

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 610**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2011 PCT/GB2011/050321**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO2011101679**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 11704850 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2536500**

54 Título: **Catalizadores de metal soportados**

30 Prioridad:

**17.02.2010 GB 201002677**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.06.2017**

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PLC (100.0%)  
5th Floor, 25 Farringdon Street  
40-42 Hatton Garden London EC1N 8EE, GB**

72 Inventor/es:

**BISHOP, PETER TRENTON;  
COOKSON, JAMES;  
HANCOCK, FREDERICK EARNEST;  
HAWKER, STEVEN y  
MCNAIR, ROBERT JOHN III**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 618 610 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Catalizadores de metal soportados

5 La presente invención se refiere a catalizadores de metal soportados, los catalizadores son modificados por al menos una amina; a un método para la preparación de los mismos y a procedimientos de hidrogenación en los que se utilizan los catalizadores de metal soportados.

El documento WO2008098830 (de Evonik Degussa GmbH) se refiere a catalizadores soportados y no soportados de metal de transición cuyas superficies han sido modificadas con modificadores que contienen azufre. El ejemplo 2 describe la preparación de catalizadores modificados de Pt en los cuales  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  se reduce sobre  $Al_2O_3$ . El catalizador de  $Pt/Al_2O_3$  se suspende luego en metanol y se modifica mediante la adición de un modificador.

10 Ma et al (Chemical Engineering Journal 156 (2010) 532-539) se refiere a la síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de  $H_2/O_2$  y la oxidación de tiofeno sobre catalizadores soportados de oro. Mastalir et al (Carbon 46 (2008) 1631-1637) se refiere a la síntesis y a la aplicación catalítica de nanopartículas de Pd en óxido de grafito. L'Argentièrre et al (Applied Catalysis A: General 226 (2002) 253-263) se refieren a un complejo tetra-coordinado de paladio como catalizador en la hidrogenación selectiva de 1-heptina. Drelinkiewicz et al (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 300 (2009) 8-18) se refieren a catalizadores soportados de Pd en resina tipo gel, funcionalizados con grupos amina.

15 Cardenas-Lizana et al (Journal of Catalysis 262 (2009) 235-243) se refieren a una hidrogenación en fase gaseosa de p-cloro nitrobenzeno, seleccionada, promovida por Pd, sobre Au soportado en alúmina.

## Resumen de la invención

20 En un aspecto, la presente invención proporciona un catalizador de metal soportado, en cuyo caso el catalizador comprende al menos un metal seleccionado del grupo VIII o IB de la tabla periódica, el catalizador está modificado por al menos una amina y en cuyo caso el catalizador comprende partículas facetadas,

siempre que cuando el metal es Pt y el soporte es  $Al_2O_3$ , la amina no es:

- a) S-bencil-L-cisteína;
- b) N-bencil-S-bencil-L-cisteína;

25 c) éster de etilo L-cisteína;

- d) éster de etilo S-bencil-L-cisteína;
- e) éster de etilo N-bencil-S-bencil-L-cisteína;
- f) éster de etilo S-fenil-L-cisteína; o
- g) éster de etilo N-bencil-S-fenil-L-cisteína.

30 Otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un catalizador de metal soportado tal como se define en la presente, en cuyo caso el procedimiento comprende los pasos de:

- a) mezclar un soporte, al menos una sal metálica hidrosoluble y al menos una amina en un solvente acuoso; y
- b) adicionar un agente reductor para formar el catalizador de metal soportado;

y los pasos (a) y (b) se llevan a cabo en una reacción en un sólo recipiente.

35 Otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para la preparación de una amina opcionalmente sustituida que comprende el paso de hidrogenar una bencil-amina opcionalmente sustituida en presencia de hidrógeno y de un catalizador de metal soportado tal como se describe en la presente.

40 Otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para la preparación de una arilamina opcionalmente sustituida el cual comprende el paso de hidrogenar un compuesto arilo opcionalmente sustituido que comprende uno o más grupos nitro en presencia de hidrógeno y de un catalizador de metal soportado tal como se define en la presente.

Otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un alqueno opcionalmente sustituido, el cual comprende el paso de hidrogenar un alquino opcionalmente sustituido en presencia de hidrógeno y un catalizador de metal soportado tal como se define en la presente.

## Definiciones

El punto de enlace de un residuo o sustituyente se representa por medio de "-". Por ejemplo, -OH se enlaza a través del átomo de oxígeno.

- 5 "Alquilo" se refiere a un grupo de hidrocarburo saturado de cadena recta, ramificado o cíclico. En algunas formas de realización, el grupo alquilo puede tener de 1-20 átomos de carbono, en algunas formas de realización de 1-15 átomos de carbono, en algunas formas de realización 1-8 átomos de carbono. El grupo alquilo puede estar no sustituido o sustituido. A menos que algo diferente se especifique, el grupo alquilo puede estar adherido en cualquier átomo de carbono adecuado y, si está sustituido, puede estar sustituido en cualquier átomo adecuado. Los grupos alquilo típicos incluyen pero no se limitan a metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, ter-butilo, ciclobutilo, n-pentilo, ciclopentilo, n-hexilo, ciclohexilo y similares.
- 10 "Alqueno" se refiere a un grupo de hidrocarburo insaturado de cadena recta, ramificado o cíclico, que tiene al menos un enlace doble carbono-carbono. El grupo puede estar en configuración cis o trans alrededor de cada enlace doble. En algunas formas de realización, el grupo alqueno puede tener de 2-20 átomos de carbono, en algunas formas de realización de 2-15 átomos de carbono, en algunas formas de realización 2-8 átomos de carbono. El grupo alqueno puede ser no sustituido o sustituido. A menos que se especifique algo diferente, el grupo alqueno puede adherirse en cualquier átomo de carbono adecuado y, si está sustituido, puede estar sustituido en cualquier átomo adecuado. Ejemplos de grupos alqueno incluyen pero no se limitan a etenilo (vinilo), 2-propenilo (alilo), 1-metiletlenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, ciclobut-1,3-dienilo y similares.
- 15 "Alquino" se refiere a un grupo de hidrocarburo insaturado de cadena recta, ramificado o cíclico, que tiene al menos un enlace triple carbono-carbono. En algunas formas de realización, el grupo alquino puede tener de 2-20 átomos de carbono, en algunas formas de realización de 2-15 átomos de carbono, en algunas formas de realización 2-8 átomos de carbono. El grupo alquino puede ser no sustituido o sustituido. A menos que se especifique algo diferente, el grupo alquino puede adherirse en cualquier átomo de carbono adecuado y, si está sustituido, puede sustituirse en cualquier átomo adecuado. Ejemplos de grupos alqueno incluyen pero no se limitan a etinilo, prop-1-ino, prop-2-ino, 1-metilprop-2-ino, but-1-ino, but-2-ino, but-3-ino y similares.
- 20 "Ariolo" se refiere a un grupo carbocíclico aromático. El grupo ariolo pueden tener un solo anillo o múltiples anillos condensados. En algunas formas de realización, el grupo ariolo pueden tener de 6-20 átomos de carbono, en algunas formas de realización de 6-15 átomos de carbono, en algunas formas de realización 6-12 átomos de carbono. El grupo ariolo pueden ser no sustituido o sustituido. A menos que se especifique algo diferente, el grupo ariolo puede estar adherido en cualquier átomo de carbono adecuado y, si está sustituido, puede estar sustituido en cualquier átomo adecuado. Ejemplos de grupos ariolo incluyen, pero no se limitan a fenilo, naftilo, antraceno y similares.
- 25 "Ariolalquilo" se refiere a un grupo opcionalmente sustituido de la fórmula aril-alquilo-, donde arilo y alquilo son tal como se han definido antes.
- 30 "Halo" se refiere a -F, -Cl, -Br y -I.
- 35 "Heteroalquilo" se refiere a un grupo de hidrocarburo saturado de cadena recta o ramificado en el cual uno o más átomos de carbono están reemplazados independientemente con uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre). El grupo heteroalquilo puede ser no sustituido o sustituido. A menos que se especifique algo diferente, el grupo heteroalquilo puede estar adherido en cualquier átomo adecuado, si está sustituido, puede estar sustituido en cualquier átomo adecuado.
- 40 "Heterocicloalquilo" se refiere a un grupo de hidrocarburo saturado cíclico en el cual uno o más átomos de carbono están reemplazados independientemente con uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre). El grupo heterocicloalquilo puede estar no sustituido o sustituido. A menos que se especifique algo diferente, el grupo heterocicloalquilo puede estar adherido en cualquier átomo adecuado y, si está sustituido, puede estar sustituido en cualquier átomo adecuado. Ejemplos de grupo heterocicloalquilo incluyen pero no se limitan a epóxido, morfolinilo, piperadinilo, piperazinilo, tirranilo y similares.
- 45 "Heteroarilo" se refiere a un grupo aromático carbocíclico en el cual uno o más átomos de carbono están independientemente reemplazados con uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre). A menos que se especifique algo diferente, el grupo heteroalquilo puede estar adherido en cualquier átomo adecuado y, si está sustituido, puede estar sustituido en cualquier átomo adecuado. Ejemplos de grupos heteroalquilo incluyen pero no se limitan a furanilo, indolilo, oxazolilo, piridinilo, pirimidinilo, tiazolilo, tifenilo y similares.
- 50 "Sustituido" se refiere a un grupo en el cual uno o más (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) átomos de hidrógeno están, cada uno, reemplazados con sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de sustituyentes incluyen pero no se limitan a -halo, -C(halo)<sub>3</sub>, -R<sup>a</sup>, =O, =S, -O-R<sup>a</sup>, -S-R<sup>a</sup>, -NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, =NR<sup>a</sup>, =N-OR<sup>a</sup>, -CN, -SCN, -NCS, -NO<sub>2</sub>, -C(O)-R<sup>a</sup>, -COOR<sup>a</sup>, -C(S)-R<sup>a</sup>, -C(S)OR<sup>a</sup>, -S(O)<sub>2</sub>OH, -S(O)<sub>2</sub>-R<sup>a</sup>, -S(O)<sub>2</sub>NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, -O-S(O)-R<sup>a</sup> y -CON<sup>a</sup>N<sup>b</sup>; en cuyo caso R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> se seleccionan independientemente de los grupos que consisten en H, alquilo, ariolo, ariolalquilo, heteroalquilo, heteroarilo, heteroaril-alquilo-, o R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup>, junto con el átomo al cual se adhieren, forman un grupo heterocicloalquilo, y R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> pueden estar no sustituidos o sustituidos adicionalmente según se define en la presente.
- 55

## Descripción detallada

## Catalizadores de metal soportados

5 En un aspecto, la presente invención proporciona un catalizador de metal soportado y el catalizador que comprende al menos un metal seleccionado del grupo VIII o IB de la tabla periódica, el catalizador está modificado por al menos una amina y el catalizador comprende partículas facetadas, siempre que cuando el metal es Pt y el soporte es  $Al_2O_3$ , la amina no es:

- a) S-bencil-L-cisteína;
- b) N-bencil-S-bencil-L-cisteína;
- c) éster etílico de L-cisteína etil ester;
- 10 d) éster etílico de S-bencil-L-cisteína;
- e) éster etílico de N-bencil-S-bencil-L-cisteína;
- f) éster etílico de S-fenil-L-cisteína; o
- g) éster etílico de N-bencil-S-fenil-L-cisteína.

15 Un catalizador de metal soportado comprende típicamente un material de soporte inerte y un material catalíticamente activo. El soporte puede seleccionarse del grupo que consiste en carbón, alúmina, carbonato de calcio, titanía, sílice, zirconio, cerio y la combinación de los mismos. Cuando el soporte es alúmina, la alúmina puede estar en la forma de alfa- $Al_2O_3$ , beta- $Al_2O_3$ , gamma- $Al_2O_3$ , delta- $Al_2O_3$ , teta- $Al_2O_3$  o una combinación de las mismas. Cuando el soporte es carbón, el carbón puede estar en la forma de carbón activado (por ejemplo carbón activado neutro, básico o ácido), negro de humo o grafito (por ejemplo grafito natural o sintético). Ejemplos de soportes adecuados de carbono son

20 carbón Norit GSX, Ceca L4S, Ceca 2S, Ceca CPL, grafito Timcal T44 o una combinación de los mismos.

El catalizador comprende al menos un metal que se selecciona del grupo VIII o IB de la tabla periódica. Más preferiblemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en al menos uno de los metales del grupo de platino (es decir Pd, Pt, Ru, Rh, Ir y Os), los metales de acuñación (es decir Cu, Ag y Au), hierro, cobalto y níquel. De la manera más preferida, el metal es paladio, platino y/u oro.

25 En una forma de realización, el catalizador de metal soportado comprende un solo metal, por ejemplo Pt, Pd o Au.

En otra forma de realización, el catalizador de metal soportado comprende dos metales, por ejemplo Au-Pd, Au-Pt o Pd-Au. La proporción de cada metal puede ser cualquier proporción adecuada. En una forma de realización, la proporción es de aproximadamente 0.01: 1 % en peso a aproximadamente 20:1 % en peso con respecto a cada metal, más preferiblemente de alrededor de 0.1:1 a alrededor de 10:1 % en peso por ejemplo 0.5:1, 1:1, 2:1, 4:1 o 9:1 % en peso.

30

Si el catalizador de metal soportado comprende un solo metal o dos o más de tales, la carga de metal del catalizador de metal soportado puede ser cualquier carga adecuada tal como de aproximadamente 0.01 % en peso a aproximadamente 20 % en peso por metal.

35 La al menos una amina se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en aminoácidos naturales, aminoácidos no naturales, péptidos, alquilaminas sustituidos o no sustituidas, alquildiaminas sustituidas o no sustituidas, alquilpoliaminas sustituidas o no sustituidas y combinaciones de las mismas. En una modalidad, la alquilamina, la alquildiamina o alquilpoliaminas sustituidas o no sustituidas tienen de 1-20 átomos de carbono y, en algunas formas de realización, 1-15 átomos de carbono.

40 Los aminoácidos naturales y su nomenclatura son bien conocidos en la técnica, por ejemplo véase Biochem. J., 1984, 219, 345. Por "aminoácidos no naturales" se entiende un compuesto que comprende un grupo amino y ácido carboxílico pero que no es un aminoácido natural. Ejemplos de aminoácidos no naturales son hidroxilisina, hidroxiprolina, aloleucina, aloteonina, ácido aminovalérico, ácido aminohexanoico, homoserina, homoarginina, homofenilalanina, ácido aminopropanoico, ácido aminopropanoic, aminobutírico acid, ácido aminopentanoico, ácido aminohexanoico, ácido aminoheptanoico, ácido aminohexandioico, ácido aminoheptandioico, ácido diaminopropanoico, ácido diaminobutanoico, ácido diaminopentanoico, ácido diaminoheptandioico, ácido carboxiglutámico, butilglicina, clorofenilalanina, diclorofenilalanina, ciclohexilalanina, citrulina, dehidrofenilalanina, fluorofenilalanina, ácido indolcarboxílico, yodofenilalanina, naftilalanina, fenilglicina, O-acetilfenilserina, piridilalanina, sarcosina, ácido 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina-3-carboxílico, O-metil tirosina, ácido caproico e isómeros de los mismos.

45

El aminoácido (ya sea natural o no natural) puede tener configuración D, L o DL.

En una forma de realización se prefiere que el aminoácido natural o el aminoácido no natural no comprendan una funcionalidad que contienen azufre ya que la funcionalidad que contiene azufre puede envenenar el catalizador.

5 Cuando al menos una amina es un péptido, se prefiere que el péptido consista en 2, 3, 4, 5 o más aminoácidos. Los aminoácidos pueden ser naturales y/o no naturales, tal como se han descrito antes. Ejemplos de péptidos son GlyGly y GlyGlyGly.

Preferiblemente, la al menos una amina se selecciona del grupo que consiste en lisina, glicina, prolina, alanina, serina, fenilalanina, asparagina, ácido aspártico, valina, butilamina, ácido 6-aminocaproico, 1,6-diaminohexano, hexilamina y combinaciones de los mismos.

10 La proporción de amina : metal puede ser cualquier proporción adecuada. En una forma de realización preferida, sin embargo, la proporción es de aproximadamente 0.05:1 a aproximadamente 5:1.

Preferiblemente, el catalizador de metal soportado se selecciona del grupo que consiste en:

| Metal(es)       | Soporte | Amina                 |
|-----------------|---------|-----------------------|
| Paladio         | Carbón  | Lisina                |
| Paladio         | Carbón  | Glicina               |
| Paladio         | Carbón  | Prolina               |
| Paladio         | Carbón  | Alanina               |
| Paladio         | Carbón  | Arginina              |
| Paladio         | Carbón  | Serina                |
| Paladio         | Carbón  | Fenilalanina          |
| Paladio         | Carbón  | Asparagina            |
| Paladio         | Carbón  | Ácido aspártico       |
| Paladio         | Carbón  | Valina                |
| Paladio         | Carbón  | Butilamina            |
| Paladio         | Carbón  | Ácido 6-aminocaproico |
| Paladio         | Carbón  | 1,6-diaminohexano     |
| Paladio         | Carbón  | Hexilamina            |
| Paladio         | Alúmina | Glicina               |
| Paladio         | Carbón  | Gly-Gly               |
| Paladio         | Carbón  | Gly-Gly-Gly           |
| Platino         | Carbón  | Lisina                |
| Oro             | Carbón  | Lisina                |
| Oro-paladio     | Carbón  | Lisina                |
| Oro-platino     | Carbón  | Lisina                |
| Paladio-platino | Carbón  | Lisina                |

15 El catalizador puede comprender cristalitas. En este caso, las cristalitas pueden variar en tamaño desde aproximadamente 1 nm hasta aproximadamente 50 nm. En una forma de realización, las cristalitas pueden ser  $\geq$  aproximadamente 4 nm. En otra forma de realización, las cristalitas pueden ser  $\leq$  aproximadamente 40nm.

20 El catalizador comprende partículas facetadas. Sin querer atarse por la teoría, se cree que los planos grandes y la falta de sitios de esquina en las partículas facetadas pueden contribuir a la naturaleza selectiva de los catalizadores de metal soportados en reacciones de hidrogenación. En algunas formas de realización, las partículas facetadas pueden mostrar límites claros de grano. Sin querer atarse por la teoría, esto puede indicar que las partículas crecieron juntas a partir de dos diferentes puntos de nucleación.

25 La forma del metal en el catalizador soportado puede comprender el metal elemental y/o un óxido de metal y/o un hidruro de metal. Para claridad, no obstante, el metal elemental, el óxido de metal y/o el hidruro de metal serán denominados metal. Por ejemplo, un catalizador de paladio soportado puede comprender paladio elemental (metálico), óxido de paladio y/o hidruro de metal. Sin embargo, independientemente de la forma actual o las formas actuales de paladio que están presentes, el catalizador se denominará "catalizador de paladio soportado".

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un catalizador de metal soportado tal como se ha descrito antes, en el cual el procedimiento comprende los pasos de:

(a) mezclar un soporte, al menos una sal hidrosoluble de metal y al menos una amina en un solvente acuoso; y

(b) adicionar un agente reductor para formar el catalizador de metal soportado;

30 y en el cual los pasos (a) y (b) se llevan a cabo como una reacción en un sólo recipiente.

