

Nanopartícules metàl·liques solubles: veraders catalitzadors?

Montserrat Gómez

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona; Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Universitat Paul Sabatier, a/e: montserrat.gomez@qi.ub.es

Aquest article tracta de l'ús de nanopartícules metàl·liques solubles en catàlisi. En particular, es fa especial èmfasi en l'estudi de la natura del catalitzador en les reaccions orgàniques que tenen lloc en medi homogeni.

Per tal de comprendre el comportament catalític quan s'empren nanopartícules metàl·liques, és necessari conèixer la química de coordinació que té lloc a la superfície metàl·lica. D'entre tots els agents estabilitzants usats en la síntesi de nanoclústers, els lligands ofereixen una bona aproximació per estudiar aquests aspectes estructurals, principalment els que són quirals, tal com mostra l'efecte que provoquen diferents lligands en la forma i grandària de nanopartícules de pal·ladi i platí. A més, l'aplicació de nanopartícules estabilitzades per lligands òpticament purs en processos enantioselectius pot representar una eina molt útil per reconèixer les interaccions dels compostos orgànics (substrats i lligands) amb la superfície metàl·lica. En la darrera part de l'article, es descriu un cas de reacció asimètrica catalitzada per nanopartícules metàl·liques estabilitzades amb un lligand quiral de tipus difosfit, amb el qual es posa en evidència l'efecte d'un catalitzador de tipus nanoclúster, completament diferent a l'efecte del sistema catalític molecular anàleg.

This paper deals with the use of soluble metallic nanoparticles in catalysis. In particular, the nature of catalysis in organic reactions in a homogenous medium is emphasized.

In order to understand catalytic behaviour when metallic nanoparticles are used, knowledge of the coordination chemistry at the metal surface is essential. Among the stabilizers used in the synthesis of nanoclusters, ligands offer an efficient approach to the study of these structural aspects, mainly chiral ligands. Recent examples of the influence of the ligands on the size and shape of palladium and platinum nanoparticles are illustrated. In turn, the application of nanoparticles stabilized by optically pure ligands in enantioselective processes can also help us to identify the interaction of organic compounds (substrates and ligands) with the metal surface. In the last part of the article, a case for asymmetric reaction catalyzed by palladium nanoparticles containing a chiral diphosphite shows the real effect of the nanocluster catalyst, undoubtedly different to the related molecular catalytic system.

Introducció

El prefix *nano* (del grec *nánnos*, 'nan') és un terme d'actualitat, en particular en l'àmbit tecnocientífic. I és que la dimensió nanomètrica —*nano* = mil milionèsima (10^{-9}) part— cobreix àrees d'interès molt diverses, i dona lloc a la nanotecnologia,¹ la qual fa referència a l'estudi de tot aquell objecte de grandària compresa entre 1 i 100 nm, i que inclou, entre d'altres, els processadors dels ordinadors, els virus i els enzims. En el camp dels catalitzadors (espècie química que modifica la velocitat d'una reacció química) sintètics no naturals, l'atractiu per estudiar l'efecte de la seva grandària en la cinètica dels processos químics ha arribat tant des d'una aproximació heterogènia com també homogènia.² Els nanocatalitzadors, des d'un punt de vista molecular, són considerats com nanoclústers, per tant, agrupaments d'àtoms metàl·lics que, generalment, conserven la memòria estructural del metall massiu del qual provenen (la natura de l'enllaç entre els àtoms metàl·lics és la mateixa que en el metall massiu per a nanopartícules de

grandària superior als 3 nm), i que estan constituïts entre vint i deu mil àtoms metàl·lics.³

Sovint s'empra el terme *col·loide* com a sinònim de 'nanopartícula metàl·lica o nanoclúster'. La primera definició de *col·loide* va ser publicada per T. Graham a mitjan segle XIX: «estat de la matèria no cristal·lí i que presenta molt baixa sedimentació»;⁴ així mateix l'autor postula que les partícules col·loïdals són prou grosses (més d'1 nm) però no tant (menys de 1 μm) per poder sedimentar espontàniament en el medi. En general els col·loïdes presenten una baixa reproductibilitat en la seva síntesi: després dels primers col·loïdes metàl·lics descrits per M. Faraday l'any 1857,⁵ no va ser fins a un segle més tard que J. Turkevitch va establir uns protocols reproduïbles per a la preparació de col·loïdes d'or.⁶ Recentment, R. G. Finke ha establert una diferència clara entre *nanoclúster* i el tradicional *col·loide*, proposant una sèrie de criteris que els fan ben distingibles. Les síntesis dels nanoclústers són reproduïbles, tant en composició química com en grandària, se'n coneix la solubilitat i poden ser aïllats i redissolts posteriorment.⁷

En aquest article, es presenta la discussió sobre la natura del catalitzador en processos orgànics, emprant nanoclústers com a precursors catalítics. En primer lloc, es mostren breument els procediments més usats d'obtenció de nanopartícules metàl·liques.

Cinc cèntims de síntesi...

