}) en la hidrogenación de los dos carbonilos α,β -insaturados, es más evidente en el catalizador de Ir. De acuerdo a los resultados de actividad y selectividad resulta razonable afirmar que las partículas de iridio fueron las responsables de la

76

disociación de las moléculas de H₂, mientras que oro activó la adsorción de las moléculas de sustrato.

Conclusiones

La hidrogenación selectiva de carbonilos α,β -insaturados a su correspondiente alcohol insaturado depende tanto del metal empleado como de la estructura del sustrato. En ambas hidrogenaciones el oro permite obtener la reducción preferencial hacia el alcohol insaturado, mientras el iridio hacia la cetona saturada. La adición de oro al catalizador de Ir muestra un efecto sinérgico en el cual Ir activa la disociación de hidrógeno y oro la adsorción de las moléculas de sustrato, esto es más evidente para el caso de cinamaldehído, pues este efecto no se observa con claridad para la hidrogenación de benzalacetona.

Agradecimientos

Se agradece el soporte financiero de COLCIENCIAS-UPTC-SENA bajo el proyecto N° 110948925094.

REFERENCIAS

Bus E., R. Prins and J. A. van Bokhoven. (2007). Origin of the cluster-size effect in the hydrogenation of cinnamaldehyde over supported Au catalysts.*Catal. Comm.***8**:1397-1402.

Claus P. (2005). Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts.*Appl. Catal. A***291**:222-229.

Chandler B. D. and L. H. Pignolet. (2001). DRIFTS studies of carbon monoxide coverage on highly dispersed bimetallic Pt-Cu and Pt-Au catalysts.*Catal. Today***65**:39-50.

Díaz G., A. Gómez-Cortés, O. Hernández-Cristobal, J. Murcia, G. Borda and H. Rojas.(2011). Hydrogenation of Citral Over IrAu/TiO₂ Catalysts. Effect of the Preparation Method.*Topics Catal.***54**:467-473.

Gallezot P. and D. Richard. (1998). Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes.*Catal. Rev. Sc. Eng.***40**:81-126.

Hong Y.-C., K.-Q. Sun, G.-R. Zhang, R.-Y. Zhong and B.-Q. Xu. (2011). Fully dispersed Pt entities on nano-Au dramatically enhance the activity of gold for chemoselective hydrogenation catalysis.*Chem. Comm.***47**:1300-1302.

Mäki-Arvela P., J. Hájek, T. Salmi and D. Y. Murzin. (2005). Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts.*Appl. Catal. A***292**:1-49.

Mertens P. G. N., H. Poelman, X. Ye, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs and D. E. De Vos. (2007). Au⁰ nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts in the chemoselective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and ketones to allylic alcohols.*Catal. Today***122**:352-360.

Milone C., R. Ingoglia, L. Schipilliti, C. Crisafulli, G. Neri and S. Galvagno. (2005). Selective hydrogenation of α,β -unsaturated ketone to α,β -unsaturated alcohol on gold-supported iron oxide catalysts: Role of the support.*J. Catal.***236**:80-90.

Milone C., R. Ingoglia, M. L. Tropeano, G. Neri and S. Galvagno. (2003). First example of selective hydrogenation of unconstrained α,β -unsaturated ketone to α,β -unsaturated alcohol by molecular hydrogen.*Chem. Comm.* 868-869.

Pawelec B., A. M. Venezia, V. La Parola, S. Thomas and J. L. G. Fierro.(2005). Factors influencing selectivity in naphthalene hydrogenation over Au- and Pt-Au-supported catalysts.*Appl. Catal. A***283**:165-175.

Ponec V. (1997). On the role of promoters in hydrogenations on metals; α,β -unsaturated aldehydes and ketones.*Appl. Catal. A***149**:27-48.

S. J. Gregg K. S. W. S. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. *Ber. Buns. Chem.***86**:957-957.

Schwank J. (1985). Gold in bimetallic catalysts.*Gold Bulletin***18**:2-10.

Serna P., P. Concepción and A. Corma.(2009). Design of highly active and chemoselective bimetallic gold-platinum hydrogenation catalysts through kinetic and isotopic studies.*J. Catal.***265**:19-25.

Shi H., N. Xu, D. Zhao and B. Q. Xu. (2008). Immobilized PVA-stabilized gold nanoparticles on silica show an unusual selectivity in the hydrogenation of cinnamaldehyde.*Catal. Comm.***9**:1949-1954.

Wang M. M., L. He, Y. M. Liu, Y. Cao, H. Y. He and K. N. Fan. (2011). Gold supported on mesostructured ceria as an efficient catalyst for the chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds in neat water.*Green Chem.***13**:602-607.

Zanella R., C. Louis, S. Giorgio and R. Touroude. (2004). Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: Structure sensitivity and mechanism.*J. Catal.***223**:328-339.

77

Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores estudiados a) Ir/SiO₂, b) AuIr/SiO₂ y c) Au/SiO₂.

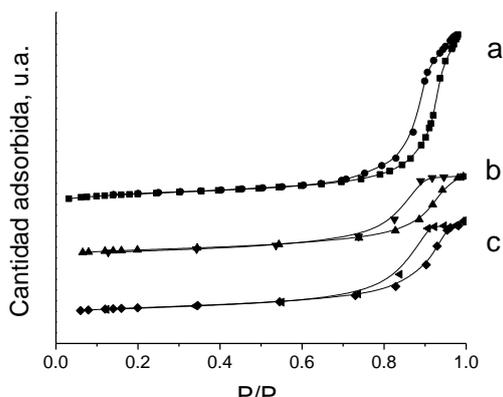


Tabla 1. Propiedades texturales y relación H/Me (Me = metal) de los catalizadores Ir/SiO₂, AuIr/SiO₂ y Au/SiO₂.

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	T _p (nm)	H/Me
Au/SiO ₂	190	0.71	14.3	0.05
AuIr/SiO ₂	182	0.61	12.8	0.05
Ir/SiO ₂	251	1.15	18.4	0.22

S_{BET}= área superficial, V_p=volumen de poro, T_p=tamaño de poro.

Tabla 2. Propiedades catalíticas de los catalizadores estudiados en la hidrogenación de benzalacetona.

Catalizador	α, %/3h	Act.In. (μmols ⁻¹ g ⁻¹)	S _{C=C}	S _{C=O}	S _{C=O+C=C}	S _{Otros}
Ir/SiO ₂	76.0	5.99	86	6	7	1
AuIr/SiO ₂	15.2	2.00	79	10	11	-
Au/SiO ₂	3.6	0.02	54	46	-	-

Tabla 3. Propiedades catalíticas de los catalizadores estudiados en la hidrogenación de cinamaldehído.

Catalizador	α, %/3h	Act.In. (μmols ⁻¹ g ⁻¹)	S _{C=C}	S _{C=O}	S _{C=O+C=C}	S _{Otros}
Ir/SiO ₂	21.6	0.17	40	57	-	3
AuIr/SiO ₂	9.7	0.14	-	84	-	16
Au/SiO ₂	7.5	0.09	19	79	2	-