## ES 2 618 610 T3

La al menos una sal hidrosoluble de metal puede seleccionarse del grupo que consiste en:

- 5 (i)  $M_2PtX_4$  en la cual M es H, Li, Na, K o  $NH_3$  y X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN. Los ejemplos incluyen pero no se limitan a  $H_2PtCl_4$ ,  $Na_2PtCl_4$ ,  $K_2PtCl_4$ ,  $Li_2PtCl_4$ ,  $(NH_3)_2PtCl_4$ ,  $H_2PtBr_4$ ,  $Na_2PtBr_4$ ,  $K_2PtBr_4$ ,  $Li_2PtBr_4$ ,  $(NH_3)_2PtBr_4$ ,  $H_2PtI_4$ ,  $Na_2PtI_4$ ,  $K_2PtI_4$ ,  $Li_2PtI_4$ ,  $(NH_3)_2PtI_4$ ,  $H_2Pt(NO_3)_4$ ,  $Na_2Pt(NO_3)_4$ ,  $K_2Pt(NO_3)_4$ ,  $Li_2Pt(NO_3)_4$ ,  $(NH_3)_2Pt(NO_3)_4$ ,  $H_2Pt(OH)_4$ ,  $Na_2Pt(OH)_4$ ,  $K_2Pt(OH)_4$ ,  $Li_2Pt(OH)_4$ ,  $(NH_3)_2Pt(OH)_4$ ,  $H_2Pt(CN)_4$ ,  $Na_2Pt(CN)_4$ ,  $K_2Pt(CN)_4$ ,  $Li_2Pt(CN)_4$ ,  $(NH_3)_2Pt(CN)_4$ ;
- (ii)  $M_2PtX_6$  en la cual M es H, Li, Na, K o  $NH_3$  y X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN.  
Ejemplos incluyen, pero no se limitan a  $H_2PtCl_6$ ,  $Na_2PtCl_6$ ,  $K_2PtCl_6$ ,  $Li_2PtCl_6$ ,  $(NH_3)_2PtCl_6$ ,  $H_2PtBr_6$ ,  $Na_2PtBr_6$ ,  $K_2PtBr_6$ ,  $Li_2PtBr_6$ ,  $(NH_3)_2PtBr_6$ ,  $H_2PtI_6$ ,  $Na_2PtI_6$ ,  $K_2PtI_6$ ,  $Li_2PtI_6$ ,  $(NH_3)_2PtI_6$ ,  $H_2Pt(NO_3)_6$ ,  $Na_2Pt(NO_3)_6$ ,  $K_2Pt(NO_3)_6$ ,  $Li_2Pt(NO_3)_6$ ,  $(NH_3)_2Pt(NO_3)_6$ ,  $H_2Pt(OH)_6$ ,  $Na_2Pt(OH)_6$ ,  $K_2Pt(OH)_6$ ,  $Li_2Pt(OH)_6$ ,  $(NH_3)_2Pt(OH)_6$ ,  $H_2Pt(CN)_6$ ,  $Na_2Pt(CN)_6$ ,  $K_2Pt(CN)_6$ ,  $Li_2Pt(CN)_6$ ,  $(NH_3)_2Pt(CN)_6$ ;
- (iii)  $PtX_2$  en la cual X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN.  
Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $PtCl_2$ ,  $PtBr_2$ ,  $PtI_2$ ,  $Pt(NO_3)_2$ ,  $Pt(OH)_2$ ,  $Pt(CN)_2$ ;
- (iv)  $PtX_4$  en la cual X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN.  
Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $PtCl_4$ ,  $PtBr_4$ ,  $PtI_4$ ,  $Pt(NO_3)_4$ ,  $Pt(OH)_4$ ,  $Pt(CN)_4$ ;
- 15 (v)  $Pt(NH_3)_{4-y}X_y$  en la cual X es Cl, Br, I o  $NO_3$  e y es 0, 1, 2, 3 o 4.  
Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $Pt(NH_3)_2Cl_2$ ,  $Pt(NH_3)_2Br_2$ ,  $Pt(NH_3)_2I_2$ ,  $Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$ ;
- (vi)  $M_2PdX_4$  en la cual M es H, Li, Na, K o  $NH_3$  y X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH, CN o  $HCO_3$ .  
Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $H_2PdCl_4$ ,  $Na_2PdCl_4$ ,  $K_2PdCl_4$ ,  $Li_2PdCl_4$ ,  $(NH_3)_2PdCl_4$ ,  $H_2PdBr_4$ ,  $Na_2PdBr_4$ ,  $K_2PdBr_4$ ,  $Li_2PdBr_4$ ,  $(NH_3)_2PdBr_4$ ,  $H_2PdI_4$ ,  $Na_2PdI_4$ ,  $K_2PdI_4$ ,  $Li_2PdI_4$ ,  $(NH_3)_2PdI_4$ ,  $H_2Pd(NO_3)_4$ ,  $Na_2Pd(NO_3)_4$ ,  $K_2Pd(NO_3)_4$ ,  $Li_2Pd(NO_3)_4$ ,  $(NH_3)_2Pd(NO_3)_4$ ,  $H_2Pd(OH)_4$ ,  $Na_2Pd(OH)_4$ ,  $K_2Pd(OH)_4$ ,  $Li_2Pd(OH)_4$ ,  $(NH_3)_2Pd(OH)_4$ ,  $H_2Pd(CN)_4$ ,  $Na_2Pd(CN)_4$ ,  $K_2Pd(CN)_4$ ,  $Li_2Pd(CN)_4$ ,  $(NH_3)_2Pd(CN)_4$ ;
- 20 (vii)  $M_2PdX_6$  en la cual M es H, Li, Na, K o  $NH_3$  y X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN.  
Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $H_2PdCl_6$ ,  $Na_2PdCl_6$ ,  $K_2PdCl_6$ ,  $Li_2PdCl_6$ ,  $(NH_3)_2PdCl_6$ ,  $H_2PdBr_6$ ,  $Na_2PdBr_6$ ,  $K_2PdBr_6$ ,  $Li_2PdBr_6$ ,  $(NH_3)_2PdBr_6$ ,  $H_2PdI_6$ ,  $Na_2PdI_6$ ,  $K_2PdI_6$ ,  $Li_2PdI_6$ ,  $(NH_3)_2PdI_6$ ,  $H_2Pd(NO_3)_6$ ,  $Na_2Pd(NO_3)_6$ ,  $K_2Pd(NO_3)_6$ ,  $Li_2Pd(NO_3)_6$ ,  $(NH_3)_2Pd(NO_3)_6$ ,  $H_2Pd(OH)_6$ ,  $Na_2Pd(OH)_6$ ,  $K_2Pd(OH)_6$ ,  $Li_2Pd(OH)_6$ ,  $(NH_3)_2Pd(OH)_6$ ,  $H_2Pd(CN)_6$ ,  $Na_2Pd(CN)_6$ ,  $K_2Pd(CN)_6$ ,  $Li_2Pd(CN)_6$ ,  $(NH_3)_2Pd(CN)_6$ ;
- 25 (viii)  $PdX_2$  en la cual X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN.  
Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $PdCl_2$ ,  $PdBr_2$ ,  $PdI_2$ ,  $Pd(NO_3)_2$ ,  $Pd(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ,  $Pd(OH)_2$ ,  $Pd(CN)_2$ ;
- (ix)  $MAuX_4$  en la cual M es H, Li, Na o K y X es Cl, Br o I.  
Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $HAuCl_4$ ,  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $HAuBr_4$ ,  $HAuI_4$ ,  $LiAuCl_4$ ,  $LiAuBr_4$ ,  $LiAuI_4$ ,  $NaAuCl_4$ ,  $NaAuBr_4$ ,  $NaAuI_4$ ,  $KAuCl_4$ ,  $KAuCl_4 \cdot xH_2O$ ,  $KAuBr_4$ ,  $KAuBr_4 \cdot 2H_2O$ ,  $KAuI_4$ .
- (x)  $AuX_3$  en la cual X es OAc, Cl, Br, I o OH.  
Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $Au(OAc)_3$ ,  $AuCl_3$ ,  $AuBr_3$ ,  $AuI_3$ ,  $Au(OH)_3$ ;
- (xi)  $AuX$  en la cual X es Cl, Br, I o CN.
- 35 Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $AuCl$ ,  $AuBr$ ,  $AuI$ ,  $AuCN$ ;
- (xii)  $RhX_3$  en la cual X es Cl, Br, I o  $NO_3$ .  
Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $RhCl_3$ ,  $RhCl_3 \cdot xH_2O$ ,  $RhBr_3$ ,  $RhBr_3 \cdot xH_2O$ ,  $RhI_3$ ,  $Rh(NO_3)_3$ ;
- (xiii)  $RuX_3$  en la cual X es Cl, Br o I.  
Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $RuCl_3$ ,  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ ,  $RuBr_3$ ,  $RuBr_3 \cdot xH_2O$ ,  $RuI_3$ ;
- 40 (xiv)  $NiX_2$  en la cual X es F, Cl, Br, I, OH, OAc o  $NO_3$ .

Ejemplos incluyen pero no se limitan a  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiI}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; y

(xv)  $\text{Pd}(\text{oxalato})$ ,  $\text{Ni}(\text{oxalato})$ ,  $\text{Ni}(\text{oxalato}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{Ni}_3(\text{citrato})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

5 Preferiblemente, la al menos una sal hidrosoluble de metal se selecciona del grupo que consiste en  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{H}_2\text{PdCl}_6$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  y una combinación de las mismas.

Preferiblemente, el solvente acuoso es agua desionizada. Opcionalmente, el agua puede comprender además uno o más solventes miscibles con agua. Solventes miscibles con agua que son típicos incluyen, pero no se limitan a, alcoholes (tales como metanol, etanol, n-propanol y/o iso-propanol), acetona, acetonitrilo, dioxano, tetrahidrofurano, dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

10 En una forma de realización, la al menos una amina es insoluble en el solvente acuoso. Sin embargo, si se encuentra que la al menos una amina no es soluble, la al menos una amina puede ser tratada adicionalmente con el fin de solubilizarla. Por ejemplo, cuando la al menos una amina es un aminoácido que no es soluble en agua, el aminoácido puede solubilizarse mediante adición de una base (tal como un hidróxido de álcali), un ácido (por ejemplo ácido clorhídrico) o un solvente (tal como acetona).

15 El soporte, la al menos una sal hidrosoluble de metal y la al menos una amina pueden combinarse en el solvente acuoso en cualquier orden adecuado. En un proceso preferido de la invención, no obstante, el soporte, la al menos una sal de metal y la al menos una amina se mezclan, cada uno, en una porción del solvente acuoso (por ejemplo agua). La mezcla de la al menos una sal de metal, seguida por la mezcla de la al menos una amina, se adiciona luego a la mezcla del soporte. Si se desea, puede permitirse que cada mezcla acuosa repose antes de agitar y, si se desea, puede permitirse que repose y se agite nuevamente antes de combinarlas juntas, opcionalmente con agitación adicional.

En una forma de realización, la mezcla del soporte se agita y se hierve antes de que se adicionen las mezclas de la al menos una sal de metal y al menos una amina.

25 En una forma de realización, la mezcla de la al menos una amina se adiciona lentamente (por ejemplo, gota a gota) a la mezcla de la al menos una sal de metal y del soporte.

En una forma de realización, la mezcla de la al menos una sal de metal se adiciona rápidamente a la mezcla del soporte.

En una forma de realización, la mezcla de la al menos una amina se adiciona rápidamente a la mezcla de la al menos una sal de metal y del soporte.

30 En otro procedimiento preferido de la invención, la al menos una sal hidrosoluble de metal y la al menos una amina reaccionan para formar un complejo de metal-aminoácido que puede recuperarse y purificarse opcionalmente. El complejo de metal-aminoácido puede combinarse luego con el al menos un soporte y se calienta opcionalmente la mezcla de reacción.

35 Preferiblemente, el agente reductor es (i) una combinación de una base y formaldehído, (ii) un formiato, (iii) un hidruro de boro, (iv) un hipofosfito, (v) hidrazina, o (vi) hidrógeno.

40 Cuando el agente reductor es una combinación de una base y formaldehído, la base puede ser un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo, un carbonato de metal alcalino, un carbonato de metal alcalinotérreo o un hidrocarbonato de metal alcalino. De preferencia, la base es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidrocarbonato de sodio o hidrocarbonato de potasio; especialmente hidróxido de sodio o hidrocarbonato de sodio.

45 La combinación de una base y formaldehído puede adicionarse a la mezcla de reacción para formar un formiato in situ. De modo alternativo, el formiato puede prepararse antes de su adición al soporte, al menos una sal hidrosoluble de agua y al menos una amina. En este caso, cuando el agente reductor es un formiato, el formiato puede ser un formiato de metal alcalino o formiato de metal alcalinotérreo. Ejemplos de formiatos son formiato de sodio, formiato de potasio, formiato de magnesio y formiato de calcio.

Cuando el agente reductor es un borohidruro, el borohidruro puede ser un borohidruro de metal alcalino tal como borohidruro de sodio o borohidruro de potasio. Preferiblemente, el borohidruro de metal alcalino es borohidruro de sodio.

50 Cuando el agente reductor es un hipofosfito, el hipofosfito puede ser un hipofosfito de metal alcalino. Ejemplos de hipofosfito de metal alcalino son hipofosfito de sodio e hipofosfito de potasio. Se prefiere hipofosfito de sodio.

Cuando el agente reductor es hidrazina, la hidrazina puede ser anhidra o una solución en un solvente tal como tetrahidrofurano o agua.

Los agentes reductores descritos antes pueden adicionarse a la mezcla acuosa del soporte, la al menos una sal hidrosoluble de metal y la al menos una amina, solos o como una solución en otro solvente acuoso.

- 5 Cuando el agente reductor es hidrógeno, los catalizadores de metal soportados que pueden reducirse antes de o durante una reacción de hidrogenación.

El paso (a) y el paso (b) pueden llevarse a cabo a una o más temperaturas entre aproximadamente 15°C y 100°C. En una forma de realización, el paso (a) se lleva a cabo a una temperatura entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 25°C, de la manera más preferible a temperatura ambiente. En otra forma de realización, el paso (a) se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del solvente acuoso.

- 10

En una forma de realización, el paso (b) se lleva a cabo a una o más temperaturas entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 100°C. En una forma de realización preferida, después de la adición del agente reductor, la mezcla de reacción se calienta y se agita a aproximadamente 90°C. Cuando la mezcla de reacción alcanza esta temperatura, se deja enfriar la mezcla de reacción, por ejemplo retirando la fuente de calor o adicionando más solvente acuoso, a aproximadamente 60°C o más abajo, después de lo cual puede detenerse la agitación si se desea. En otra forma de realización preferida, después de la adición del agente reductor, la mezcla de reacción se hierve por un período de tiempo y luego se enfría a aproximadamente 60°C o más abajo, por ejemplo mediante la adición de más solvente o retirando la fuente de calor.

- 15

La reacción puede continuar por un período de aproximadamente 30 minutos a varias horas, pero normalmente se completa dentro de aproximadamente cuatro horas. Al completarse, el catalizador de metal soportado puede recogerse y separarse de la mezcla de reacción mediante cualquier técnica de separación convencional tal como filtración, decantación o centrifugación, luego puede someterse a purificación adicional o a pasos de tratamiento tales como lavado y/o secado, si así se desea. La mezcla de reacción separada puede tratarse adicionalmente para recuperar catalizador de metal soportado adicional.

- 20

El catalizador de metal soportado puede prepararse a cualquier escala deseada. Por ejemplo, se ha encontrado que el procedimiento mencionado antes puede escalarse de manera confiable para preparar aproximadamente 3 kg de catalizador de metal soportado.

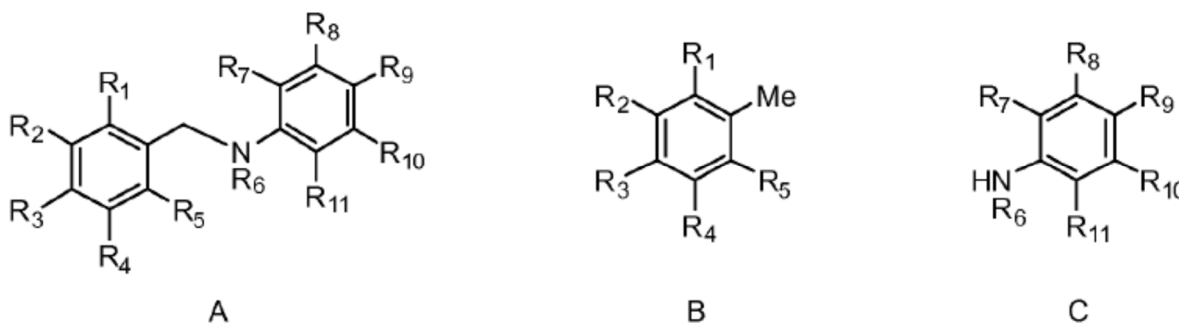
- 25

#### Reacciones de hidrogenación

Los catalizadores de metal soportados de la presente invención pueden usarse en reacciones de hidrogenación. Por ejemplo, se ha encontrado que los catalizadores son quimioselectivos en la hidrogenación de sustratos que contienen uno o más átomos de halógeno, es decir que la reacción de hidrogenación deseada procede con una reducida propensión a la deshalogenación concurrente. Sin desear pactarse por la teoría, se cree que la al menos una amina se enlaza a la superficie del catalizador y que la presencia de la al menos una amina controla el tamaño y la forma del catalizador lo cual sutilmente influye electrónicamente en la superficie del catalizador. Otro aspecto de la invención proporciona, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de una amina opcionalmente sustituida, el cual comprende el paso de hidrogenar una bencil-amina opcionalmente sustituida en presencia de hidrógeno y de un catalizador de metal soportado tal como se ha descrito en la presente.

- 30
- 35

En una forma de realización, la bencil-amina es un compuesto de fórmula A que al hidrogenar se forma un compuesto de fórmula B y C:



- 40 en las cuales,



5 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo, arilo, alqueno, alquino, arilalquilo-, -O-alquilo, -O-arilo, -O-alquiloarilo, heterociclo, halo, -NO<sub>2</sub>, -CN, -SCN, -NCS, -OH, -C(halo)<sub>3</sub>, -NR'R''R''', -COR', -COOH, -COOR', -OCOR', -OC(O)-OR', -CONR'R'', -C=N-O-R', -S-alquilo, -S-arilo, -S-alquiloarilo, -SO<sub>2</sub>R', -S(O)<sub>2</sub>NR'R'', -O-S(O)-R', -C(S)R', -C(S)OH, -C(S)OR', -OC(S)-OR', -C(S)NR'R'', en cuyo caso los grupos alquilo, arilo, alqueno, alquino, arilalquilo y heterocíclicos pueden estar opcionalmente sustituidos de modo adicional; y

R', R'' y R''' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo, arilo, arilalquilo y heterociclo, en cuyo caso los grupos alquilo, arilo, arilalquilo y heterocíclicos pueden estar sustituidos opcionalmente de modo adicional.

10 En una forma de realización, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son cada uno H.

En una forma de realización, al menos uno de R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> o R<sub>11</sub> es un grupo halo, especialmente -Cl.

En una forma de realización, al menos uno de R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> o R<sub>11</sub> es un grupo halo.

15 En una forma de realización, el procedimiento comprende además un ácido, por ejemplo, un ácido mineral tal como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico o ácido yodhídrico. La adición de un ácido puede ser útil cuando el compuesto de fórmula A contiene uno o más átomos de halógeno. Esto es porque se ha encontrado que en la presencia del ácido reduce adicionalmente la reacción no deseada de deshalogenación.

La proporción molar de ácido a sustrato puede ser cualquier proporción molar adecuada. De manera conveniente, la proporción molar puede ser de aproximadamente 1:1.

20 En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una arilamina opcionalmente sustituida, el cual comprende el paso de hidrogenar un compuesto arilo opcionalmente sustituido que comprende uno o más grupos nitro en presencia de hidrógeno y un catalizador de metal soportado tal como se define en la presente.

En una forma de realización, el compuesto de arilo comprende además uno o más grupos halo.

25 Preferiblemente, el procedimiento comprende además un ácido, por ejemplo un ácido mineral tal como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico o ácido yodhídrico. La adición del ácido es útil por la misma razón presentada antes; es decir, la presencia del ácido reduce aún más la reacción no deseada de deshalogenación. La proporción molar de ácido a sustrato puede ser también como se ha descrito antes.

30 En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un alqueno opcionalmente sustituido, el cual comprende el paso de hidrogenar un alquino opcionalmente sustituido en presencia de hidrógeno y un catalizador de metal soportado tal como se define en la presente.

Preferiblemente, en el caso en que el alquino sea un compuesto de fórmula D:



D

en la cual,

35 R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo, arilo, alqueno, alquino, arilalquilo-, -O-alquilo, -O-arilo, -O-alquiloarilo, heterociclo, halo, -NO<sub>2</sub>, -CN, -SCN, -NCS, -OH, -C(halo)<sub>3</sub>, -NR'R''R''', -COR', -COOH, -COOR', -OCOR', -OC(O)-OR', -CONR'R'', -C=NO-R', -S-alquilo, -S-arilo, -S-alquiloarilo, -SO<sub>2</sub>R', -S(O)<sub>2</sub>NR'R'', -OS(O)-R', -C(S)R', -C(S)OH, -C(S)OR', -OC(S)-OR', -C(S)NR'R'', en cuyo caso los grupos alquilo, arilo, alqueno, alquino, arilalquilo y heterocíclicos pueden estar opcionalmente sustituidos de modo adicional; y

40 R', R'' y R''' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo, arilo, arilalquilo y heterociclo, en cuyo caso los grupos alquilo, arilo, arilalquilo y heterocíclicos pueden estar opcionalmente sustituidos de modo adicional.

Los catalizadores de metal soportados de la presente invención son útiles en la preparación de cis-alquenos, trans-alquenos o una mezcla de los mismos. En una forma de realización, la hidrogenación selectiva. En una forma de realización preferida, el alqueno comprende de modo predominante un cis-alqueno.

Las presiones de hidrógeno de las reacciones de hidrogenación mencionadas antes se encuentran adecuadamente en el intervalo de hasta aproximadamente 100 bar y de manera conveniente en el intervalo de aproximadamente 1 a 10 bar.

5 Preferiblemente, la proporción del catalizador : material de partida puede variar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:20,000, más preferiblemente, 1:1 a aproximadamente 1:3000, aún más preferiblemente, aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:2500 y del modo más preferible, aproximadamente 1:250 a aproximadamente 1:2000.

10 Las reacciones de hidrogenación comprenden preferiblemente además un solvente. Puede usarse cualquier solvente adecuado, por ejemplo solventes acuosos, solventes polares, solventes no polares, solventes apróticos, solventes próticos o una combinación de los mismos. Preferiblemente, el solvente es uno o más alcoholes de C<sub>1-10</sub>, más preferiblemente metanol, etanol, isómeros de propanol (es decir n- o i-propanol), isómeros de butanol (es decir n-, i- o t-butanol), isómeros de pentanol, isómeros de hexanol, isómeros de heptanol o combinaciones de los mismos. Metanol y etanol son solventes especialmente preferidos.

15 La concentración del material de partida en el solvente puede ser cualquier concentración adecuada. De manera conveniente, la concentración puede ser de aproximadamente 0.5M.

Las temperaturas de reacción se encuentran adecuadamente en el intervalo de 10 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 80 °C, del modo más preferible aproximadamente 20 a aproximadamente 60°C.

20 Los reactantes pueden adicionarse en cualquier orden adecuado, pero en un procedimiento preferido de la invención el material de partida (es decir el sustrato que va a hidrogenarse) y el catalizador de metal soportado se colocan en un recipiente de hidrogenación, conjuntamente con un solvente (si se usa). El recipiente se carga luego con hidrógeno y se calienta y/o se agita si es necesario. La reacción puede continuar hasta que se haya consumido el número calculado de moles de hidrógeno.