Les nanopartícules poden ser preparades per dues vies diferents, seguint una metodologia física, basada en la subdivisió mecànica d'agregats metàl·lics, o bé per una metodologia química, fonamentada en la nucleació d'àtoms metàl·lics i el creixement posterior. Des d'un punt de vista de les seves aplicacions en catàlisi, la segona estratègia és més adient, ja que dona lloc, en general, a partícules amb distribució de grandàries més estreta. Per tant, aquí només es tractaran les metodologies químiques.

Amb el mot *nanopartícula* va associat aquest altre, *estabilitzant*. Això significa, doncs, que els nanoclústers purs, com a simples agregats d'àtoms metàl·lics empaquetats de manera compacta, no són termodinàmicament estables. Cal afegir-hi un estabilitzant per tal d'aturar-ne el creixement, ja que en cas contrari s'obté el metall massiu (figura 1). Segons el tipus d'estabilitzant, es parla de *estabilització electroestàtica* (compostos iònics que faciliten la formació d'una doble capa d'ions al voltant dels nanoclústers, la qual cosa provoca repulsions electroestàtiques entre agregats, per exemple, les sals amòniques substituïdes o els reductors químics mateix, com el citrat o tetrahidroborat de sodi), *estèrica* (polímers, dendrímers, solvents o lligands, que allunyen els nanoclústers entre si, bé per

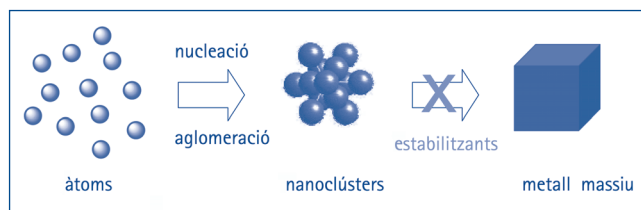


FIGURA 1. Formació de nanoclústers per agregació d'àtoms metàl·lics, a partir d'àtoms metàl·lics i en presència d'agents estabilitzants (polímers, dendrímers, lligands, sals o solvents).

interacció forta bàsicament covalent amb els àtoms superficials bé únicament per interacció feble de tipus van der Waals) o *electroestèrica*, contribució de les dues precedents (figura 2).

Els mètodes químics poden ser a la vegada classificats segons el tipus de reacció (reducció química o electroquímica; processos de descomposició tèrmica, sonoquímica o fotoquímica, per via radicalària) o del precursor metàl·lic emprat, a partir de sals comercials dels metalls (en general, halurs, acetats o carbonats) o a partir de compostos moleculars prèviament sintetitzats, com compostos organometàl·lics (esquema 1).⁸ Cal dir que, en general, es tracta d'elements de transició i, particularment, de metalls amb caràcter noble, de la segona i tercera sèrie de transició (Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au); però nanopartícules de metalls menys electronegatius, com el cobalt i el ferro, i de metalls del bloc *p*, com l'estany, també són conegudes.⁹

La metodologia escollida depèn del tipus de partícules que es desitgin obtenir segons les seves aplicacions posteriors. Per a usar-les en catàlisi, s'han d'establir mètodes sintètics

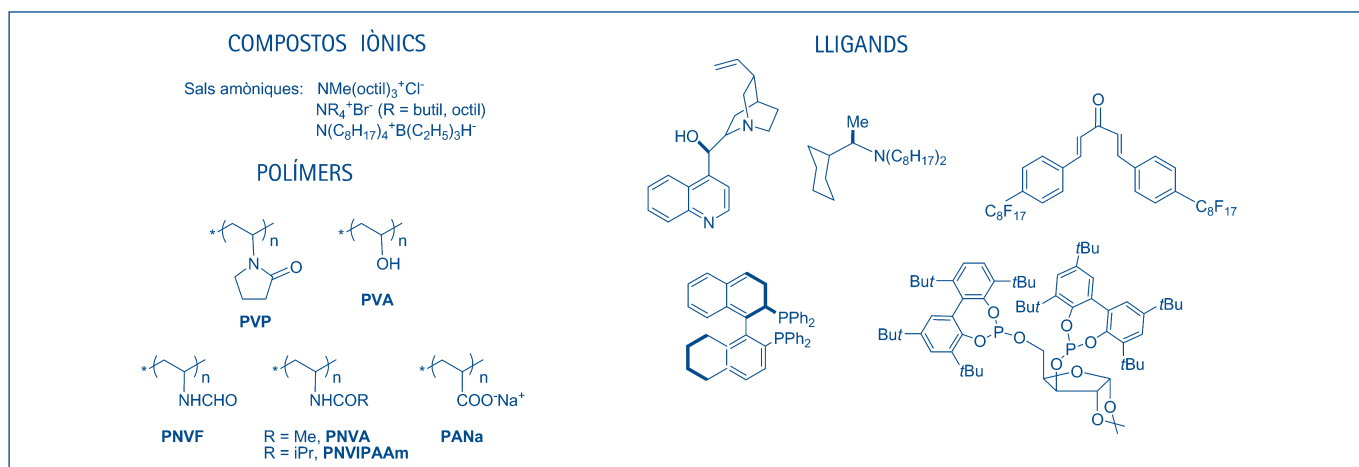
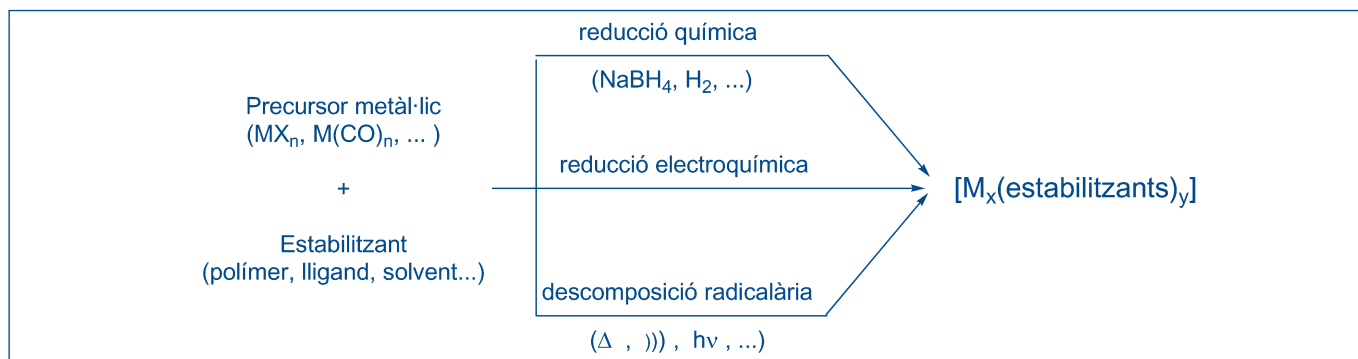