25 La invención se describirá ahora por medio de ejemplo solamente y con referencia a los siguientes dibujos, en los cuales:

Las figuras 1a-c son análisis TEM de Pd-Lisina sobre un soporte de carbón.

La figura 2 es un XRD de Pd-Lisina sobre un soporte de carbón.

La figura 3 ilustra el análisis de XPS de catalizador Pd-Gly / GSX.

La figura 4 es un XRD de catalizador de 5% Pd-Pro / GSX.

30 La figura 5 es un XRD de catalizador de 5% Pd-Ala / GSX.

La figura 6 es un XRD de catalizador de 5% Pd-Arg / GSX.

La figura 7 es un XRD de catalizador de 5% Pd-Ser / GSX.

La figura 8 es un XRD de catalizador de 5% Pd-D-Phe / GSX.

La figura 9 es un XRD de catalizador de 5% Pd-L-Phe / GSX.

35 La figura 10 es un XRD de catalizador de 10% Pd-Gly / GSX.

La figura 11 es un XRD de catalizador de 1 % Pd-Gly / GSX.

La figura 12 es un XRD de catalizador de 5% Pd-Gly / Alumina.

La figura 13 es un XRD de catalizador de 5% Pd /alúmina (comparativo).

Las figuras 14a-b son los análisis TEM de catalizador de 0.5% Pd-Gly / Grafito.

40 La figura 15 ilustra el análisis XPS de catalizador de 0.5% Pd-Gly / Grafito.

La figura 16 es un XRD de catalizador de Au-Pd-Lis / GSX (1:1 % en peso con respecto a cada metal).

La figura 17 es el análisis TEM de catalizador de Au-Pd-Lis / GSX (1:1 % en peso con respecto a cada metal).

La figura 18 ilustra un análisis de catalizador de Pd / C precipitado con lisina examinado en diferentes períodos de tiempo en una reacción de N-desbencilación tanto en presencia (LisH) y ausencia (Lis) de 1 eq. de HCl.

La figura 19 ilustra un análisis de catalizador de Pd/C (Tipo 39) examinado en diferentes períodos de tiempo en una reacción de N-desbencilación, tanto en presencia (39H) como en ausencia (39) de 1 eq. de HCl (comparativo).

5 La figura 20 ilustra un análisis de diversos catalizadores en una reacción de N-desbencilación.

La figura 21 ilustra las curvas de absorción de hidrógeno de 5% Pd-lisina/C, 5% Pd/C (Tipo 39) y 2.5% Pd-2.5% Au-Lisina/C en la hidrogenación de 2-cloronitrobenceno.

La figura 22 ilustra las curvas de absorción de hidrógeno del catalizador Lindlar, Pd/C (Tipo 39) y Pd-Gly / T44 durante la hidrogenación de 3-hexin-1-ol.

## 10 Ejemplos

Los ligandos butilamina, hexilamina, ácido 6-amino caproico, 1,6-diaminohexano, lisina, glicina, alanina, arginine, serina, prolina, asparaginas, ácido aspártico, valina y fenilalanina fueron comprados en Alfa Aesar. Las sales metálicas preciosas ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ) fueron compradas en Alfa Aesar. Los soportes Carbon GSX fueron comprados en Norit, L4S, 2S y CPL fueron comprados en Ceca. El grafito T44 fue comprado en Timcal y el carbonato de calcio "Calopake F" fue comprado en Ellis & Everard. Pd sobre alúmina y Pd/C (5% Pd/C Tipo 39, 5% Pd/C 87L, 5% Pd/Alumina Tipo 324, 5% PdPb/ $\text{CaCO}_3$  A305060-5, y 5% Pt/C tipo 18) fueron obtenidos en Johnson Matthey PLC.

15

### Ejemplo 1

Preparación de catalizadores soportados de paladio

El uso de lisina para precipitar paladio sobre carbón

20 El carbón GSX (9.5g) fue pesado y 60ml de agua desionizada fue adicionado al mismo y se agitó brevemente. La suspensión se dejó reposar por 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (1.46g; (34.97% de sólido) 0.51g de metal) se disolvió en agua (8ml) y se adicionó a la suspensión. Esta se agitó durante 30 minutos. Lisina (0.77g, 1 equiv, disueltos en 10 ml de agua) se adicionó luego gota a gota a la suspensión por 5 minutos. Luego se agitó durante otros 30 minutos.

25 NaOH (0.31g) se disolvió en agua desionizada (6ml) y 1.02ml de solución de formaldehído (40%) se adicionó a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento. Cuando la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, también se detuvo la agitación. Al alcanzar la temperatura ambiente, la suspensión fue decantada. El matraz se relleno luego con agua desionizada, se agitó rápidamente durante 5 minutos y se permitió asentarse. La solución se filtró luego y el sólido negro resultante fue lavado con 500ml de agua desionizada.

30

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

El análisis de TEM del catalizador es ilustrado en las figuras 1a-c (tamaño de partícula medio = 28.1nm, desviación estándar = 20.0nm, mínimo = 6.7nm, máximo = 112.8nm).

35 El patrón de difracción de la figura 2 indica la presencia de una cantidad significativa de paladio de baja cristalinidad (Pd, PDF No.00-046-1043). El análisis Rietveld estima el tamaño de cristalita de paladio en 15.8nm. En la figura 2 ha sido incluido un patrón de carbón GSX estándar para referencia. El patrón de GSX estándar muestra la presencia de  $\text{SiO}_2$  - cuarzo ( $\text{SiO}_2$ , PDF No.00-046-1045) también evidente en la muestra.

El ejemplo anterior ha sido escalado desde una escala de 10 g a una escala de 100 g y una escala de 3 kg.

### Ejemplo 2

40 El uso de diferentes soportes de carbón

La reacción según el ejemplo 1 también se ha efectuado con diferentes soportes de carbón: Ceca L4S, Ceca 2S, CPL. Similarmente se formaron partículas grandes.

### Ejemplo 3

El uso de otros ligandos para precipitar paladio sobre carbón

45 La reacción según el ejemplo 1 se ha efectuado usando diferentes ligandos.

a. Precipitación de butilamina

5 Se pesó carbón GSX (9.5g) y se adicionaron 60 ml de agua desionizada al mismo y todo se agitó brevemente. Luego se dejó reposar la suspensión por 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación. Luego se adicionó butilamina (0.34 g, 1 equiv, disuelto en 5 ml de agua) a la suspensión. Luego se agitó durante 30 minutos.  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (1.46g; (34.97% de sólidos) 0.51g de metal) se disolvió en agua (25ml) y se adicionó gota a gota a la suspensión durante 10 minutos. Esta se agitó durante otros 30 minutos.

10  $\text{NaOH}$  (0.31 g) se disolvió en agua desionizada (6 ml) y 1.02 ml de solución de formaldehído (40%) se adicionó a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento. Cuando la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, también se detuvo la agitación. Al alcanzar la temperatura ambiente, la solución se filtró luego y el sólido negro resultante se lavó con 500 ml de agua desionizada.

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C durante 24 horas.

15 El patrón de difracción de XRD indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportados sobre carbón. El tamaño de la cristalita de Pd fue estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en 7.5 nm.

b. Precipitación de ácido 6-aminocaproico

20 Se pesó carbón GSX (9.5 g) y se adicionaron 60 ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. Luego se dejó reposar la suspensión por 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (1.46 g; (34.97% de sólidos) 0.51 g de metal) se disolvió en agua (8 ml) y se adicionó a la suspensión. Esta se agitó durante 30 minutos. Luego se adicionó ácido 6-aminocaproico (0.62g, 1 equiv, disueltos en 10 ml de agua) gota a gota a la suspensión durante 5 minutos. Luego se agitó durante otros 30 minutos.

25  $\text{NaOH}$  (0.31 g) se disolvió en agua desionizada (6 ml) y 1.02 ml de solución de formaldehído (40%) se adicionó a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento. Cuando la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, también se detuvo la agitación. Al alcanzar la temperatura ambiente, la suspensión fue decantada. El matraz se relleno luego con agua desionizada, se agitó rápidamente durante 5 minutos y se permitió asentarse. La solución se filtró luego y el sólido negro resultante se lavó con 500ml de agua desionizada.

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

30 El patrón de difracción de XRD indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportados sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~8.6 nm.

c. 1,6-Diaminohexano

Se usó el mismo método sintético de antes con la excepción de que se usó un equivalente de 1,6-diaminohexano (0.55g) para precipitar el metal sobre el soporte de carbón.

35 El patrón de difracción de XRD indica la presencia de una cantidad significativa de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) suportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~11.9 nm.

d. Glicina

40 Se usó el mismo método sintético se usó tal como antes con la excepción de que un equivalente de glicina (0.35 g) se usó para precipitar sobre el soporte de carbón.

El patrón de difracción de XRD indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) suportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado por Rietveld (método LVol-IB) en - 16.9 nm.

45 El análisis de XPS del catalizador Pd-Gly / GSX formado es ilustrado en la figura 3. El examen de los espectros de XPS indica que el aminoácido permanece enlazado a la superficie. En adición a los picos de Pd metálico y PdO de óxido que se ven en catalizadores convencionales de Pd/C (3 picos de Pd3d5 1 y Pd3d5 en los espectros respectivamente), también se observa un pico significativo con energía de enlace intermedia (Pd3d5 2). Éste se ha asignado al enlace de amino-paladio e ilustra que la presencia del aminoácido modifica sutilmente la superficie del catalizador de modo electrónico.

e. Hexilamina

El mismo método sintético fue utilizado (como antes) con la excepción de que se usó un equivalente de hexilamina (0.47 g) para precipitar el metal sobre el soporte de carbón.

- 5 El patrón de difracción de XRD indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportados sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método de LVol-IB) en ~7.3 nm.

**Ejemplo 4**

Uso de diferentes aminoácidos en la preparación de Pd/C

- 10 Se pesó carbón GSX (9.5g) y se adicionaron 60ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. La suspensión se dejó reposar luego por 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (1.46 g; (34.97% de sólidos) 0.51 g of metal) se disolvió en agua (8 ml) y se adicionó a la suspensión. Esta se agitó durante 30 minutos. El aminoácido relevante (1 equiv, disuelto en 10 ml de agua) se adicionó luego a la suspensión. Luego se agitó durante otros 30 minutos.

- 15 NaOH (0.31g) se disolvió en agua desionizada (6ml) y se adicionó 1.02ml de solución de formaldehído (40%) a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento y se adicionó agua desionizada a la suspensión hasta que la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, la agitación también se detuvo. La solución se filtró luego y el sólido negro resultante fue lavado con 500ml de agua desionizada.

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

- 20 Se usaron los siguientes aminoácidos:

- a) Prolina (0.55g)
- b) Alanina (0.43g)
- c) Arginina (0.83g)
- d) Serina (0.50g)

- 25 El uso de otros aminoácidos también se intentó (más precisamente: asparagina, ácido aspártico, valina y fenilalanina). Estos no se disolvieron en agua a pH 7, por lo tanto la preparación anterior no pudo usarse en este caso. Sin embargo, la adición de una base sí disolvió los aminoácidos (debido a la desprotonización del grupo de ácido carboxílico). La preparación de Pd/C estabilizada con fenilalanina fue intentada usando un equivalente de NaOH para solubilizar el aminoácido.

- 30 Con el fin de ver si el uso de diferentes isómeros de aminoácidos tenían algún efecto, se utilizaron isómeros D (muestra e) y L (muestra f) de fenilalanina.

- e) D-Fenilalanina (0.79 g)
- f) L-Fenilalanina (0.79 g)

- 35 0.79 g de cada uno de los isómeros fueron combinados con 0.19 g de NaOH (1.0 equivalente) y se agitaron en 10 ml de agua desionizada.

- a. 5% de Pd-Pro / GSX

Se usó la misma preparación de antes.

- 40 El patrón de difracción de la figura 4 indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~13.3 nm.

- b. 5% Pd-Ala / GSX

Se usó la misma preparación de antes.

El patrón de difracción de la figura 5 indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~17.4nm.

c. 5% Pd-Arg / GSX

5 Se usó la misma preparación de antes.

El patrón de difracción de la figura 6 indica la presencia de una cantidad significativa de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~11.2nm.

d. 5% Pd-Ser GSX

10 Se usó la misma preparación de antes.

El patrón de difracción de la figura 7 indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~16.7 nm.

e. 5% Pd-D-Phe / GSX

15 Se usó la misma preparación de antes.

El patrón de difracción de la figura 8 indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~5.7 nm.

f. 5% Pd-L-Phe / GSX

20 Se usó la misma preparación de antes.

El patrón de difracción de la figura 9 indica la presencia de una cantidad significativa de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~7.9 nm.

### Ejemplo 5

25 El uso de agentes reductores alternativos

a. Reducción con borohidruro de sodio

Se pesó carbón GSX (9.5 g) y se adicionaron 60 ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. Se dejó reposar la suspensión por 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.

30  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (1.46 g; (34.97% de sólidos) 0.51g de metal) se disolvió en agua (8 ml) y se adicionó a la suspensión. Esta fue agitada durante 30 minutos. Luego se adicionó lisina, 0.77g, 1 equiv, disueltos en 10 ml de agua) gota a gota a la suspensión durante 5 minutos. Luego se agitó durante otros 30 minutos.

$\text{NaBH}_4$  (0.20 g) se disolvió en agua desionizada (6 ml). Esta solución se adicionó luego a la suspensión y se agitó durante 1 hora. Se dejó que el matraz se asentara. La solución se filtró luego y el sólido negro resultante fue lavado con 500 ml de agua desionizada. El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C durante 24 horas.

35 El patrón de XRD indica la presencia de una cantidad significativa de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~6.6 nm.

b. Reducción con hipofosfito de sodio

40 Se usó el mismo método sintético de antes con la excepción de que un equivalente de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (0.50g) fue usado como el reductor.

El patrón de XRD indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~5.9 nm.

El uso de hipofosfito de sodio también da lugar a una monodispersidad peor de las partículas de metal sobre la superficie, en comparación con formaldehído.

### Ejemplo 6

Reacción de precipitación variando las cantidades de ligando

#### 5 a. 2.0 Equivalentes de lisina

Se pesó carbón GSX (9.5 g) y se adicionaron 60ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. Luego se dejó reposar la suspensión durante 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (1.46 g; (34.97% de sólidos) 0.51 g de metal) se disolvió en agua (8ml) y se adicionó a la suspensión. Esta se agitó durante 30 minutos.

10 Luego se adicionó lisina (1.54 g, 2 equivalentes, disueltos en 10 ml de agua) gota a gota a la suspensión durante 5 minutos. Luego se agitó por otros 30 minutos.

15 NaOH (0.31 g) se disolvió en agua desionizada (6 ml) y se adicionó 1.02 ml de solución de formaldehído (40%) a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento. Cuando la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, también se detuvo la agitación. Al alcanzar la temperatura ambiente, la suspensión fue decantada. El matraz se relleno luego con agua desionizada, se agitó rápidamente durante 5 minutos y se permitió asentarse. La solución se filtró luego y el sólido negro resultante fue lavado con 500 ml de agua desionizada.

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

#### b. 0.1 Equivalentes de lisina

20 Se usó el mismo método sintético de antes con la excepción que se usaron 0.1 equivalentes de lisina (0.08 g) para precipitar el metal.

### Ejemplo 7

Catalizadores de Pd/GSX, precipitados con glicina, de diferentes cargas de metal

#### a. Carga de 10% Pd

25 Se pesó carbón GSX (9.0 g) y se adicionaron 60 ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. Luego se dejó reposar la suspensión por 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.

$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (2.92 g; (34.97% de sólidos) 0.51 g of metal) se disolvió en agua (8 ml) y se adicionó a la suspensión. Esta se agitó durante 30 minutos.

30 Luego se adicionó glicina (0.70 g, 1 equiv, disueltos en 10 ml de agua) a la suspensión. Luego se agitó durante otros 30 minutos.

35 NaOH (0.62 g) se disolvió en agua desionizada (6 ml) y se adicionaron 2.04 ml de solución de formaldehído (40%) a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento. Cuando la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, también se detuvo la agitación. Al alcanzar la temperatura ambiente, la suspensión fue decantada. El matraz se relleno luego con agua desionizada, se agitó rápidamente durante 5 minutos y se permitió asentarse. La solución se filtró luego y el sólido negro resultante fue lavado con 500 ml de agua desionizada.

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

40 El patrón de difracción de la figura 10 indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~19.6 nm.

#### b. Carga de 1% Pd

Se pesó carbón GSX (9.9 g) y se adicionaron 60 ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. Luego se dejó reposar la suspensión durante 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.

45  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (0.29 g; (34.97% de sólidos) 0.51 g de metal) se disolvió en agua (8 ml) y se adicionó a la suspensión. Esta se agitó durante 30 minutos.

Luego se adicionó glicina (0.07 g, 1 equiv, disueltos en 10 ml de agua) a la suspensión. Luego se agitó durante otros 30 minutos.

- 5 NaOH (0.06 g) se disolvió en agua desionizada (6ml) y se adicionaron 0.20 ml de solución de formaldehído (40%) a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento. Cuando la temperatura hubo caído por debajo de 60 °C, también se detuvo la agitación. Al alcanzar la temperatura ambiente, la suspensión fue decantada. El matraz se relleno luego con agua desionizada, se agitó rápidamente durante 5 minutos y se permitió asentarse. La solución se filtró luego y el sólido negro resultante fue lavado con 500 ml de agua desionizada.

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

- 10 El patrón de difracción de la figura 11 indica la presencia de una cantidad significativa de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre carbón. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~9.4 nm.

### Ejemplo 8

Preparación de Pd sobre catalizadores de alúmina

- 15 a. Pd precipitado con glicina sobre alúmina (5% Pd-Gly / Alumina)

Se pesó alúmina (9.5 g) y se adicionaron 60 ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (1.46 g; (34.97% de sólidos) 0.51 g de metal) se disolvió en agua (8 ml) y se adicionó a la suspensión. Esta se agitó durante 30 minutos. Luego se adicionó glicina (0.35 g, 1 equiv, disueltos en 10 ml de agua) a la suspensión. Luego se agitó durante otros 30 minutos.

- 20 NaOH (0.31g) se disolvió en agua desionizada (6 ml) y 1.02 ml de solución de formaldehído (40%) se adicionó a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento y se adicionó agua desionizada a la suspensión hasta que la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, la agitación también se detuvo. La solución se filtró luego y el sólido resultante se lavó con 500ml de agua desionizada. El filtrado tuvo un leve tinte amarillo. El sólido marrón oscuro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

El patrón de difracción de la figura 12 indica la presencia de una gran cantidad de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre delta alúmina. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~8.6 nm.

b. Pd sobre alúmina – sin precipitante (5% Pd / alúmina) (Comparativo)

- 30 Se pesó alúmina (9.5g) y se adicionaron 60ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (1.46 g; (34.97% de sólidos) 0.51 g de metal) se disolvió en agua (8 ml) y se adicionó a la suspensión. Esta se agitó durante 30 minutos.

- 35 NaOH (0.31g) se disolvió en agua desionizada (6 ml) y 1.02 ml de solución de formaldehído (40%) se adicionaron a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento y se adicionó agua desionizada a la suspensión hasta que la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, la agitación también se detuvo. La solución se filtró luego y el sólido resultante se lavó con 500 ml de agua desionizada.

El sólido de color marrón oscuro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

- 40 El patrón de difracción de la figura 13 indica la presencia de una cantidad menor de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043) soportado sobre delta alúmina. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~2.6 nm.

### Ejemplo 9

Preparación de catalizadores soportados de platino

Pt/C modificado con lisina

- 45 Se pesó carbón GSX (9.5 g) y se adicionaron 60ml de agua desionizada al mismo. La suspensión se agitó luego y se hirvió durante 30 minutos.



$\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (2.04 g; (25.0% solution) 0.51 g de metal) se disolvió en agua (8 ml) y rápidamente se adicionó a la suspensión hirviente. Esta fue hervida por otros 30 minutos. Luego se adicionó rápidamente lisina (0.38 g, 2.61 mmol, 1 equiv, disueltos en 10 ml de agua), que luego fue hervida por otros 90 minutos.

- 5 0.36 ml de solución de formaldehído (40%) se disolvió en 5 ml de agua junto con una cantidad equimolar de  $\text{NaHCO}_3$  (0.44 g, 5.18 mmol) y se adicionó rápidamente a la suspensión. La suspensión hirviente fue mantenida por otra hora. Después de este tiempo, la suspensión se completó con agua con el fin de enfriar a menos de 60°C.

Después de reposar, el sobrenadante fue decantado el sólido negro fue recogido mediante filtración. Este se lavó luego con 500 ml de agua desionizada. El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C.

Análisis de ICP de 5.15% Pt

- 10 El patrón de difracción (no mostrado) indicó la presencia de una gran cantidad de platino cristalino soportado sobre carbón GSX. El tamaño de cristalita de Pt fue estimado mediante análisis de Rietveld (LVol-IB method) en ~ 9.0 nm.

### Ejemplo 10

Preparación de catalizadores soportados de oro

- 15 Se pesó carbón GSX (9.5g) y se adicionaron 60 ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. Luego se dejó reposar la suspensión durante 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.

Se disolvió tetracloro-aurato de hidrógeno (1.20 g; (41.24% de solución) 0.51 g de metal) en agua (8 ml) y se adicionó a la suspensión. Esta se agitó durante 30 minutos.

Luego se adicionó inmediatamente lisina 0.38g (1 equiv, disueltos en 10 ml de agua) a la suspensión, que luego se agitó por otros 30 minutos.

- 20 Se adicionaron 0.63 ml de solución de formaldehído (40%, 3.5 equivalentes molares) a la suspensión y se agitó durante 30 minutos. Esta se calentó luego hasta reflujo y se mantuvo esta temperatura por otros 30 minutos. Luego se dejó enfriar la solución a la temperatura ambiente, se filtró y el sólido negro resultante se lavó con 500 ml de agua desionizada.

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

- 25 Análisis de ICP 5.34% Au

El patrón de difracción (no mostrado) indicó la presencia de una gran cantidad de oro cristalino soportado sobre carbón GSX. El tamaño de cristalita de Au fue estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~27.5 nm.

### Ejemplo 11

El uso de péptidos para precipitar paladio sobre un soporte

- 30 a. Gly-Gly, Diglicina

Se pesó carbón GSX (9.5 g) y se adicionaron 60 ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. La suspensión se dejó reposar por 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.

$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (1.46 g; (34.97% de sólidos) 0.51 g de metal) se disolvió en agua (8ml) y se adicionó a la suspensión. Esta fue agitada durante 30 minutos.

- 35 Luego se adicionó inmediatamente diglicina (Gly-Gly) (0.63 g, 4.79 mmol, 1 equiv, disueltos en 10 ml de agua) a la suspensión la cual fue agitada por otros 30 minutos.

- 40  $\text{NaOH}$  (0.31g) se disolvió en agua desionizada (6ml) y 1.02ml de solución de formaldehído (40%) se adicionó a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento. Cuando la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, la agitación también se detuvo. Al alcanzar la temperatura ambiente, la suspensión fue decantada. El matraz se llenó luego con agua desionizada, se agitó rápidamente durante 5 minutos y se permitió asentarse. La solución se filtró luego y el sólido negro resultante fue lavado con 500ml de agua desionizada.

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

El patrón de difracción (no mostrado) indicó la presencia de una gran cantidad de paladio cristalino soportado sobre carbón GSX carbon. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~23.9 nm.

b. Gly-Gly-Gly, Triglicina

- 5 Se pesó carbón GSX (9.5 g) y se adicionaron 60 ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. La suspensión se dejó reposar por 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.

$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (1.46 g; (34.97% de sólidos) 0.51 g de metal) se disolvió en agua (8 ml) y se adicionó a la suspensión. Esta fue agitada por 30 minutos.

- 10 Luego se adicionó inmediatamente triglicina (Gly-Gly-Gly) (0.92 g, 4.79 mmol, 1 equiv, disueltos en 10 ml de agua) a la suspensión, la cual luego fue agitada por otros 30 minutos.

- 15 NaOH (0.31 g) se disolvió en agua desionizada (6 ml) y 1.02 ml de solución de formaldehído (40%) se adicionó a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento. Cuando la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, también se detuvo la agitación. Al alcanzar la temperatura ambiente, la suspensión fue decantada. El matraz se relleno luego con agua desionizada, se agitó rápidamente durante 5 minutos y se permitió asentarse. La solución se filtró luego y el sólido negro resultante fue lavado con 500 ml de agua desionizada.

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

- 20 El patrón de difracción (no mostrado) indicó la presencia de una gran cantidad de paladio cristalino soportado sobre carbón GSX. El tamaño de cristalita de Pd ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~21.3 nm.

### Ejemplo 12

Se preparó un complejo de bis(glicinato) de paladio (II) ( $\text{Pd}(\text{gli})_2$ ) de acuerdo con el método descrito por J. S. Coe y J. R. Lions en J. Chem. Soc. A, 1971, 829-33. Éste fue usado luego como un precursor en la reacción donde el aminoácido ya estaba acomplejado al metal antes de la adición.

- 25 Se pesó carbón GSX (9.5 g) y se adicionaron 60 ml de agua desionizada al mismo y se agitó brevemente. La suspensión se dejó reposar por 1 hora. Después de este tiempo, se reanudó la agitación.

- 30  $\text{Pd}(\text{gli})_2$  (1.22 g, 4.79 mmol, 0.51 g de metal) se disolvió en agua (20 ml) y se adicionó a la suspensión. El complejo no fue tan soluble y por lo tanto tuvo que calentarse para pasar a solución. Después de la adición, se observó que en mucho de este se precipitó. Este se agitó durante 2 horas. Después de este tiempo, no hubo señal visible de precursor de paladio, ni en solución ni como sólido. Sin desear adaptarse por la teoría, se cree que en el solvente adicional, este se había disuelto y pegado al soporte de carbón.

- 35 NaOH (0.31 g) se disolvió en agua desionizada (6 ml) y 1.02 ml de solución de formaldehído (40%) se adicionó a la base y se agitó. Esta solución se adicionó luego a la suspensión. Esta se calentó luego hasta 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se levantó el matraz del manto de calentamiento. Cuando la temperatura hubo caído por debajo de 60°C, la agitación también se detuvo. Al alcanzar la temperatura ambiente, la suspensión fue decantada. El matraz se relleno luego con agua desionizada, se agitó rápidamente durante 5 minutos y se permitió asentarse. La solución se filtró luego y el sólido negro resultante fue lavado con 500 ml de agua desionizada.

El sólido negro fue recogido y secado en el horno a 90°C por 24 horas.

- 40 El patrón de difracción (no mostrado) indica la presencia de una cantidad menor de paladio poco cristalino (Pd, PDF No.00-046-1043).

### Ejemplo 13

0.5% Pd-Gly/Grafito

- 45 Se colocaron 9.95 g de grafito Timcal T44 en un matraz de fondo redondo y a esto se adicionaron 60 ml de agua se adicionó. Esto fue agitado durante una hora antes de que se adicionará a esto 0.146 g de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (en 10 ml de agua desionizada). Glicina (0.035 g) fue luego disuelta en 10 ml de agua y rápidamente se adicionó a la suspensión, la cual fue agitada por otros 30 minutos. Se combinaron NaOH (0.062 g) y solución de formaldehído (0.204ml) y a continuación se adicionaron a la suspensión, antes de calentar 90°C. Al alcanzar esta temperatura, se adicionó exceso de agua para llevar la temperatura abajo a 60°C. El sólido negro resultante se filtró luego, se lavó con agua (500ml) y se secó en el horno a 105°C por 2 días.

Análisis de ICP: Pd 0.42%

Las figuras 14a y 14b son análisis de TEM del catalizador de Pd modificado con glicina sobre grafito. Los catalizadores soportados sobre grafito tienen partículas presentes muy grandes y facetadas, con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 40 nm. Un número de partículas presenta límites claros del grano, lo cual, sin atarse por la teoría, podría indicar que las partículas crecieron juntas a partir de dos puntos de nucleación diferentes. Adicionalmente, varias partículas presentan un efecto de difracción extraño en el rayo de electrones lo cual puede ser un resultado de su tamaño relativamente grande.

La figura 15 ilustra el análisis de XPS del catalizador de Pd modificado con glicina sobre grafito.

El método anterior también fue usado para preparar catalizadores cargados con 1%, 2.5% y 5%.

## 10 Ejemplo 14

Au-Pd-Lis / GSX (1:1 % en peso con respecto a cada metal)

Se suspendieron 9.5 g de carbón GSX en 60 ml de agua desionizada. Se dejó reposar esto por una hora antes de comenzar agitar. Las sales metálicas ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  0.73 g y  $\text{HAuCl}_4$  0.62 g) se disolvieron en 10 ml de agua y rápidamente se adicionaron a la suspensión. Esta se agitó durante 30 minutos. Luego se disolvió monohidrato de lisina (0.61 g) en 10 ml de agua y rápidamente se adicionó a la suspensión y esta se agitó durante otros 30 minutos. Se disolvieron NaOH (0.34 g) y formaldehído (0.85 ml) en 10 ml de agua y esta solución se adicionó a la suspensión, que luego se calentó hasta la ebullición. Esta se mantuvo a esta temperatura por 30 minutos. Después de esto, se adicionó agua a la suspensión para disminuir la temperatura a 60°C. Esta se dejó enfriar a la temperatura ambiente. Luego se filtró y se lavó la suspensión con 500 ml de agua. El sólido negro resultante fue recogido y secado en el horno por 3 días.

20 Análisis de ICP: Au 2.60%, Pd 2.55%

XRD: El patrón de difracción de la figura 16 indica la presencia de una gran cantidad de oro poco cristalino (Au, PDF No.00-004-0784) soportado sobre carbón GSX. El tamaño de cristalita de Au ha sido estimado mediante análisis de Rietveld (método LVol-IB) en ~9.9 nm. No hay evidencia de especies cristalinas de Pd.

La figura 17 es el análisis de TEM del catalizador Au-Pd-Lis / GSX.

25 El método anterior también se ha usado para preparar catalizadores de Au-Pd-Lis / GSX con diferentes proporciones de metal, por ejemplo 0.5:1, 2:1, 4:1 y 9:1 % en peso con respecto a Au y Pd, respectivamente, como también diferentes combinaciones de metales, por ejemplo AuPt y PdPt.

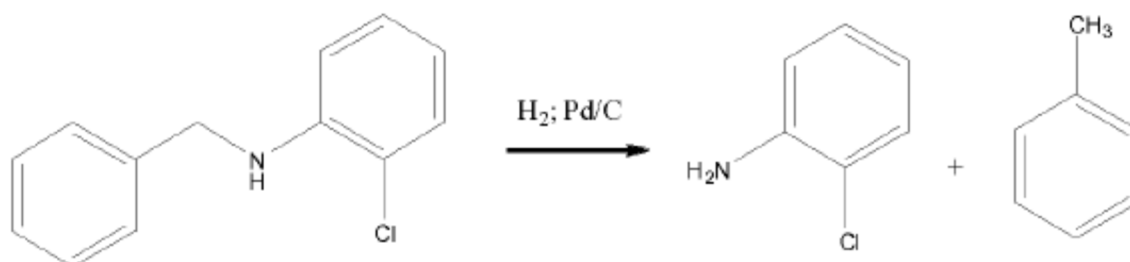
## Ejemplo 15

Datos de catálisis

30 a. Reacciones de N-desbencilación

Un aspecto del trabajo catalítico se ha enfocado en reacciones de N-desbencilación que contienen grupos de cloruro de arilo y la hidrogenación de cloronitrobenceno. En ambos casos, la conversión a cloroanilina procedió con significativamente menos reacción de la funcionalidad de cloruro de arilo que los catalizadores estándar. Esta fue beneficiada además por la adición de ácido clorhídrico a la mezcla de reacción, lo cual retardó aún más la deshalogenación no deseada.

35 Se estudió la hidrogenación de 2-cloroanilina protegida con N-bencilo. Se examinó una gama de condiciones pero se encontraron adecuadas las condiciones de una solución de etanol de 0.5 M, con reacción a 50 °C, 1 bar de  $\text{H}_2$ , con una proporción de catalizador a sustrato de 1:250. Las soluciones contenían 1,4-dioxano como un estándar interno para los análisis resultantes.



40

Las reacciones se llevaron a cabo en un recipiente Baskerville 10 reactor multicelda usando 5 ml de la solución etanólica. Cuando se requirió la adición de ácido se adicionaron 0.5 ml de ácido clorhídrico (1 molar equivalente con respecto al sustrato) a la mezcla de reacción. El análisis de las soluciones se hizo usando GCMS. La presencia de ácido dio lugar con frecuencia a la precipitación de sales de la solución. Con el fin de asegurar que todos los productos pudieran analizarse, se realizó una extracción básica antes del análisis. Esto involucró la adición de una solución de NaOH de 10 M (~ 5 ml) y diclorometano (~10 ml). Una agitación vigorosa y una extracción de la capa orgánica permitieron obtener un análisis que diera balances de masa satisfactorios.

El análisis del catalizador de Pd/C precipitado con lisina fue examinado en diferentes períodos de tiempo en la N-desbencilación, tanto en la presencia (LisH) como en la ausencia (Lis) de un equivalente de HCl (véase la figura 18).

La figura 18 muestra que en ausencia de ácido, el proceso de deshalogenación inicialmente reduce su velocidad, con el tiempo comienza a formarse anilina, lo cual ilustra la disociación lenta del enlace de cloruro de arilo. En contraste, en presencia del ácido el paso no deseado de deshalogenación es retardado significativamente de modo que después de 90 minutos ya hay más de 90% del producto deseado 2-cloroanilina.

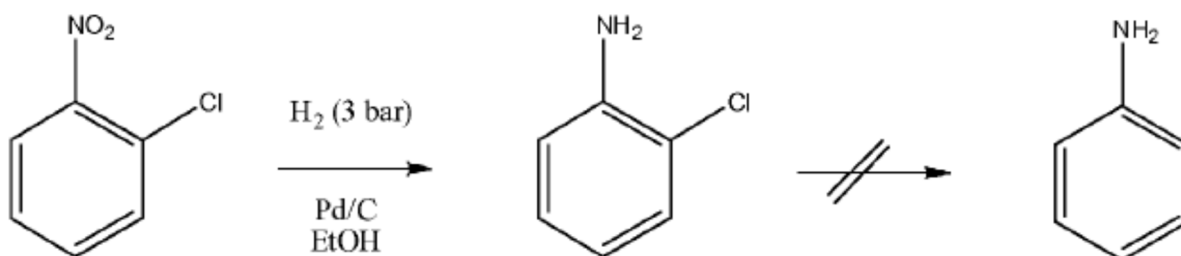
Se realizaron reacciones análogas usando un catalizador estándar de Pd/C de 5% (tipo 39), y estas se corrieron nuevamente en presencia (39H) y ausencia (39) de un equivalente molar de ácido clorhídrico (figura 19). En ausencia de ácido, la deshalogenación fue un proceso rápido con más de 95% de anilina formada después de apenas 45 minutos. Cuando se adicionó ácido, la velocidad del procedimiento de deshalogenación se disminuyó con 68% del producto deseado al final de la reacción, y el balance fue de anilina. Sin embargo, esto es dramáticamente menos que en el catalizador precipitado de aminoácido.

También se mostró que ocurren resultados similares cuando se usan los isómeros análogos meta y para.

La reacción también ha sido examinada usando catalizadores precipitados usando diferentes ligandos. La figura 20 muestra las mismas condiciones de reacción para la N-desbencilación corrida por una hora.

b. Hidrogenación de cloronitrobenzoceno

Los catalizadores de metal soportados de la presente invención han mostrado una propensión a retardar las reacciones de deshalogenación en hidrogenaciones de cloronitrobenzoceno.



Las reacciones se realizaron en un recipiente Baskerville 10 reactor multicelda usando 5 ml de la solución etanólica. Cuando se requirió la adición de ácido, se adicionaron 0.5 ml de ácido clorhídrico (1 equivalente molar con respecto al sustrato) a la mezcla de reacción. El análisis de las soluciones se hizo usando GC o GCMS. La presencia de ácido dio lugar con frecuencia a la precipitación de sales de la solución. Con el fin de asegurar que todos los productos pudieran analizarse, se realizó una extracción básica antes de análisis. Esto involucró la adición de solución de NaOH de 10 M (~ 5 ml) y diclorometano (~ 10 ml). Una agitación vigorosa y extracción de la capa orgánica permitieron obtener un análisis que diera balances de masa satisfactorios.

Los siguientes datos se tomaron después de una corrida de 2.5 horas, con el fin de asegurar la conversión completa de los materiales de partida.

|                              | Anilina | 2-Cloro-anilina | 2-Cloronitrobenzoceno | ClAn:An |
|------------------------------|---------|-----------------|-----------------------|---------|
| Pd-ácido 6-aminocaproico / C | 32.82%  | 67.18%          | 0.00%                 | 2.05    |
| Pd-1,6-Diaminohexano / C     | 5.25%   | 43.41%          | 51.34%                | 8.27    |
| Pd-Hexilamina / C            | 42.75%  | 57.25%          | 0.00%                 | 1.34    |
| Pd-Lisina / C                | 30.00%  | 70.00%          | 0.00%                 | 2.33    |

## ES 2 618 610 T3

|   |                                 |        |        |       |      |
|---|---------------------------------|--------|--------|-------|------|
|   | Pd-Glicina / C                  | 22.82% | 77.18% | 0.00% | 3.38 |
|   | Pd-GlyGly / C                   | 19.80% | 72.60% | 0.00% | 3.67 |
|   | Pd-GlyGlyGly / C                | 17.40% | 74.70% | 0.00% | 4.30 |
|   | Pt-Lisina / C                   | 9.40%  | 79.60% | 0.00% | 8.48 |
| 5 | Pt /C (Tipo 18) # (comparativo) | 24.0%  | 28.20% | 0.00% | 1.17 |
|   | Pd/C (Tipo 39) (comparativo)    | 88.84% | 11.16% | 0.00% | 0.13 |

Solución de EtOH de 0.5 M, 50°C, 3 bar de H<sub>2</sub>, proporción molar catalizador : sustrato de 1:1000 proporción de productos por medio de análisis de GCMS

#Nota: cantidades significativas de ciclohexilamina (8.3%) y dicitclohexilamina (27.8%) y otros productos (8.9%) también fueron observadas en esta transformación

Solución de EtOH de 0.5 M, 50°C, 3 bar de H<sub>2</sub>, proporción molar catalizador : sustrato de 1:1000 proporción de productos por medio de análisis de GCMS

10 #Nota: cantidades significativas de ciclohexilamina (8.3%) y dicitclohexilamina (27.8%) y otros productos (8.9%) también fueron observadas en esta transformación

Después de este tiempo, el catalizador de Pd/C estándar ha resultado en una deshalogenación casi completa. En contraste, los catalizadores modificados con amino mostraron, todos, grandes cantidades de la deseada 2-cloroanilina - en cuyo caso los catalizadores modificados con lisina parecieron ser los mejores para esta reacción.

15 Cuando se usa el catalizador estándar, la absorción de hidrógeno es rápida y va muy por arriba de la absorción teórica requerida para reducir el grupo nitro. La velocidad de reacción disminuye luego, por lo que se cree que los grupos de cloruro de arilo se reducen luego. Esto se confirma mediante análisis de GCMS después de 2 horas, lo cual revela que el 80% de la mezcla de reacción es anilina.

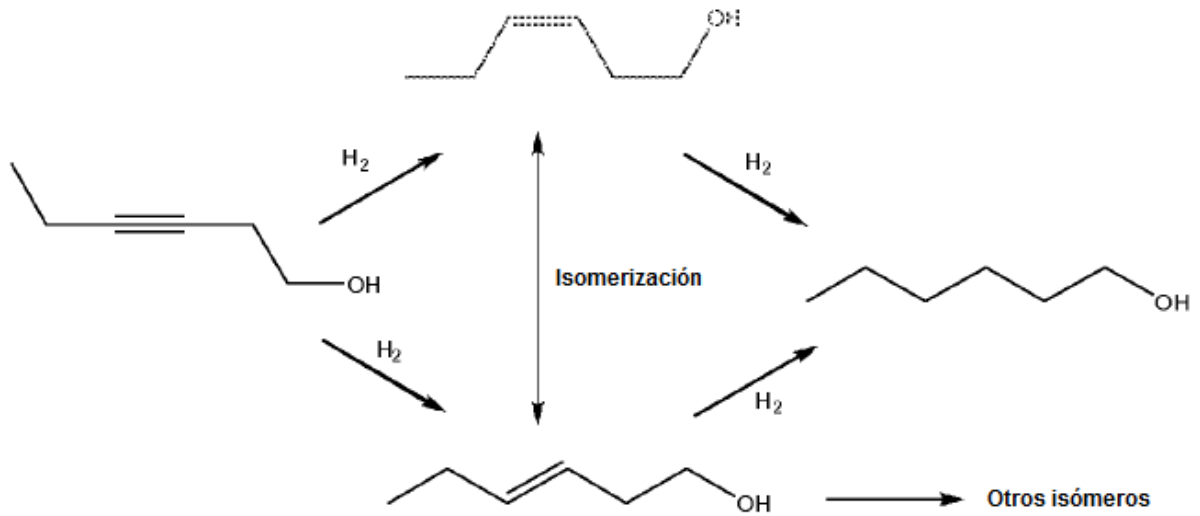
20 En contraste, la absorción de hidrógeno del catalizador modificado con lisina disminuye su velocidad antes que el catalizador estándar. La velocidad de reacción también se ralentiza y se cree que esto se debe a que ocurre una deshalogenación más lenta.

La adición de ácido clorhídrico también ha demostrado ser ventajosa para esta reacción al minimizar la velocidad de deshalogenación. La adición de un equivalente de ácido clorhídrico a la mezcla de reacción dio lugar a un incremento en la selectividad del catalizador modificado con lisina en más de 90% de selectividad.

25 Se ha mostrado que el uso de nanocatalizadores bimetalicos de oro-paladio es ventajoso sólo para el sistema de paladio. La reducción en la deshalogenación no deseada del sustrato se observa en las curvas de absorción de hidrógeno (véase la figura 21).

30 Las reacciones se realizaron usando 60 ml de una solución de etanol de 0.5 M del sustrato que contenía octano como un estándar interno en una autoclave Parr de 100 ml. Se usaron 60 mg del catalizador cargado al 5% y 120 mg del catalizador cargado al 2.5% (proporción molar de catalizador a sustrato de 1:1000). Las condiciones usadas fueron una temperatura de 50 °C y una presión de 3 bar de H<sub>2</sub> y agitación mecánica a 400rpm.

c. Hidrogenación de alquinos



Hidrogenación selectiva de 3-Hexin-1-ol

5 Se selecciona inicialmente una cantidad de catalizadores a base de paladio que fueron modificados con aminoácidos en un recipiente Baskerville 10 reactor multicelda. Esto mostró que una cantidad de los catalizadores modificados con aminoácido dio grandes cantidades del producto cis-alqueno deseado, en comparación con el catalizador Lindlar estándar, envenenado con plomo. En contraste, la muestra análoga de Pd/C al 5% (87 L) ocasionó casi la total reducción a 1-hexanol insaturado.