FIGURA 2. Alguns exemples d'estabilitzants de nanopartícules metàl·liques.



ESQUEMA 1. Principals mètodes químics d'obtenció de nanopartícules metàl·liques.

que siguin reproduïbles i que els compostos obtinguts siguin emmagatzemables (*bottleable compounds*). La immobilització de nanopartícules sobre suports com l'alúmina o la sílice, així com immobilitzacions covalents, també han estat desenvolupades recentment.¹⁰ Des del punt de vista de les propietats que han de presentar aquests nanoclústers, cal que siguin petits (diàmetres mitjans inferiors a 3 nm), de manera que el percentatge d'àtoms metàl·lics a la superfície sigui elevat¹¹ i, conseqüentment, l'activitat catalítica sigui important; a més, la composició dels estabilitzants en les nanopartícules metàl·liques ha de ser constant, tret especialment important per a processos catalítics selectius.

... i uns rals de catàlisi

Pel que fa a les reaccions de catàlisi amb nanoclústers, les principals aplicacions es troben en processos d'hidrogenació de substrats insaturats (olefines, èsters, etc.)¹² i en proces-

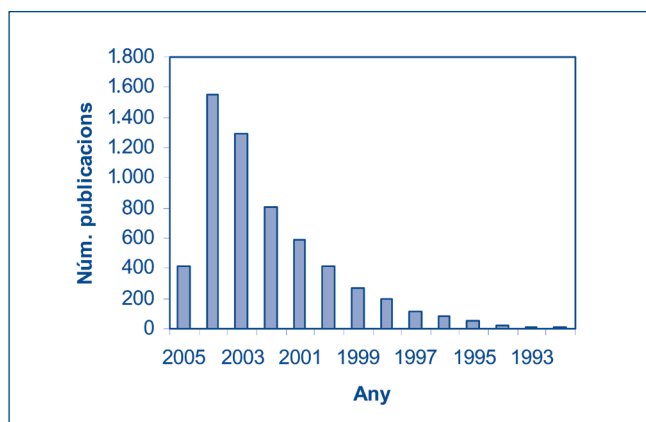


FIGURA 3. Gràfic del nombre de publicacions aparegudes, en el període 1992-2005, en l'aplicació de nanopartícules a la catàlisi.

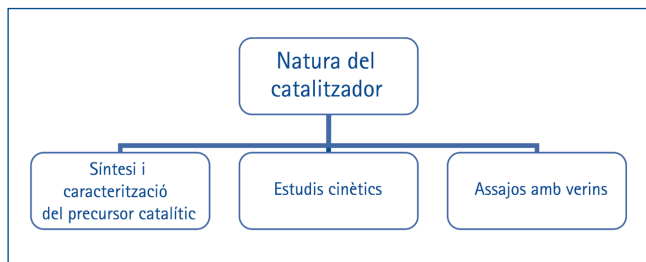
sos de formació d'enllaços carboni-carboni (com els acoblements de Heck o de Suzuki).¹³ Però unes altres reaccions orgàniques, com oxidacions¹⁴ i hidrosililacions¹⁵ d'olefines, també s'han descrit.

L'anàlisi bibliogràfica de nanopartícules metàl·liques aplicades en catàlisi mostra clarament el seu recent desenvolupament, amb un creixement exponencial de publicacions des de les primeres aparegudes a mitjan anys vuitanta fins ara (figura 3),¹⁶ amb aproximadament sis mil treballs, dels quals prop de cinc-cents corresponen a patents. No obstant això, menys del 5 % d'aquests fan referència a nanopartícules solubles i escassament una vintena dels quals precisa l'efecte col·loidal del catalitzador, o sigui, prova que les espècies moleculars no participen en el procés catalític.