Tabla de distribución de producto, balance de masa, datos de selectividad y actividad de hidrogenación de 3-hexin-1-ol usando diferentes catalizadores modificados con aminoácido. Solución de EtOH de 0.5 M, 30°C, 3 bar de H<sub>2</sub>, 30 mins, proporción molar del catalizador/sustrato 1:1000, análisis de GC

| Modificador                                       | trans-3-Hexen-1-ol | cis-3-Hexen-1-ol | 1-Hexanol | 3-Hexin-1-ol | Balance de masa | Conversión | Selectividad |
|---------------------------------------------------|--------------------|------------------|-----------|--------------|-----------------|------------|--------------|
| Glicina (carga de 10% de Pd)                      | 2.02%              | 53.82%           | 0.87%     | 46.56%       | 104.07%         | 53.44%     | 93.59%       |
| Glicina (carga de 5% Pd)                          | 3.09%              | 83.85%           | 1.13%     | 13.58%       | 102.79%         | 86.42%     | 94.00%       |
| Glicina (carga de 1% Pd)                          | 21.39%             | 59.10%           | 10.86%    | 0.00%        | 99.57%          | 100.00%    | 59.36%       |
| Prolina                                           | 2.31%              | 63.78%           | 1.03%     | 34.88%       | 102.81%         | 65.12%     | 93.88%       |
| Alanina                                           | 6.68%              | 89.08%           | 2.60%     | 0.00%        | 101.26%         | 100.00%    | 87.98%       |
| Arginina                                          | 3.81%              | 92.61%           | 1.58%     | 3.00%        | 102.21%         | 97.00%     | 93.35%       |
| Serina                                            | 2.30%              | 63.59%           | 0.86%     | 33.33%       | 101.03%         | 66.67%     | 93.92%       |
| D-Fenilalanina                                    | 12.39%             | 75.62%           | 7.48%     | 0.00%        | 100.32%         | 100.00%    | 75.37%       |
| L-Fenilalanina                                    | 14.02%             | 72.95%           | 8.33%     | 0.00%        | 100.65%         | 100.00%    | 72.48%       |
| 5% Pd/C (87L) *                                   | 11.22%             | 1.80%            | 71.37%    | 0.00%        | 101.25%         | 100.00%    | 1.78%        |
| Pd Glicina / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 2.13%              | 74.12%           | 0.87%     | 25.94%       | 103.65%         | 74.06%     | 95.37%       |
| Pd Glicina/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NaOH   | 2.45%              | 76.69%           | 1.20%     | 20.63%       | 101.89%         | 79.37%     | 94.38%       |
| Blanco -sin catalizador*                          | 0.00%              | 0.14%            | 0.07%     | 97.71%       | 97.92%          | 2.29%      | 68.13%       |
| Pd Lys ppt                                        | 1.53%              | 40.59%           | 0.63%     | 61.73%       | 104.98%         | 38.27%     | 93.84%       |
| PdPb CaCO <sub>3</sub> (catalizador de Lindlar) * | 2.03%              | 89.15%           | 0.62%     | 15.57%       | 107.64%         | 84.43%     | 96.83%       |

NB Soporte es carbon Norit GSX y los catalizadores contienen 5% de metal en peso, a menos que se declare algo diferente.

\* Comparativo

## ES 2 618 610 T3

Una cantidad de muestras también se ensayaron en una autoclave sencilla Parr usando las mismas condiciones de reacción. Las curvas de absorción de hidrógeno para catalizador Lindlar ( $\text{PdPb}/\text{CaCO}_3$ ), Pd/C (Tipo 39) y Pd-Gly / T44 se proporcionan en la figura 22.



## REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de metal soportado en el que el catalizador comprende al menos un metal seleccionado del grupo VIII o IB de la tabla periódica, el catalizador se modifica por medio de al menos una amina y el catalizador comprende partículas facetadas, siempre que cuando el metal es Pt y el soporte es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la amina no es:
- 5 a) S-bencil-L-cisteína;
- b) N-bencil-S-bencil-L-cisteína;
- c) éster etílico de L-cisteína;
- d) éster etílico de S-bencil-L-cisteína;
- e) éster etílico de N-bencil-S-bencil-L-cisteína;
- 10 f) éster etílico de S-fenil-L-cisteína; o
- g) éster etílico de N-bencil-S-fenil-L-cisteína.
2. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el soporte se selecciona del grupo que consiste en carbón, alúmina, carbonato de calcio, titanía, sílice, zirconio, cerio y una combinación de los mismos.
3. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el cual el metal se selecciona del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, oro, plata, cobre, hierro, cobalto, níquel y una combinación de los mismos.
- 15 4. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la amina se selecciona del grupo que consiste en aminoácidos naturales, aminoácidos no naturales, péptidos, alquilaminas sustituidas o no sustituidas, alquildiaminas sustituidas o no sustituidas, alquilpoliaminas sustituidas o no sustituidas y combinaciones de las mismas.
- 20 5. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual la amina se selecciona del grupo que consiste en lisina, glicina, prolina, alanina, serina, fenilalanina, asparagina, ácido aspártico, valina, butilamina, ácido 6-aminocaproico, 1,6-diaminohexano, hexilamina y combinaciones de los mismos.
6. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el catalizador es:

| Metal(es)       | Soporte | Amina                 |
|-----------------|---------|-----------------------|
| Paladio         | Carbón  | Lisina                |
| Paladio         | Carbón  | Glicina               |
| Paladio         | Carbón  | Prolina               |
| Paladio         | Carbón  | Alanina               |
| Paladio         | Carbón  | Arginina              |
| Paladio         | Carbón  | Serina                |
| Paladio         | Carbón  | Fenil alanina         |
| Paladio         | Carbón  | Asparagina            |
| Paladio         | Carbón  | Ácido aspártico       |
| Paladio         | Carbón  | Valina                |
| Paladio         | Carbón  | Butilamina            |
| Paladio         | Carbón  | Ácido 6-aminocaproico |
| Paladio         | Carbón  | 1,6-diaminohexano     |
| Paladio         | Carbón  | Hexilamina            |
| Paladio         | Alúmina | Glicina               |
| Paladio         | Carbón  | Gly-Gly               |
| Paladio         | Carbón  | Gly-Gly-gly           |
| Platino         | Carbón  | Lisina                |
| Oro             | Carbón  | Lisina                |
| Oro-paladio     | Carbón  | Lisina                |
| Oro-platino     | Carbón  | Lisina                |
| Paladio-platino | Carbón  | Lisina                |

- 25 7. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el catalizador que comprende cristalitas.

8. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual el tamaño de las cristalitas es desde aproximadamente 1 nm a aproximadamente 50 nm.
9. Un procedimiento para la preparación de un catalizador de metal soportado, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el procedimiento comprende los pasos de:
- 5 a) mezclar un soporte, al menos una sal hidrosoluble de metal y al menos una amina en un solvente acuoso; y  
b) adicionar un agente reductor para formar el catalizador de metal soportado;
- y en el cual los pasos (a) y (b) se llevan a cabo como una reacción en un sólo recipiente.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual la al menos una sal hidrosoluble de metal se selecciona del grupo que consiste en:
- 10 (i)  $M_2PtX_2$  en la cual M es H, Li, Na, K o  $NH_3$  y X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN;  
(ii)  $M_2PtX_6$  en la cual M es H, Li, Na, K o  $NH_3$  y X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN;  
(iii)  $PtX_2$  en la cual X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN;  
(iv)  $PtX_4$  en la cual X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN;  
(v)  $Pt(NH_3)_{4-y}X_y$  en la cual X es Cl, Br, I o  $NO_3$  e y es 0, 1, 2, 3 o 4;
- 15 (vi)  $M_2PdX_4$  en la cual M es H, Li, Na, K o  $NH_3$  y X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH, CN o  $HCO_3$ ;  
(vii)  $M_2PdX_6$  en la cual M es H, Li, Na, K o  $NH_3$  y X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN;  
(viii)  $PdX_2$  en la cual X es Cl, Br, I,  $NO_3$ , OH o CN;  
(ix)  $MAuX_4$  en la cual M es H, Li, Na o K y X es Cl, Br o I;  
(x)  $AuX_3$  en la cual X es OAc, Cl, Br, I o OH;
- 20 (xi)  $AuX$  en la cual X es Cl, Br, I o CN;  
(xii)  $RhX_3$  en la cual X es Cl, Br, I o  $NO_3$ ;  
(xiii)  $RuX_3$  en la cual X es Cl, Br o I;  
(xiv)  $NiX_2$  en la cual X es F, Cl, Br, I, OH, OAc o  $NO_3$ ; y  
(xv) Pd(oxalato), Ni(oxalato), Ni(oxalato). $2H_2O$ ,  $[Rh(OAc)_2]_2$ ,  $NiCO_3$ , Ni (citrato). $xH_2O$ .
- 25 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o reivindicación 10, en la cual el agente reductor es (i) una combinación de una base y formaldehído, (ii) un formiato, (iii) un borohidruro, (iv) un hipofosfito, (v) hidrazina, o (vi) hidrógeno.
12. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la cual el paso (a) y el paso (b) se llevan a cabo a una o más temperaturas entre aproximadamente  $15^\circ C$  y  $100^\circ C$ .
- 30 13. Un procedimiento para la preparación de una amina opcionalmente sustituida, el cual comprende el paso de hidrogenar una bencilamina opcionalmente sustituida en presencia de hidrógeno y de un catalizador de metal soportado, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
14. Un procedimiento para la preparación de una arilamina opcionalmente sustituida, el cual comprende el paso de hidrogenar un compuesto arilo opcionalmente sustituido, que comprende uno o más grupos nitro, en presencia de hidrógeno y de un catalizador de metal soportado, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 35 15. Un procedimiento para la preparación de un alqueno opcionalmente sustituido, el cual comprende el paso de hidrogenar un alquino opcionalmente sustituido en presencia de hidrógeno y de un catalizador de metal soportado tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