És que quan els precursors catalítics que s'empren són nanopartícules metàl·liques solubles, afirmar que l'espècie responsable del comportament catalític és un nanoclúster i no una espècie molecular, implica haver realitzat una sèrie d'assajos per posar en evidència la natura del catalitzador.

Usualment, el catalitzador s'analitza abans i després del procés catalític; en el cas dels nanoclústers, es realitza una anàlisi per microscòpia electrònica de transmissió, *transmission electronic microscopy* (TEM). Però encara que les microfotografies TEM mostrin una forma i una distribució de grandàries similar abans i després de l'assaig catalític, no es pot descartar que el responsable del comportament catalític observat sigui una espècie molecular, de dimensió «angstromomètrica».

Amb rigor, és necessari plantejar-se una sèrie de proves en solució, a part de la síntesi i la completa caracterització del pre-



ESQUEMA 2. Diagrama general d'estudis per determinar la natura del catalitzador.

cursor catalític, com ara assajos amb verins de catalitzadors i estudis cinètics (esquema 2).¹⁷

Per tal de comprendre el resultat dels diferents assajos, cal tenir en compte que els nanoclústers, des d'un punt de vista de reactivitat, es comportaran com superfícies metàl·liques.

Els verins clàssics emprats per diferenciar un catalitzador homogeni d'un d'heterogeni, també poden ser aplicats en el cas dels nanocatalitzadors solubles. Així l'addició de bases de Lewis al medi catalític (com el sulfur de carboni o la trietilfosfina) pot provocar desactivació del sistema catalític segons quina sigui la relació entre metall i base afegida. En general, si una relació base de Lewis / metall \ll 1,0 provoca inhibició de l'activitat catalítica, el catalitzador té un caràcter heterogeni; mentre que si aquest efecte s'observa per a una relació base de Lewis / metall $>$ 1,0, el catalitzador pot ser considerat homogeni. El mercuri també resulta ser una bona prova, sempre que el metall formi fàcilment amalgama.

Els estudis cinètics són els més concloents i significatius. Els seguiments de les reaccions amb el temps, sota les condicions exactes de catalisi (de vegades és difícil d'associar la tècnica analítica amb el procés estudiat), determinant les concentracions de reactius i productes, així com les selectivitats associades (quimioselectivitat, regioselectivitat, diastereoselectivitat o enantioselectivitat), aporten informació sobre la natura del catalitzador. Comportaments cinètics no reproduïbles solen estar associats a la formació *in situ* d'espècies heterogènies. L'observació d'un cert temps d'inducció és un indicatiu que el precursor no és l'espècie activa.

Actualment, l'ús de nanopartícules metàl·liques solubles com a catalitzadors encara es troba en una fase de prova, assaig i error, a causa, en bona part, del poc coneixement estructural existent entre els nanoclústers i els estabilitzants.

Ara uns exemples

Si nanopartícules d'un determinat metall estabilitzades amb distints lligands o polímers són capaces de donar lloc a comportaments catalítics diferents, és perquè es produeixen interaccions específiques entre metall i compost orgànic (l·ligand, polímer, substrats del procés catalític).

Així, s'ha mostrat que per a un mateix tipus de nanopartícules, preparades per descomposició d'un precursor organometàl·lic, segons els lligands i sobretot la seva funcionalització, les grandàries i les organitzacions entre les nanopartícules són ben diferents (figures 4 i 5). D'aquesta manera, nanopartícules metàl·liques de platí preparades a partir de $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ (dba = dibenzilidenacetona) sota atmosfera de monòxid de carboni, emprant tetrahidrofuran (THF) com a solvent i en presència de diferents lligands N-donadors, s'obtenen nanopartícules de diàmetre mitjà d'1,5 nm (figura 4); segons la natura del lligand, es formen diferents tipus d'organitzacions entre els nanoclústers: esferes (figura 4a), «neurones» (figura 4b), nanofils (figura 4c) o «pells de serp» (figura 4d).¹⁸

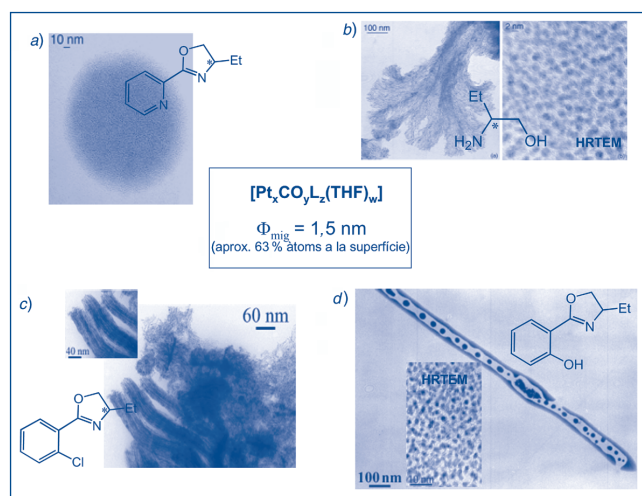


FIGURA 4. Microfotografies de TEM de nanopartícules de platí estabilitzades amb lligands N-donadors (indicats en cadascuna de les fotografies). En el cas de b) i d), es mostra, a més, una fotografia TEM d'alta resolució (HRTEM) de les nanopartícules que formen l'estructura dendrítica i de pell de serp, respectivament.