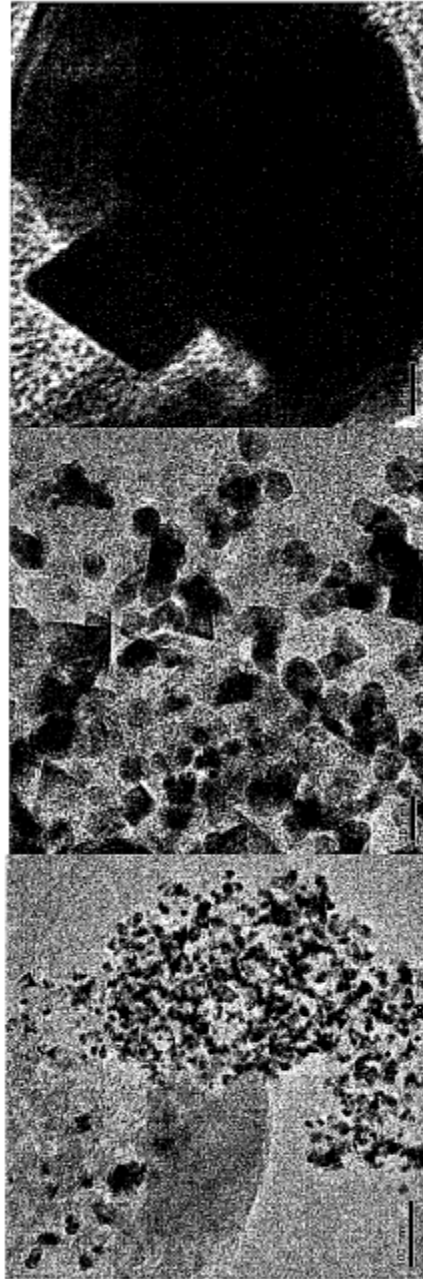


FIGURA 1

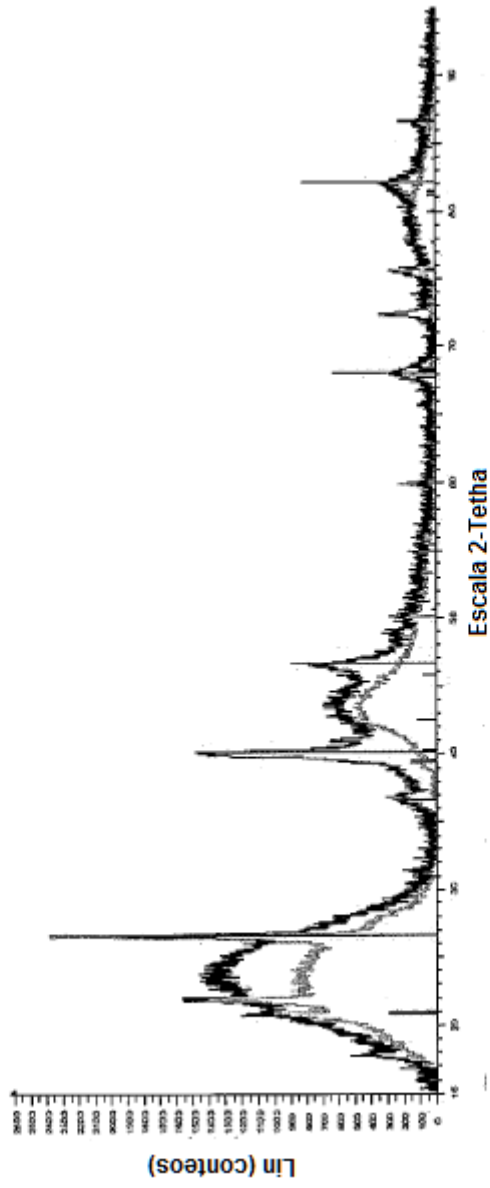


FIGURA 2

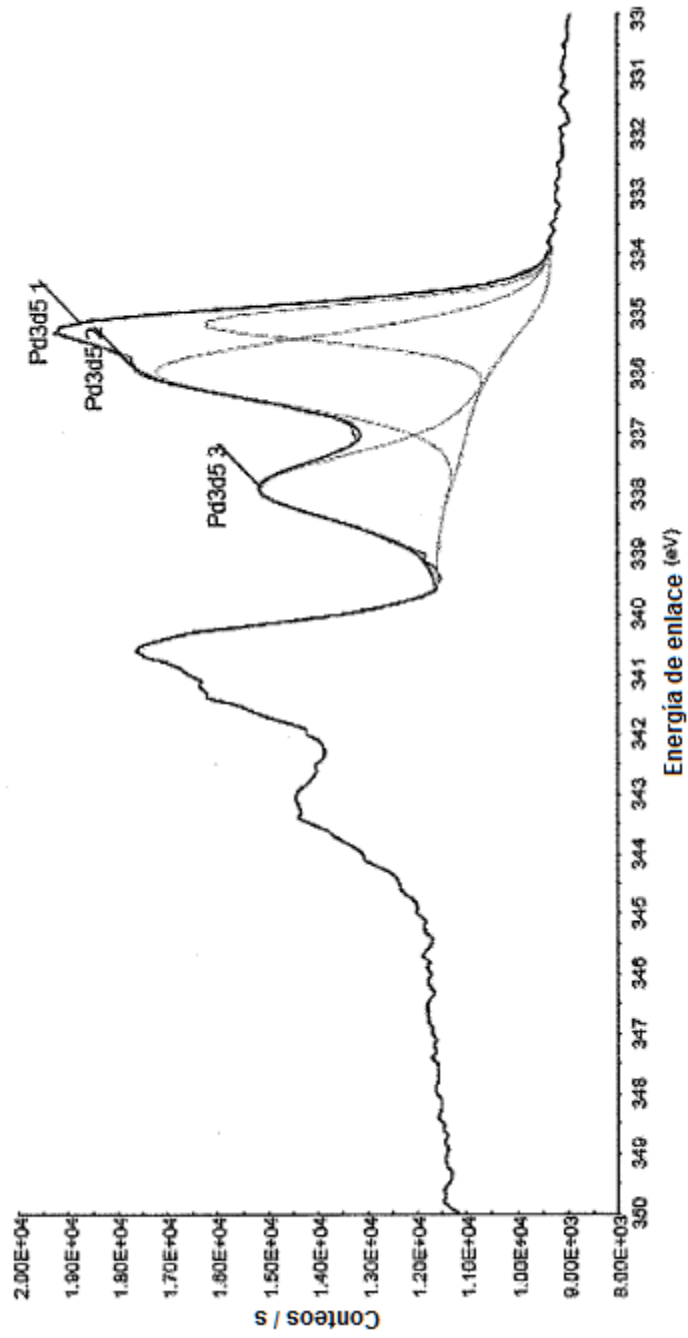


FIGURA 3

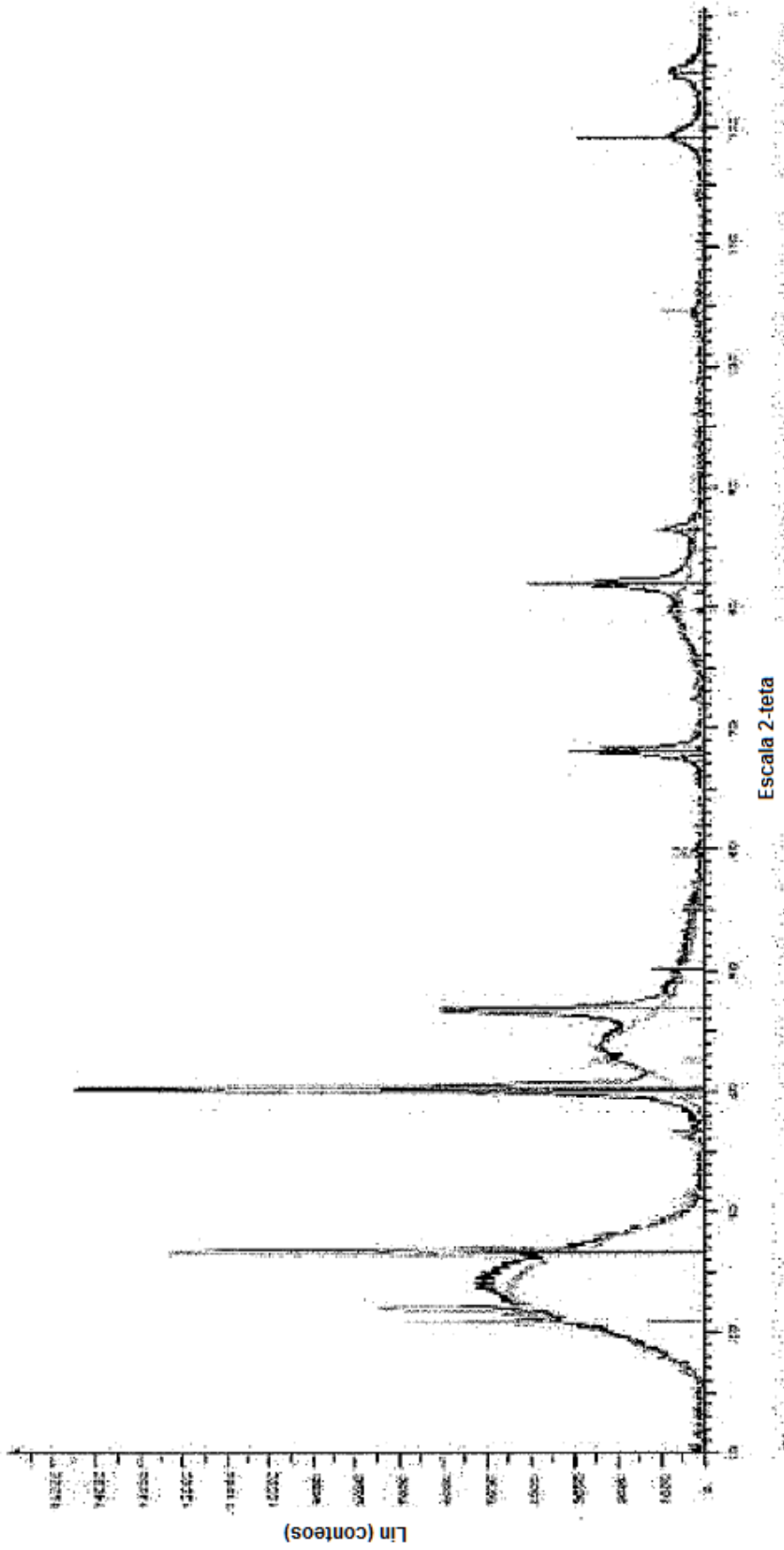


FIGURA 4

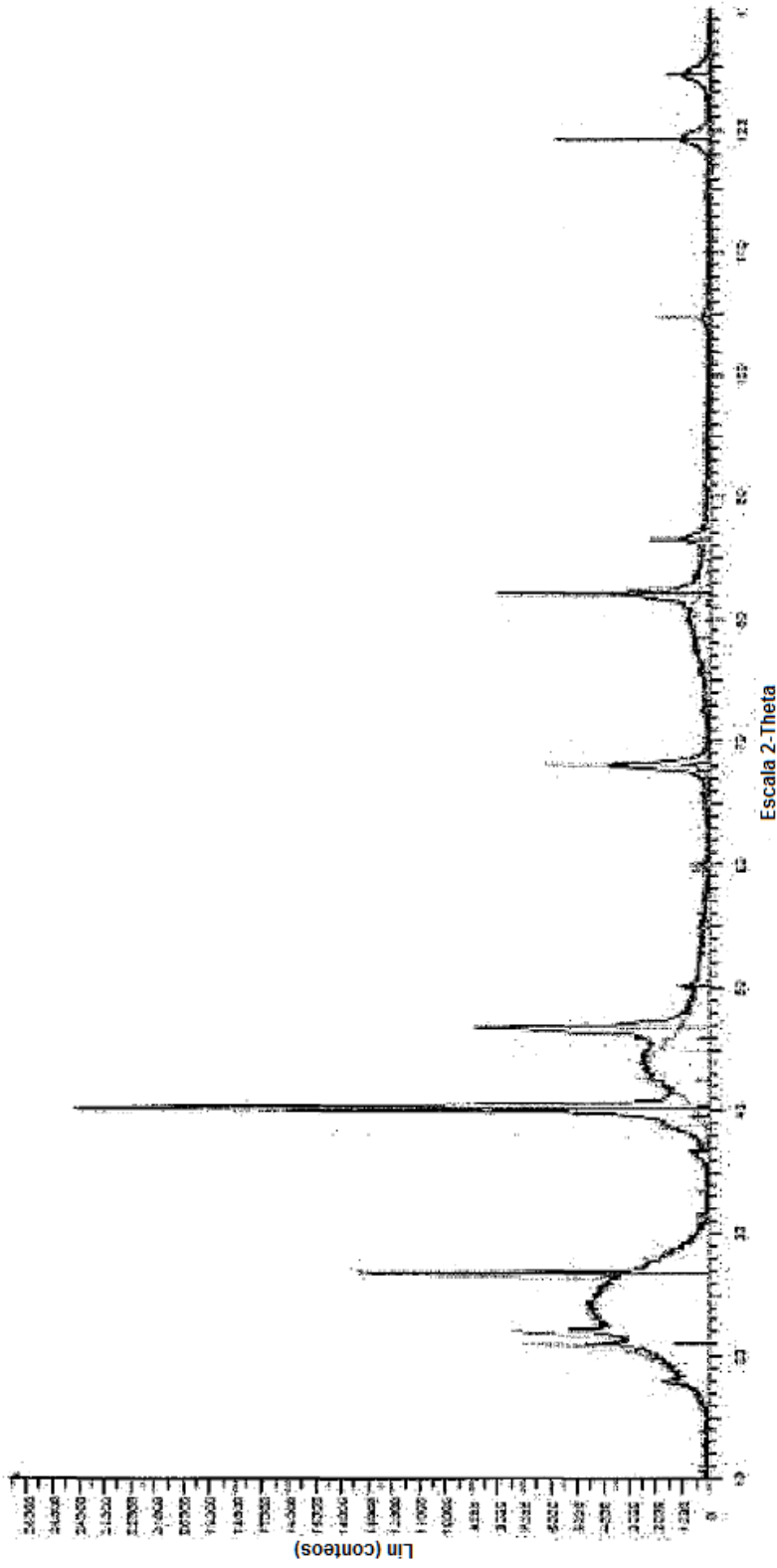


FIGURA 5

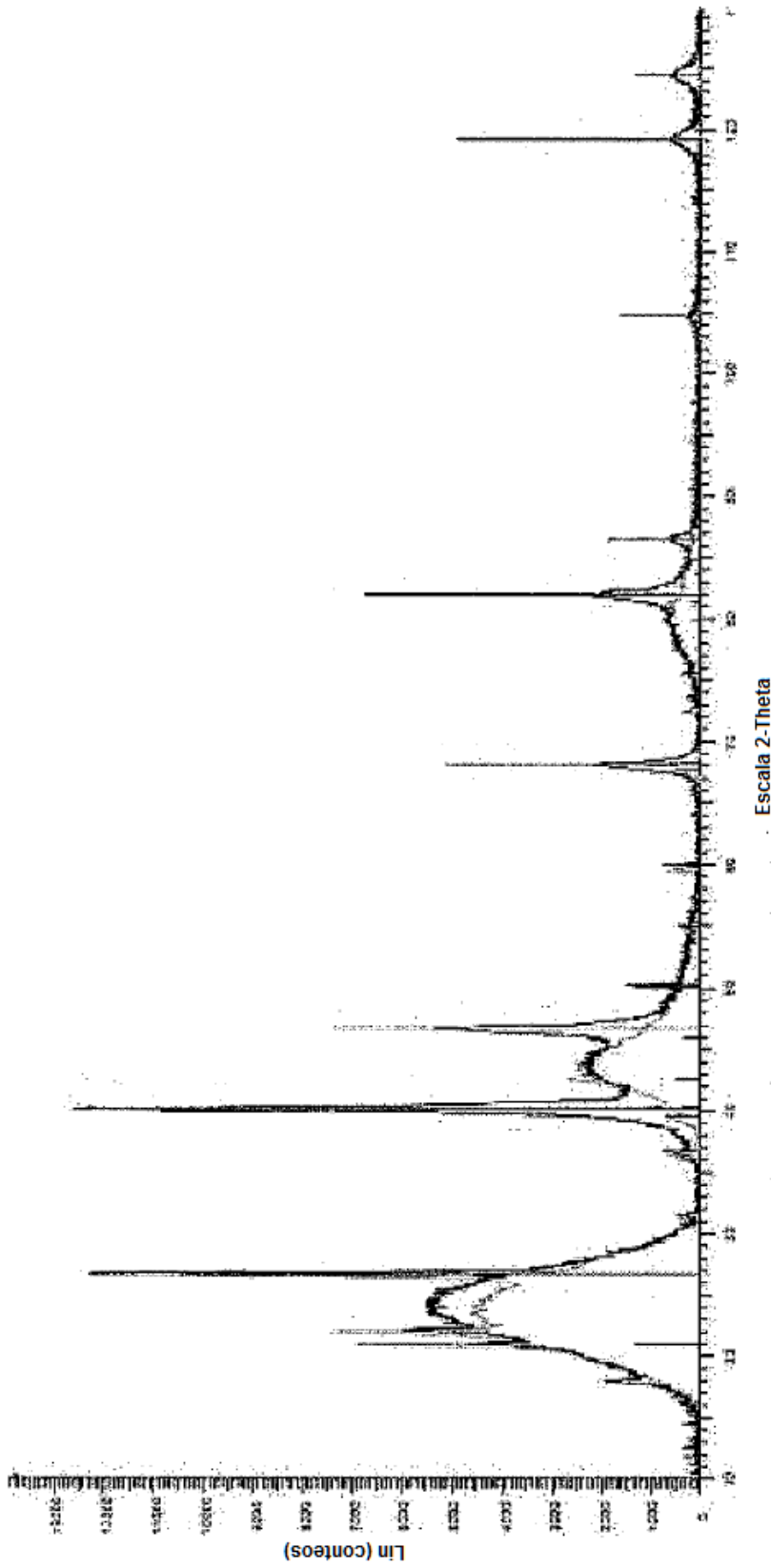


FIGURA 6