D'altra banda, quan s'empra $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ com a precursor metàl·lic i lligands de tipus amina i fosfina sota atmosfera d'hidrogen, s'obtenen nanopartícules de diferent grandària (figura 5). Per a les polifosfines s'aïllen nanopartícules de

diàmetre mitjà d'1,6 nm, mentre que amb l'hexadecilamina, el diàmetre corresponent és força més gran, al voltant de 6 nm. A més, per a l'amina en qüestió, s'observen organitzacions entre les nanopartícules, probablement degudes a interaccions per enllaços d'hidrogen (figura 5c).¹⁹

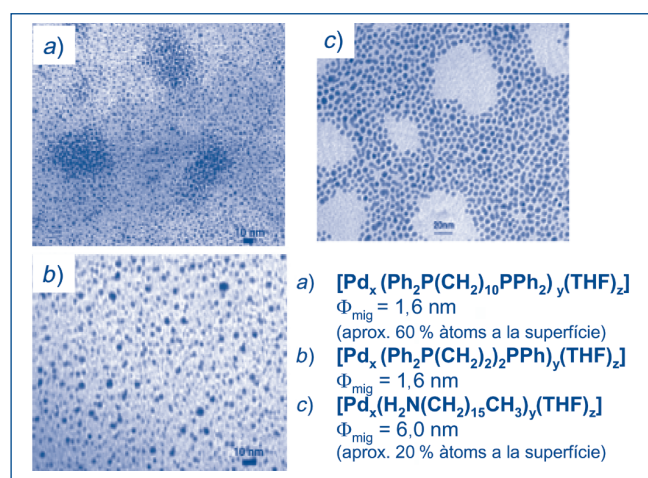
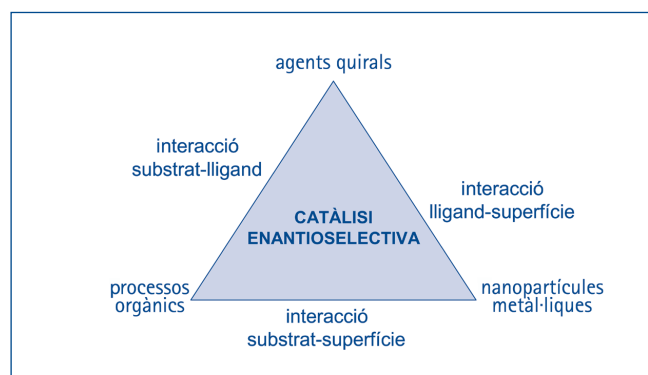


FIGURA 5. Microfotografies de TEM de nanopartícules de pal·ladi estabilitzades amb polifosfines —a) i b)— i l'hexadecilamina —c).

Aquestes estudis posen en evidència l'efecte del lligand en l'estabilització de les nanopartícules i, per tant, una química de la coordinació a la superfície metàl·lica diferenciadora, segons quin sigui l'estabilitzant emprat.

Des d'un punt de vista catalític, la selectivitat, en general, i la inducció asimètrica, en particular, emprant nanocatalitzadors és encara de difícil comprensió si es compara amb els sistemes moleculars, per als quals la química de coordinació de les espècies catalítiques (precursors, espècies actives, intermedis) pot arribar a ser ben coneguda. Però l'estudi de processos



ESQUEMA 3. Diagrama general de les diferents interaccions (superfície-compost orgànic, lligand-substrat) en reaccions catalítiques selectives.

enantioselectius catalitzats per nanopartícules estabilitzades amb lligands òpticament purs, representa, al seu torn, una eina útil per esbrinar i aprofundir en el coneixement de la interacció entre metall i lligand, entre metall i substrat, així com de lligand i substrat (esquema 3).

Quan hom es troba davant d'un catalitzador homogeni clàssic (o sigui, molecular), inductor d'una bona selectivitat en un procés orgànic, apareix de manera immediata i natural la pregunta d'on es troba l'origen de la discriminació. Modelitzacions, reaccions estequiomètriques, estudis cinètics o preparació d'intermedis sobre la base del mecanisme del procés (no sempre, però, ben establert) són formes usuals indirectes per determinar l'etapa responsable del comportament catalític.