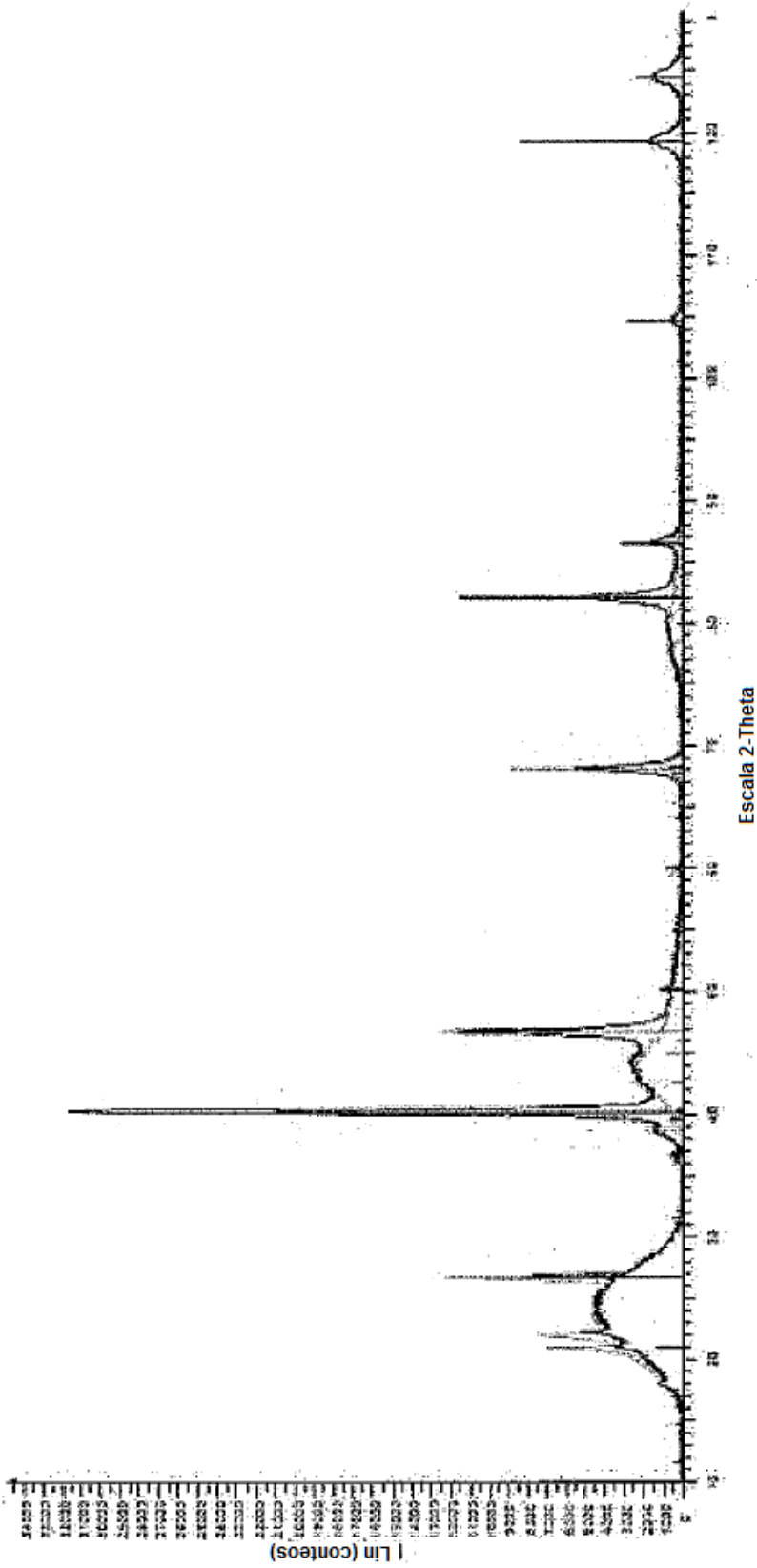


FIGURA 7

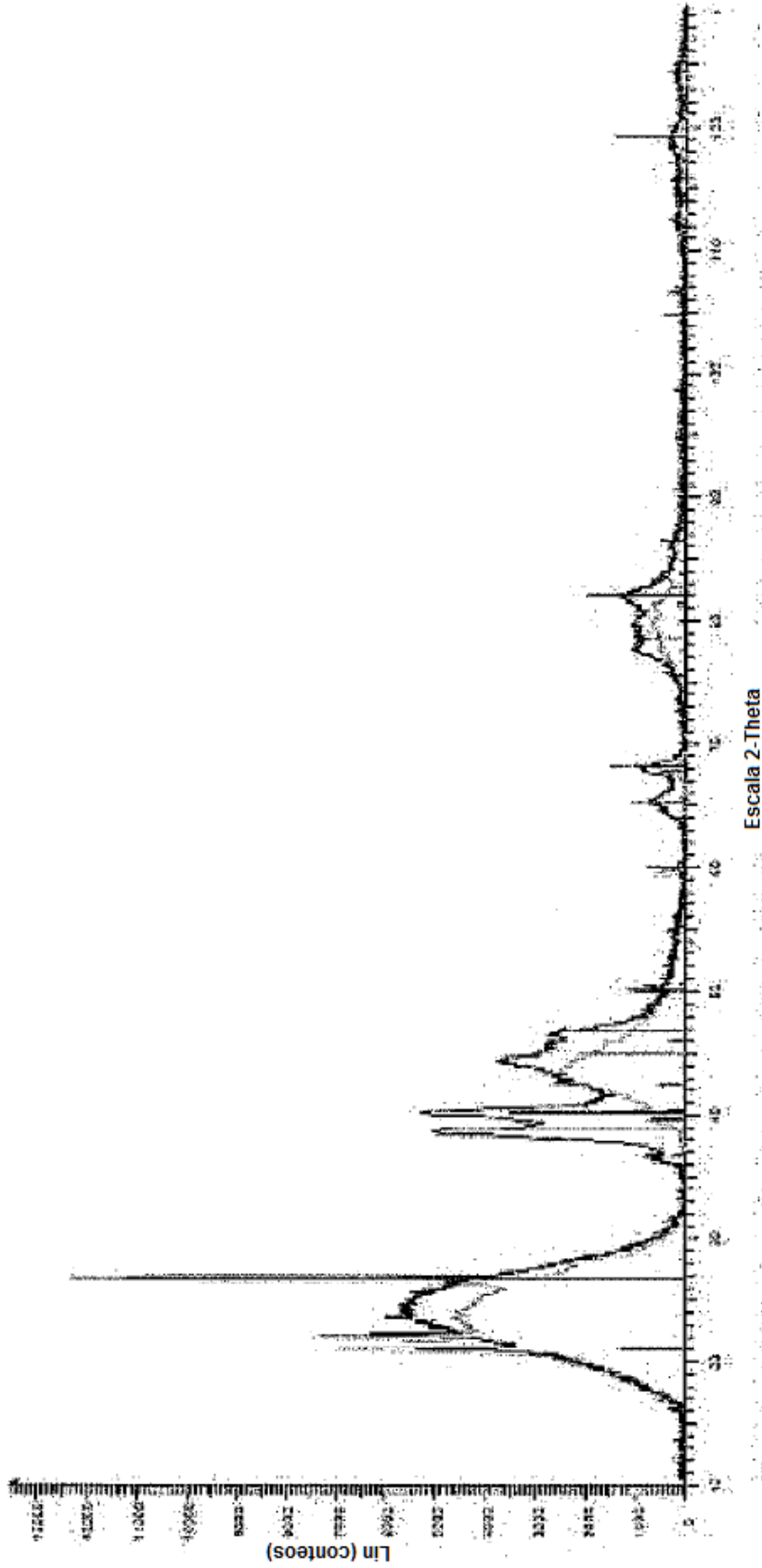


FIGURA 8

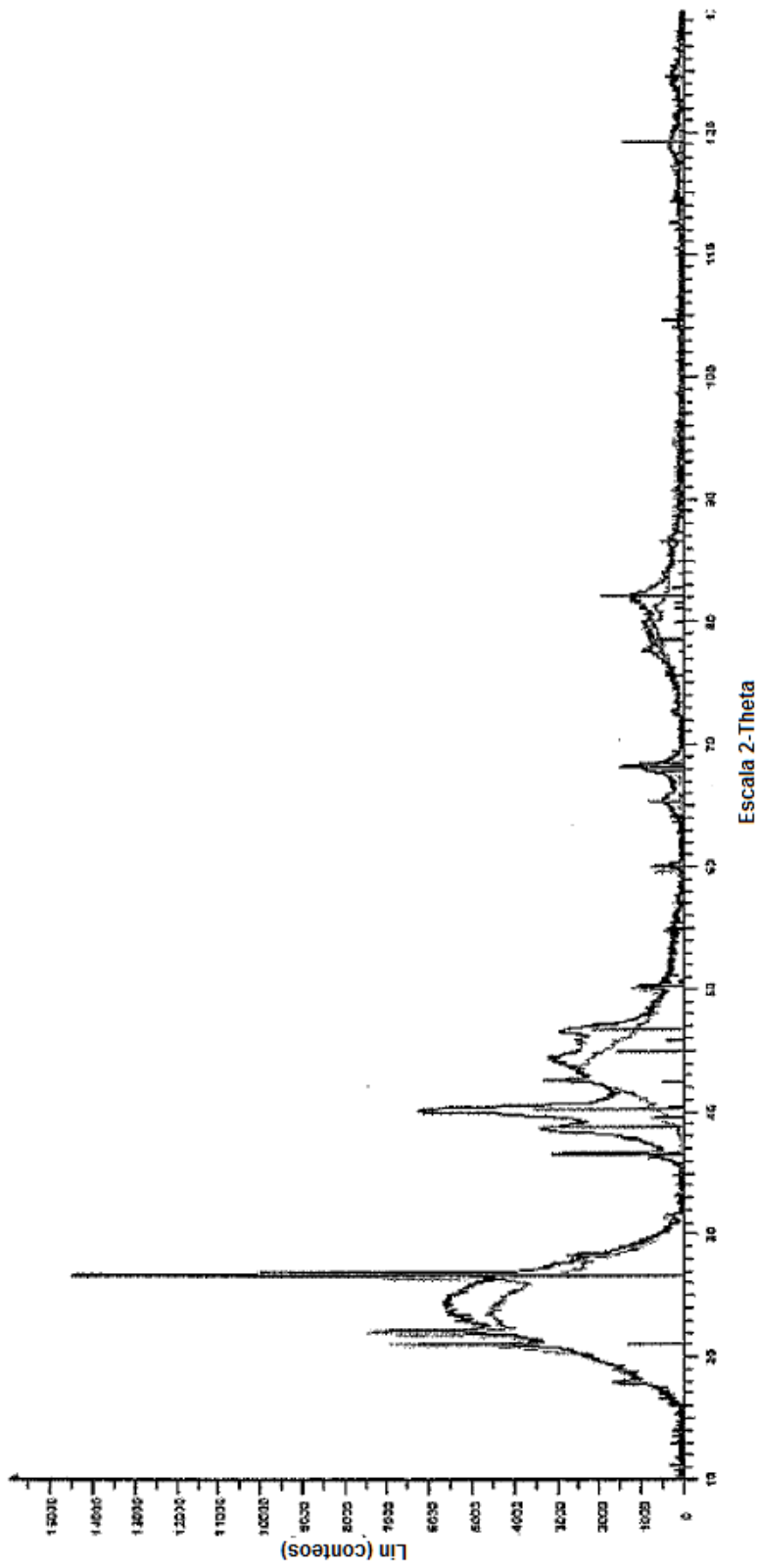


FIGURA 9

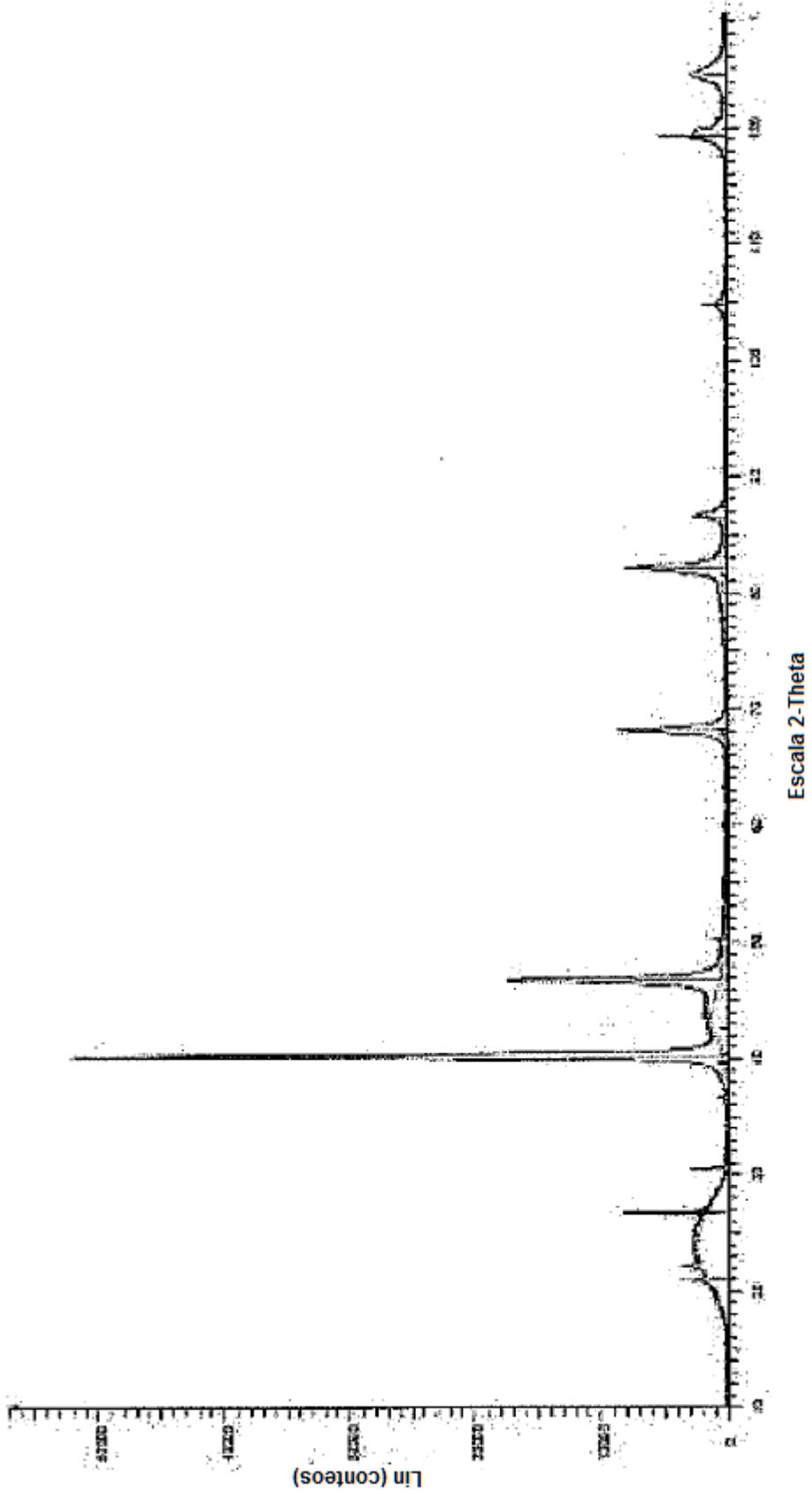


FIGURA 10

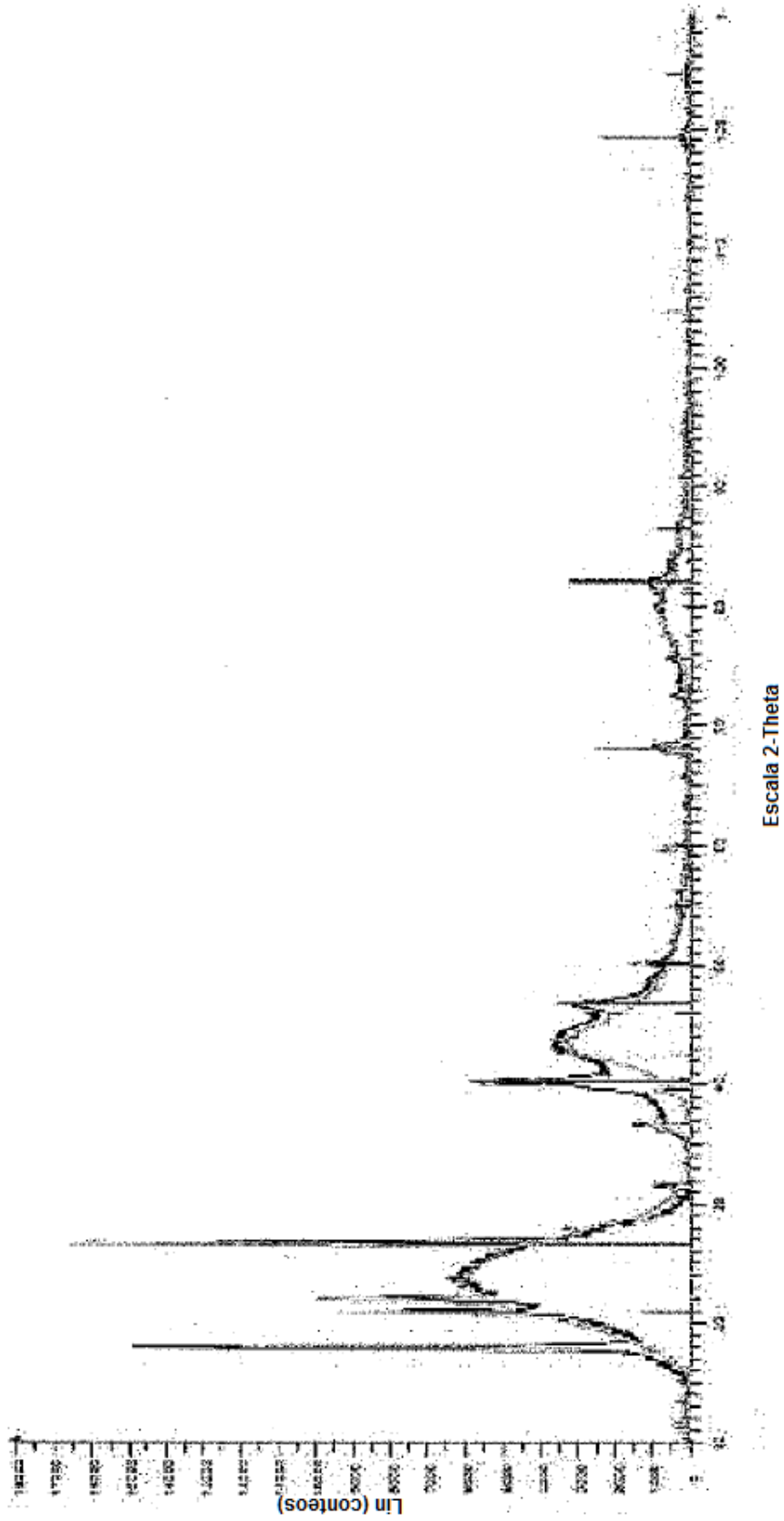


FIGURA 11

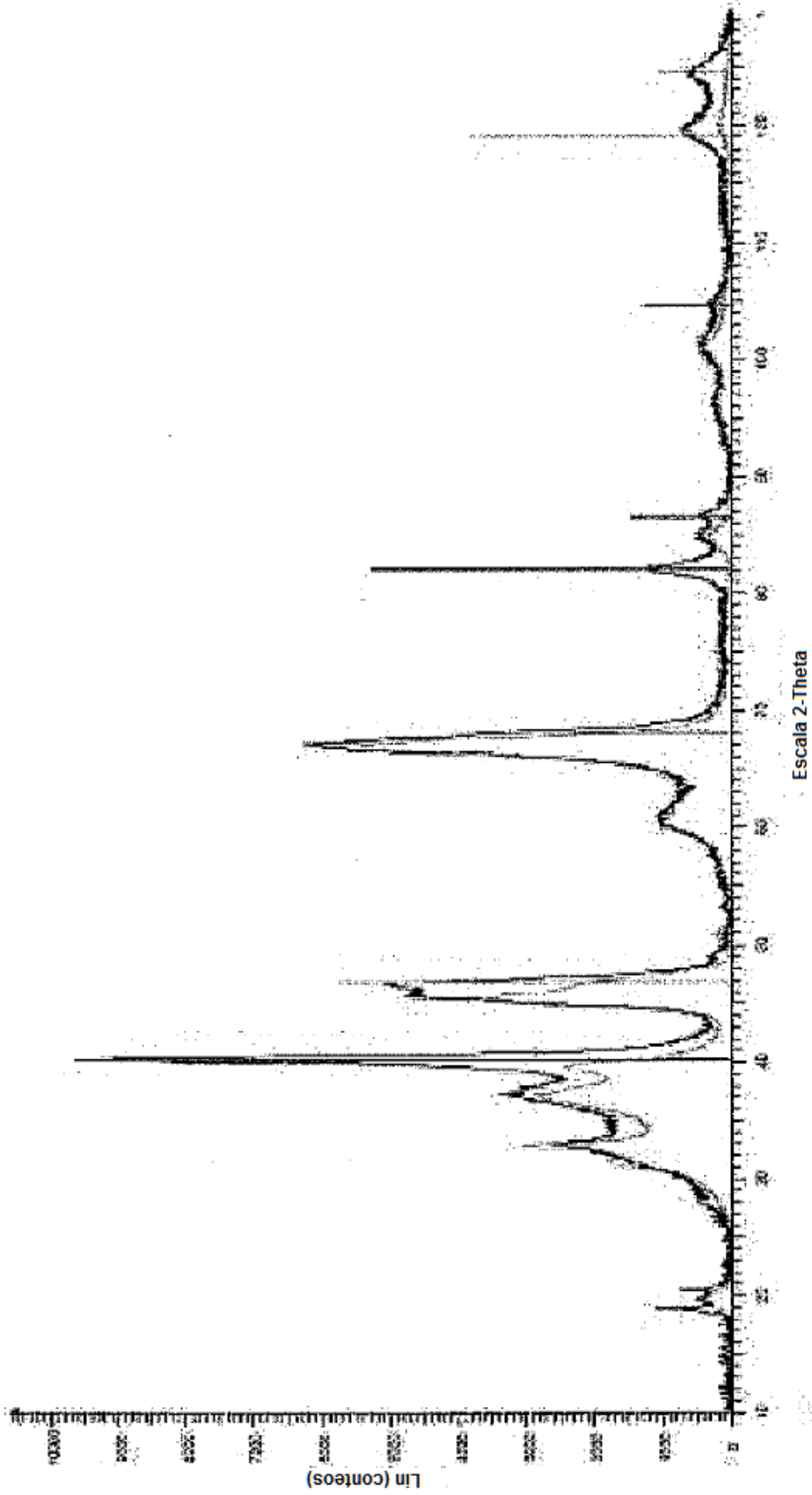
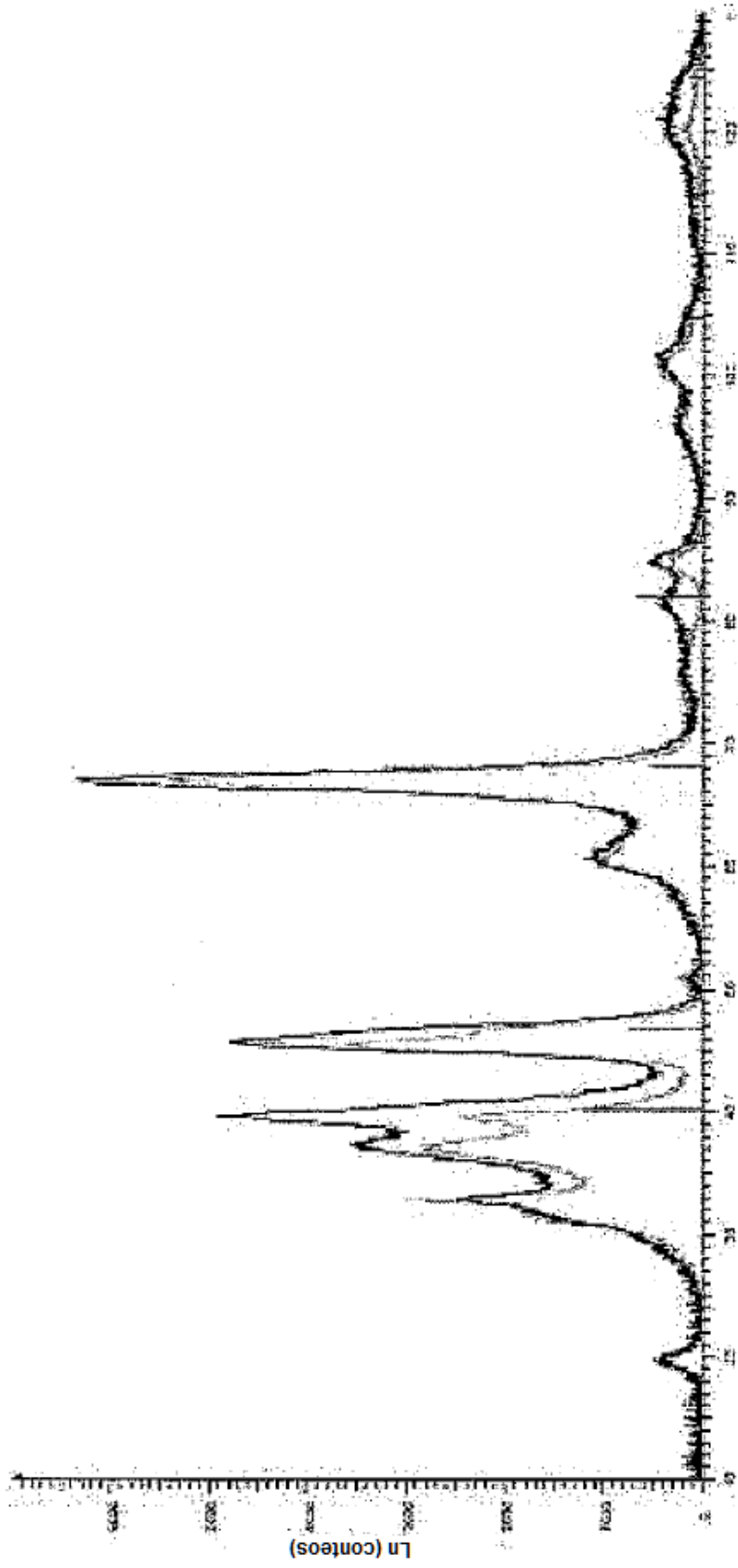