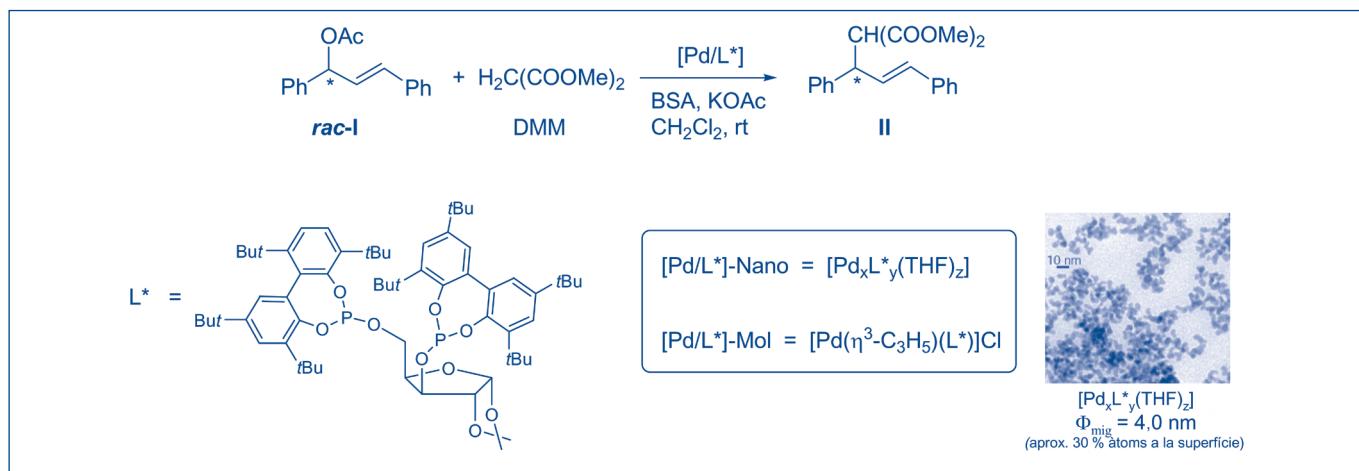
Ara bé, si el precursor catalític utilitzat és un nanoclúster, davant d'un resultat positiu com l'esmentat, la pregunta fonamental que apareix és una altra: no serà una espècie molecular la causant de l'efecte observat?

A continuació es presenta un exemple d'alquilació al·lílica asimètrica catalitzada per sistemes de pal·ladi (molecular i nanoclúster) amb un lligand quiral, de tipus difosfit (esquema 4).²⁰

Quan el sistema catalític emprat és molecular (preparat per reacció del dímer al·lílic de pal·ladi i el lligand L*), s'obté una conversió quasi total de substrat *rac*-I en el producte II, després d'una hora de reacció. Però sota les mateixes condicions de treball, inclosa la relació entre metall i substrat ($\text{Pd}/\text{rac-I} = 1/100$), emprant el sistema catalític de nanopartícula, només un 55 % de conversió és observat després de vint-i-quatre hores de reacció, amb la particularitat que pràcticament només un dels dos enantiòmers del substrat ((*R*)-I) ha reaccionat vers el producte II (esquema 5). Tant el sistema molecular com el nanoclúster són igualment enantioselectius vers el producte II (excés enantiomèric, ee, superior al 90 % en (*S*)-II).²¹

Si després de vint-i-quatre hores, s'afegeix una quantitat equivalent de substrat, *rac*-I, al medi de la reacció, es repeteix el comportament indicat, cosa que demostra que el sistema catalític encara és actiu. El catalitzador és, així, eficaç fins a quatre addicions consecutives de substrat.

A més, la clàssica reactivitat de verins clàssics, disulfur de carboni i mercuri, ha posat de manifest el comportament di-



ESQUEMA 4. Alquilació al·lílica del substrat racèmic 3-acetoxi-1,3-difenil-1-propè (*rac*-I), emprant dimetilmalonat (DMM) com a nucleòfil i catalitzada per sistemes de pal·ladi/il·ligand quiral, sistemes moleculars ([Pd/L*]-Mol) i sistema nanopartícula ([Pd/L*]-Nano).

ferent entre el sistema molecular i el de nanopartícula. Tant l'addició de CS₂ com de mercuri al principi inhibeix completament la reacció d'alquilació al·lílica catalitzada pel sistema nanoclúster, mentre que, quan actua el sistema molecular, cap dels dos verins produeix un efecte remarkable.

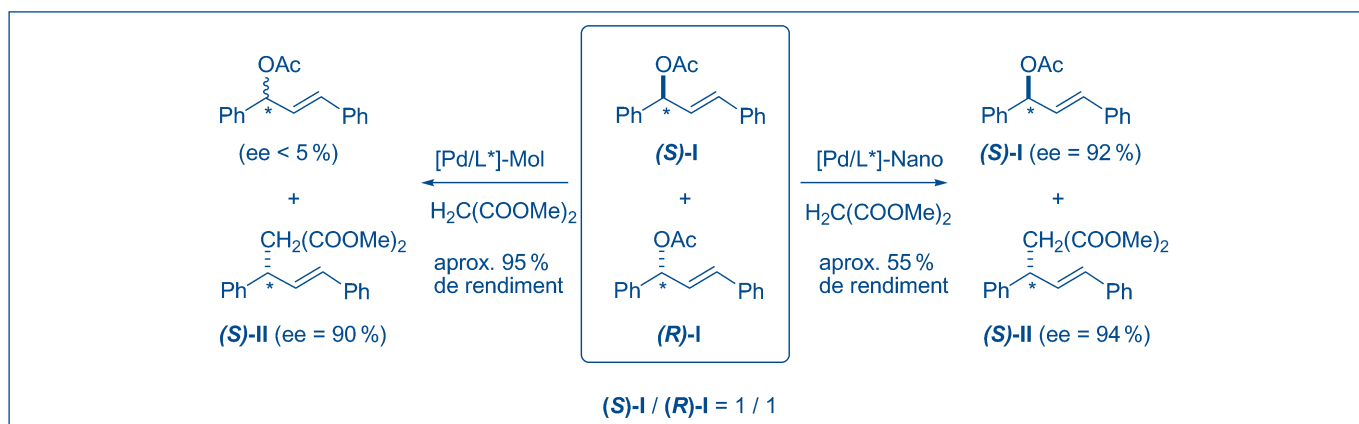
Tot i així, davant d'aquests resultats la pregunta òbvia és: no seran traces de complex molecular les responsables d'aquesta discriminació? Per poder respondre cal reconsiderar el sistema molecular i treballar amb percentatges de catalitzador força petits.