FIGURA 12



Escala 2-Theta

FIGURA 13

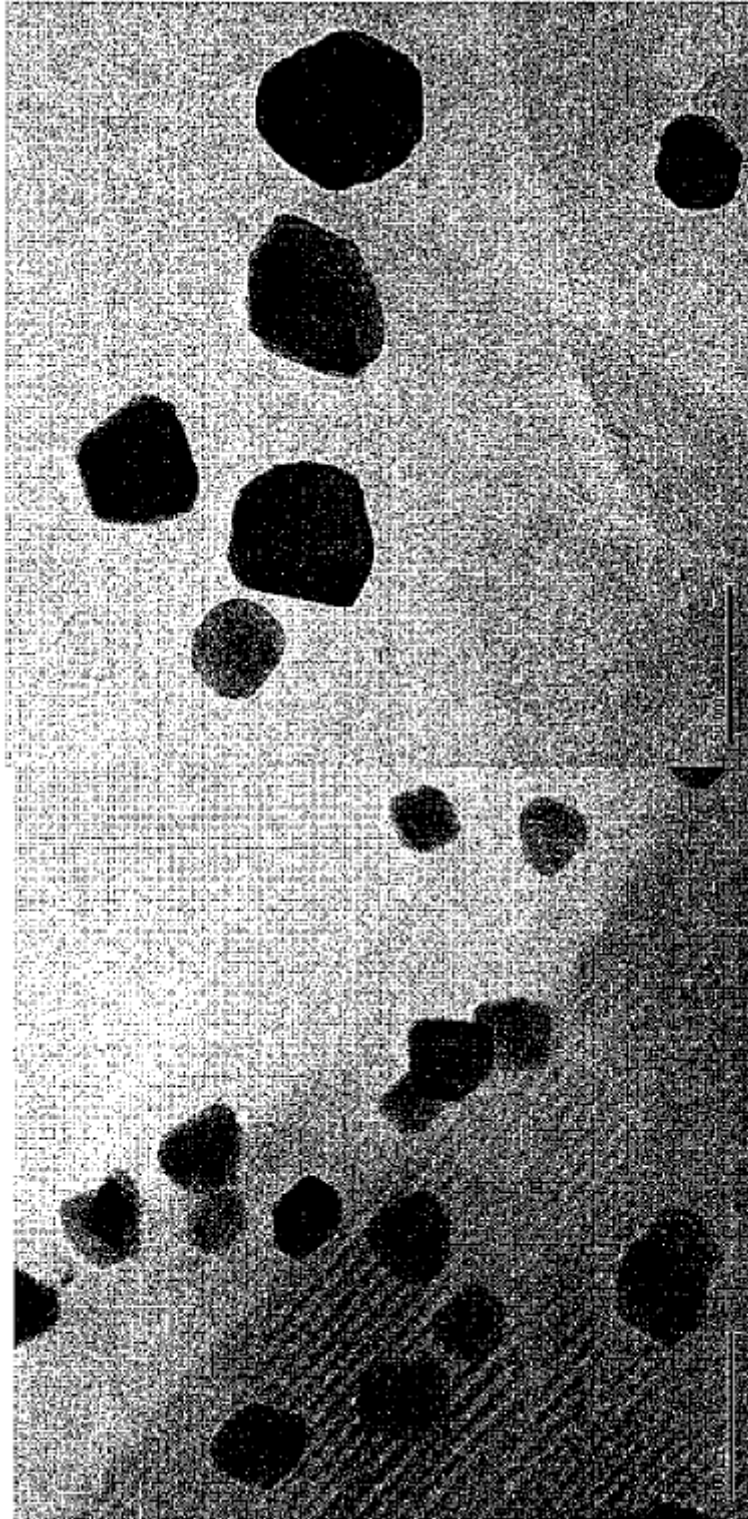


FIGURA 14



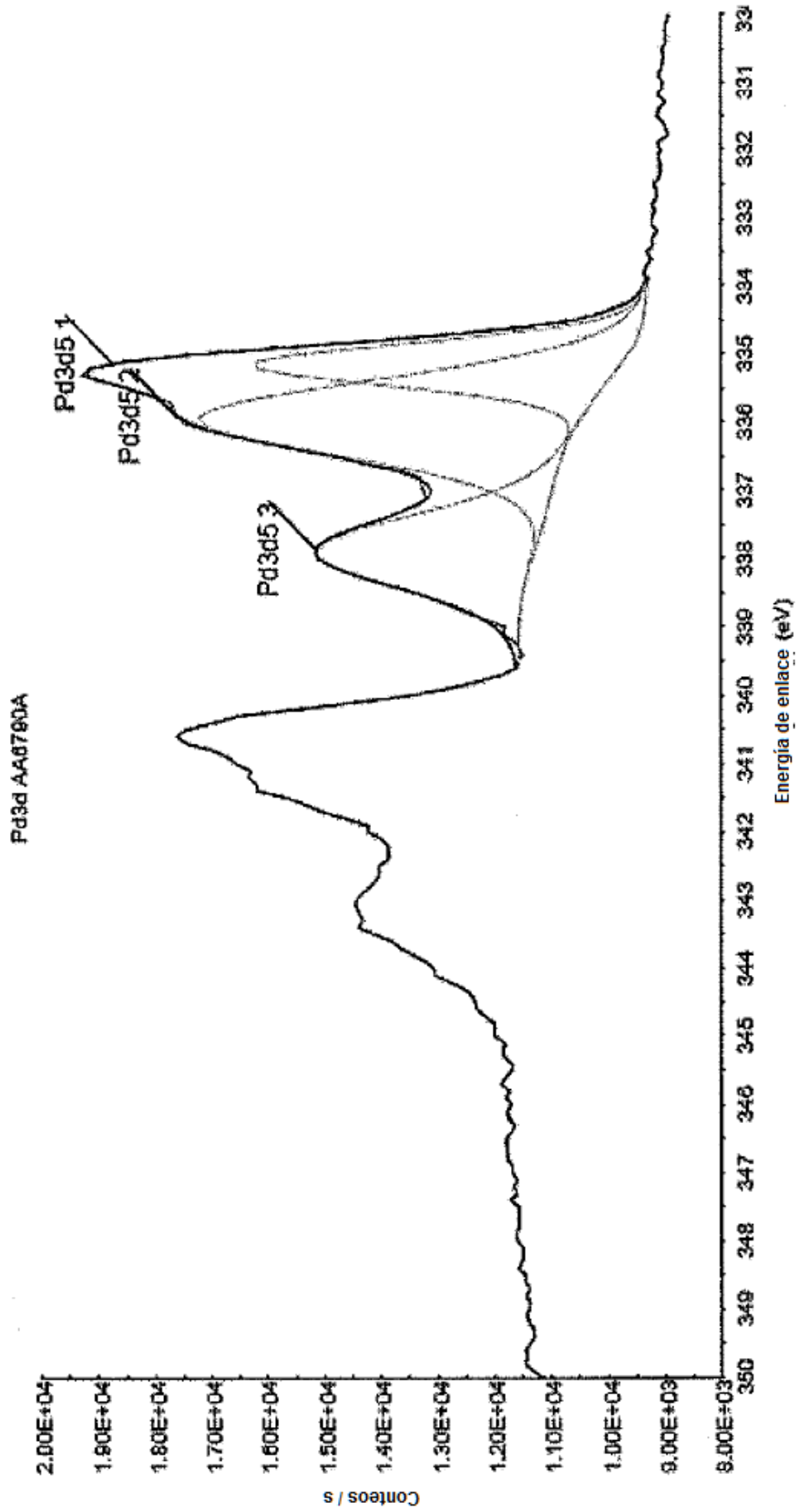


FIGURA 15

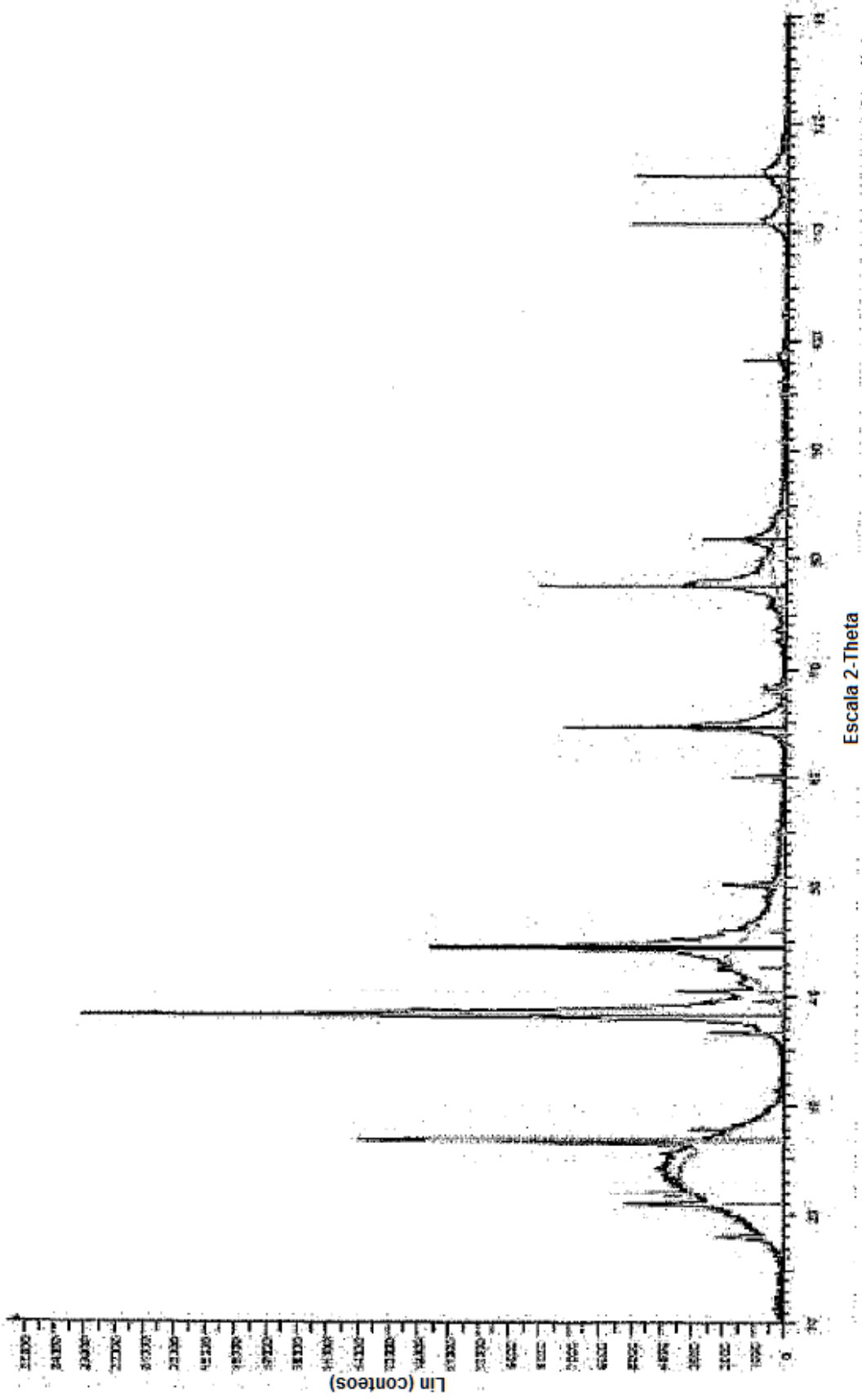


FIGURA 16

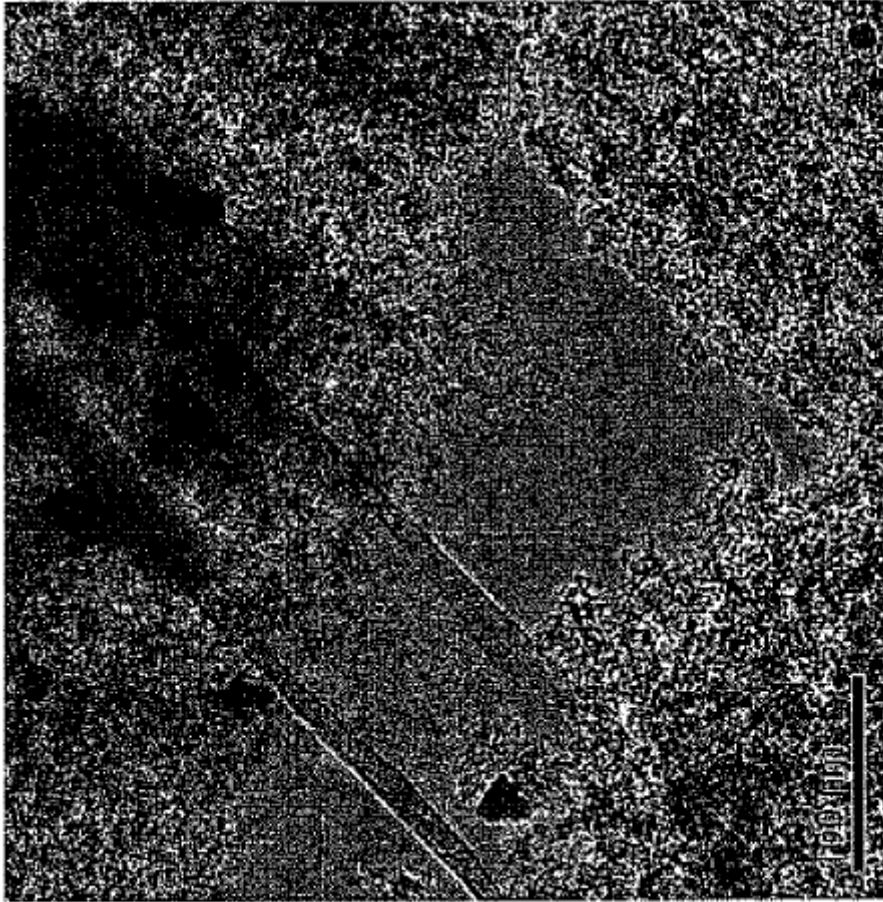
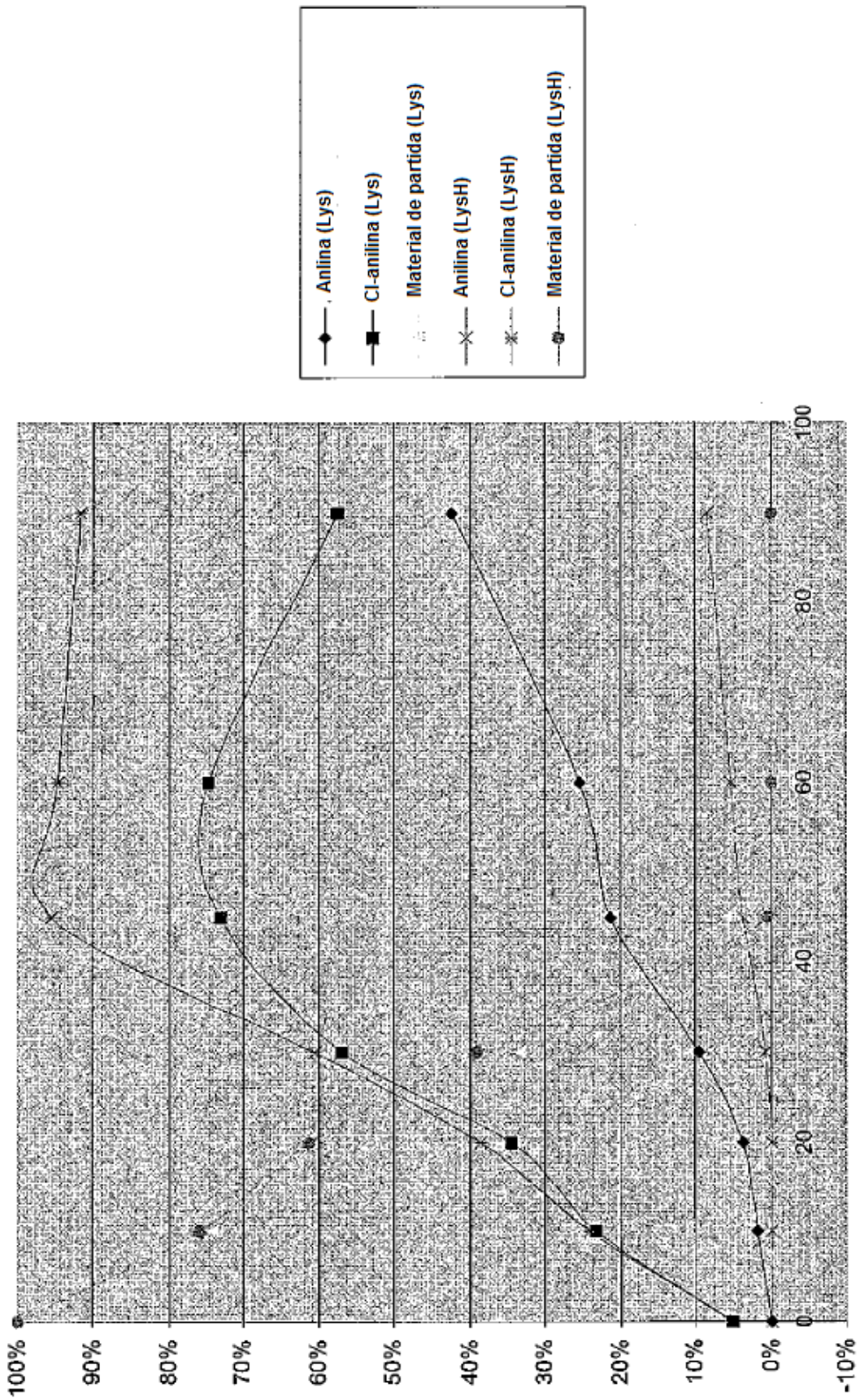


FIGURA 17



tiempo (minutos)

FIGURA 18

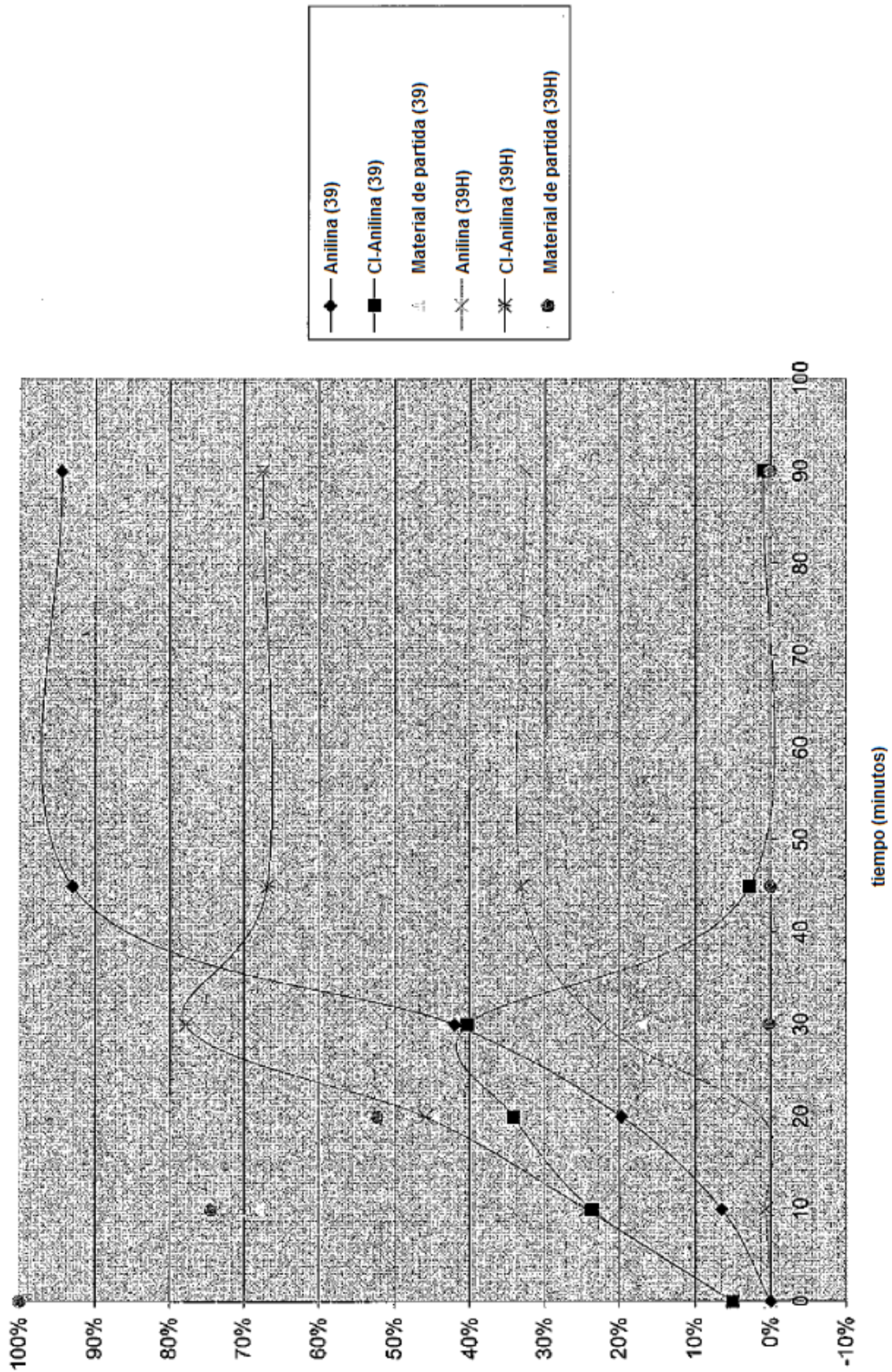
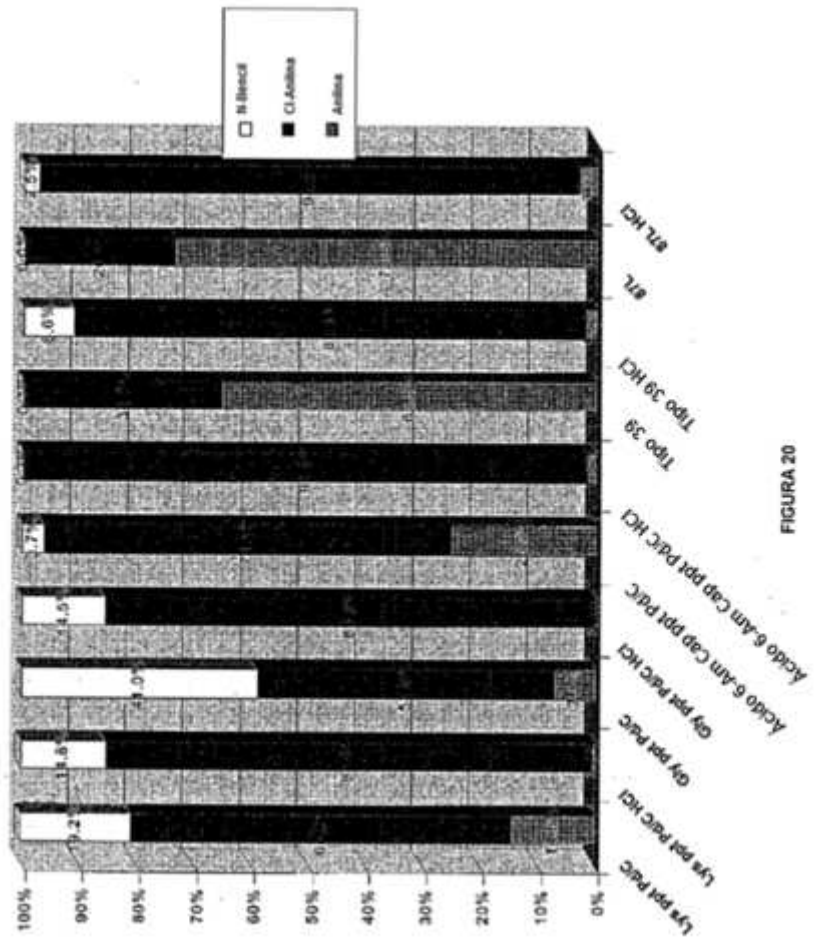


FIGURA 19



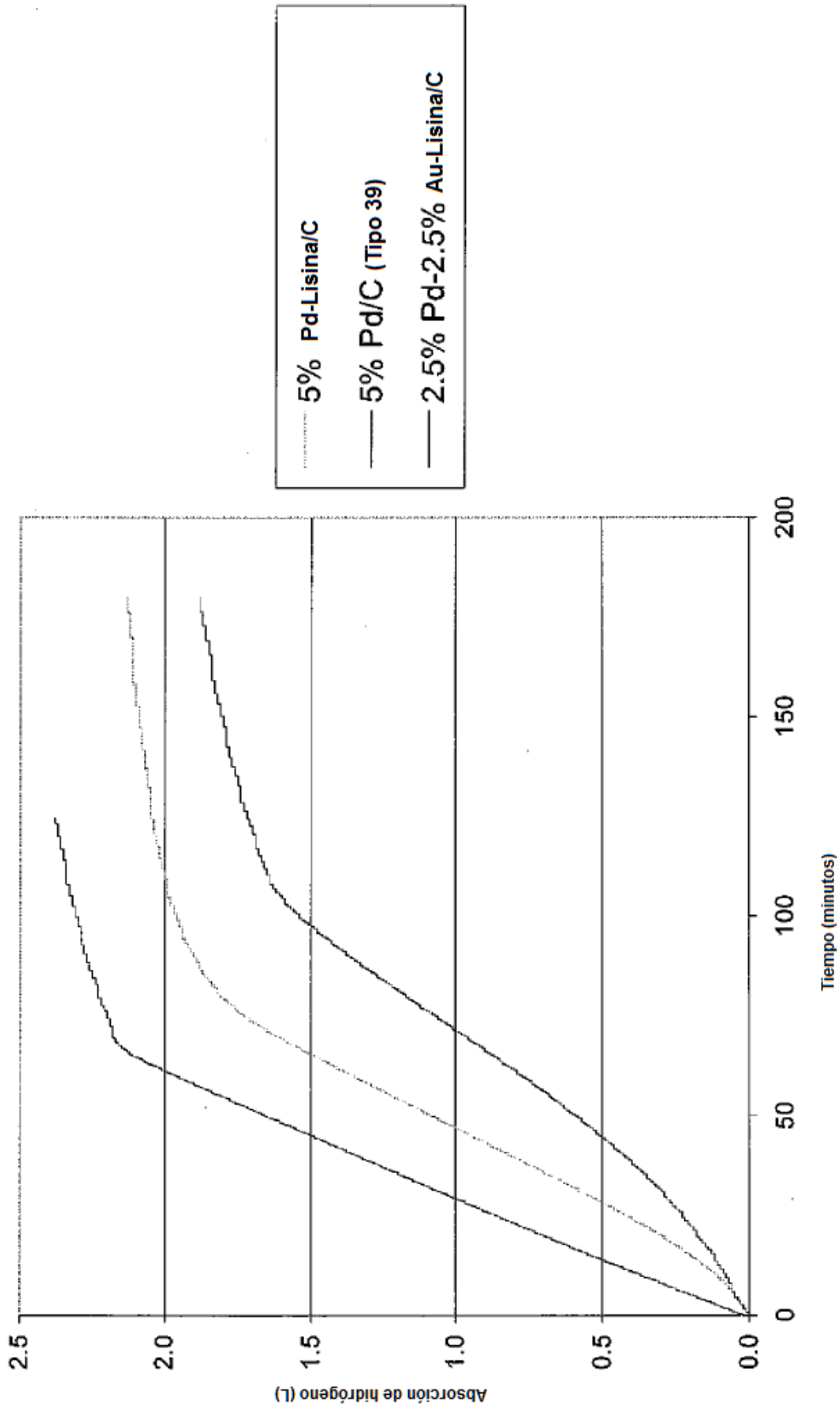


FIGURA 21

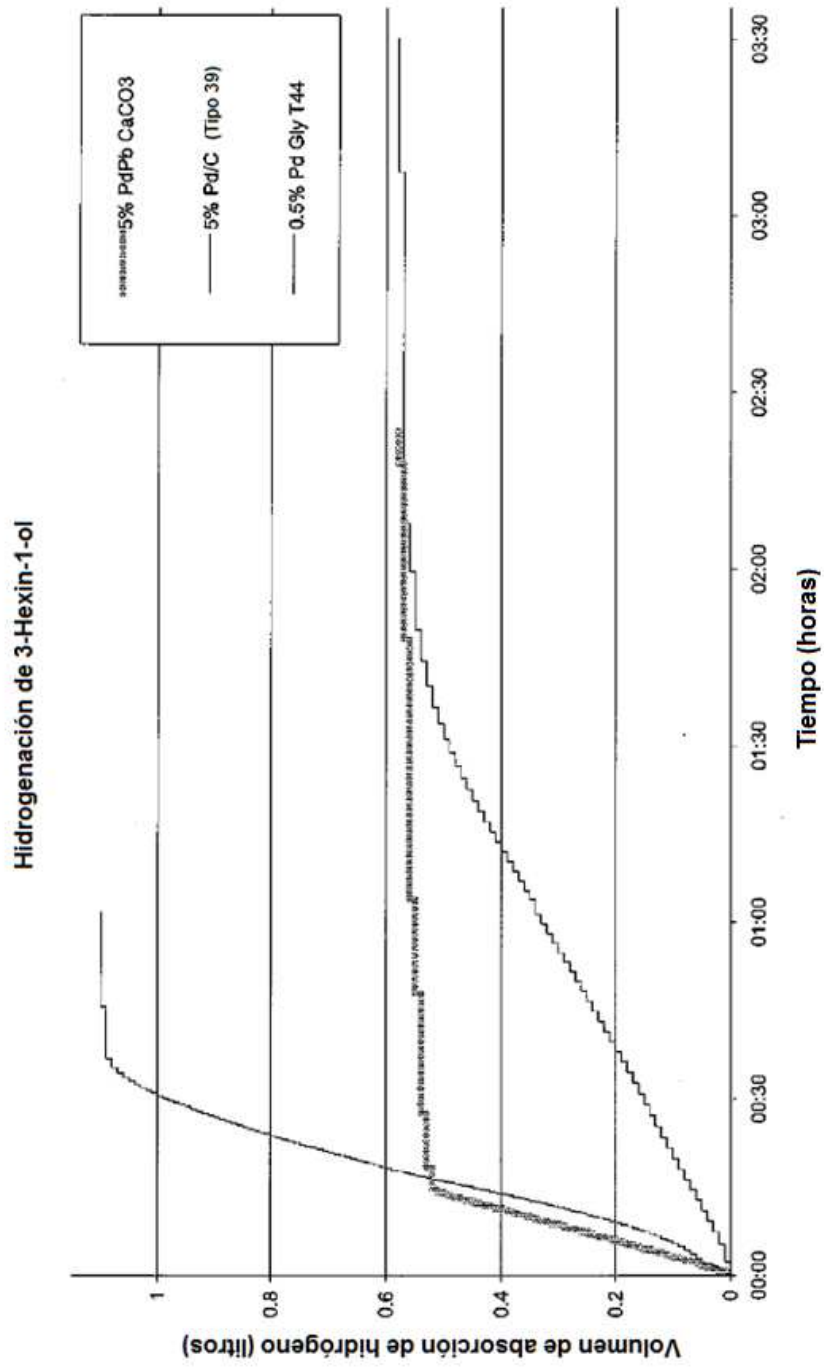


FIGURA 22