Quan s'estudia la reacció amb relacions Pd/*rac*-I més petites (1/500; 1/2.000; 1/10.000), avaluant tant l'activitat com l'enantioselectivitat del procés, s'observa que per al sistema molecular 1/10.000 (Mol 1/10.000), la velocitat de reacció en les primeres set hores és la mateixa que per al sistema

nanopartícula (figura 6). Però, mentre que el sistema molecular evoluciona vers la conversió total de substrat (amb excessos enantiomèrics de I inferiors al 10 % al llarg del temps), el sistema nanoclúster ho fa sobre el 50 %-60 % de conversió (amb excel·lent selectivitat per al substrat i per al producte).

Quan s'empra com a substrat l'enantiòmer pur (*S*-I) i com a catalitzador el sistema Nano 1/100, efectivament es produeix en molt poca extensió, un 10 % de conversió, l'alquilació; però si el catalitzador és el sistema molecular Mol 1/10.000, la conversió és del 70 % per al mateix temps de reacció (esquema 6).

Per tant, la discriminació entre els dos enantiòmers de I és específica del sistema catalític nanopartícula estabilitzada amb el lligand quiral L*.



ESQUEMA 5. Comparació del comportament catalític del sistema molecular i nanopartícula per a la reacció d'alquilació al·lílica de *rac*-I (esquema 4).

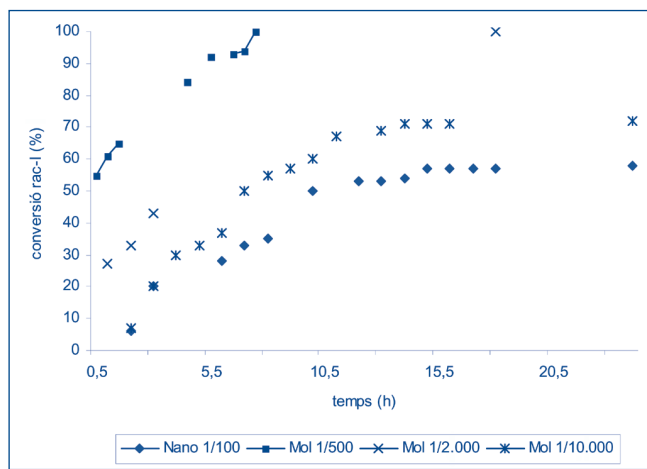
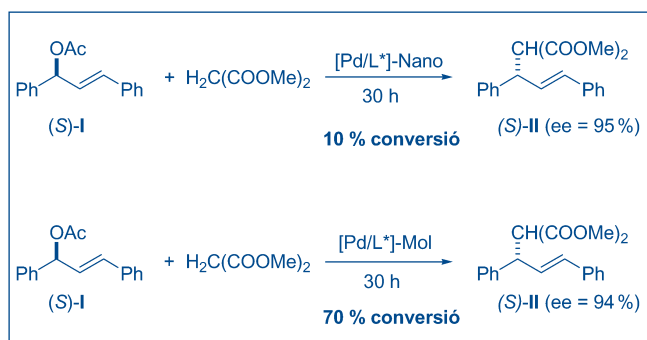


FIGURA 6. Seguiment de la conversió de *rac*-I en el producte de substitució II (esquema 4) amb el temps, catalitzada pels sistemes moleculars (Mol 1/500; Mol 1/2.000; Mol 1/10.000) i el sistema nanoclúster (Nano 1/100).

Com a resposta al títol de l'article, es pot afirmar que, realment, les nanopartícules metàl·liques solubles poden ser emprades com a catalitzadors i, el que és més important, poden portar a terme reaccions i induir efectes diferents als sistemes homogenis i heterogenis clàssics.



ESQUEMA 6. Reacció d'alquilació al·lílica de (S)-I catalitzada pel sistema Mol 1/10.000 i el sistema Nano 1/100.

Autora

Montserrat Gómez (Barcelona, 1963) és doctora en química per la Universitat de Barcelona. Ha realitzat diverses estades en laboratoris estrangers (una postdoctoral d'un any en el grup del professor I. Tkatchenko i una estada sabàtica de sis mesos a Amsterdam en l'equip del professor P. van Leeuwen) dins del marc de la catàlisi, i més recentment (2001), una estada de tres mesos en el grup del professor B. Chaudret, amb la finalitat d'introduir-se en el món de les nanopartícules. Actualment, i

durant un any, es troba a la Universitat Paul Sabatier (Tolosa), impartint docència dins del nou marc d'estudis europeus.

Referències

- 1) Aquest terme no es troba recollit en el *Diccionari de la llengua catalana*. Segons el diccionari de la Real Academia Española, 23a edició: «Tecnología de los materiales y de las estructuras en la que el orden de magnitud se mide en nanómetros, con aplicación a la física, la química y la biología».
- 2) En el terme ampli, «catàlisi homogènia es refereix al sistema catalític en el qual els substrats de la reacció i els components del catalitzador es troben en una fase». Definició extreta del llibre de P. W. N. M. van LEEUWEN, *Homogenous Catalysis*, Dordrecht, Kluwer Academic, 2004.
- 3) Els nanoclústers poden ser homo- o heterometàl·lics; aquí, llevat que s'indiqui el contrari, seran considerats homometàl·lics.
- 4) T. GRAHAM, *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 151 (1861), p. 183.
- 5) M. FARADAY, *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 147 (1857), p. 145.
- 6) J. TURKEVITCH, *Disc. Faraday Soc.*, vol. 11 (1951), p. 55.
- 7) R. G. FINKE, «Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications», a D. L. FELDHEIM; C. A. FOSS JR. (ed.), Nova York, Marcel Dekker, 2002, capítol 2, p. 17-54.
- 8) A. ROUCOUX; J. SCHULZ; H. PATIN, *Chem. Rev.*, vol. 102 (2002), p. 3757.
- 9) J. D. AIKEN III; R. G. FINKE, *J. Mol. Cat. A. Chemical*, vol. 145 (1999), p. 1; M. JOSE-YACAMAN; R. F. MEHL; A. MEDALIST, *Metalurgical and Materials Trans. A*, vol. 29A (1998), p. 713.
- 10) M. AKASHI, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77 (2000), p. 2678; H. LIU, *Polym. Bull.*, vol. 25 (1991), p. 139.
- 11) Considerant els nanoclústers icosaedres amb empaquetament compacte, per a nanoclústers de pal·ladi, ruteni o platí de diàmetre mitjà d'1,1 nm, un 76 % dels àtoms es troben a la superfície; mentre que, per a diàmetres al voltant dels 3 nm, més del 60 % dels àtoms metàl·lics faran part del core metàl·lic.
- 12) Articles seleccionats: Y. WEIYONG; L. HANFAN; A. XIAOHUA; M. XIAOMING; L. ZHIJIE; Q. LI, *J. Mol. Cat. A. Chemical*, vol. 147 (1999), p. 73; P. D. LANDRE; D. RICHARD; M. DRAYE; P. GALLEZOT; M. LEMAIRE, *J. Cat.*, vol. 147 (1994), p. 214; J. A. WIDEGREN; R. G. FINKE, *Inorg. Chem.*, vol. 41 (2002), p. 1558.
- 13) Articles seleccionats: M. BELLER; H. FISCHER; K. KÜHLEIN; C.-P. REISINGER; W. A. HERRMANN, *J. Organomet. Chem.*, vol. 520

- (1996), p. 257; M. T. REETZ; G. LOHMER, *Chem. Commun.* (1996), p. 1921; J. LE BARS; U. SPECHT; J. S. BRADLEY; D. G. BLACKMOND, *Langmuir*, vol. 15 (1999), p. 7621; M. MORENO-MAÑAS; R. PLEIXATS; S. VILLARROYA, *Organometallics*, vol. 20 (2001), p. 4524; L. K. YEUNG; R. M. CROOKS, *NANO Lett.*, vol. 1 (2001), p. 14; R. NARAYANAN; M. A. EL-SAYED, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125 (2003), p. 8340.
- 14) F. LAUNAY; A. ROUCOUX; H. PATIN, *Tetrahedron Lett.*, vol. 39 (1998), p. 1353; Y. SHIRAIISHI; N. TOSHIMA, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, vol. 141 (1999), p. 187.
- 15) G. SCHMID; H. WEST; H. MEHLES; A. LEHNERT, *Inorg. Chem.*, vol. 36 (1997), p. 891.
- 16) Cerca realitzada mitjançant SciFinder Scholar, abril 2005 (dades de bases de CAS). Entre 1984 i 1991, només es van publicar sis treballs relacionats amb el tema.
- 17) J. A. WIDEGREN; R. G. FINKE, *J. Mol. Catal. A. Chemical*, vol. 198 (2003), p. 317.
- 18) M. GÓMEZ; K. PHILIPPOT; V. COLLIÈRE; P. LECANTE; G. MULLER; B. CHAUDRET, *New J. Chem.*, vol. 27 (2003), p. 114.
- 19) E. RAMÍREZ; S. JANSAT; K. PHILIPPOT; P. LECANTE; M. GÓMEZ; A. M. MASDEU-BULTO; B. CHAUDRET, *J. Organomet. Chem.*, vol. 689 (2004), p. 4601.
- 20) S. JANSAT; M. GÓMEZ; K. PHILIPPOT; G. MULLER; E. GUIU; C. CLAVER; S. CASTILLÓN; B. CHAUDRET, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126 (2004), p. 1592.
- 21) La conversió dels processos catalítics es determina per RMN 1H. Els excessos enantiomèrics, ee, per HPLC. Les configuracions absolutes de I i II, per rotació òptica de mostres òpticament pures.