

Artigo

Reações Catalíticas Empregando o Efeito Plasmônico de Nanopartículas Metálicas Suportadas

Netto-Ferreira, J. C.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (1), 165-217. Data de publicação na Web: 16 de novembro de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

Catalytic Reactions Employing the Plasmon Effect of Supported Metal Nanoparticles

Abstract: The excitation of metal nanoparticles by electromagnetic radiation causes the conduction electrons to act as an harmonic oscillator in response to the oscillating electric field of the light, resulting in the appearance of an absorption called *surface plasmon resonance band*. This resulting plasmon effect can be used in various applications such as in spectroscopy, for chemical and biological sensors, in the diagnosis and cancer therapy, in drug delivery and in the generation of renewable energy technologies such as in solar cells and hydrogen production. Supported metal nanoparticles or in colloidal solution can also be used as catalysts in chemical reactions such as oxidation, reduction, in photochromic reactions, in the photodegradation of organic pollutants and in other reactions of synthetic relevance, presenting a great potential mainly due to the fact that metallic nanoparticles are not toxic and are environmental friendly. The description and understanding of these processes, based on previously published work in the literature is the main goal of this review.

Keywords: Nanoparticle; electromagnetic radiation; plasmon resonance.

Resumo

A excitação de nanopartículas metálicas por radiação eletromagnética faz que os elétrons de condução ajam como um oscilador harmônico em resposta ao campo elétrico oscilante, como o apresentado pela luz, o que resulta no aparecimento de uma absorção denominada *banda de ressonância plasmônica superficial*. O efeito plasmônico daí resultante pode ser empregado em diversas aplicações tais como em espectroscopia, em sensores químicos e biológicos, na diagnose e terapia do câncer, na liberação controlada de fármacos e em tecnologias de geração de energia renovável como em células solares e na produção de hidrogênio. Nanopartículas metálicas em solução coloidal ou suportadas são também empregadas como catalisadores em reações químicas tais como reações de oxidação, de redução, em reações fotocromáticas, na fotodegradação de poluentes orgânicos e em outras reações de importância sintética, apresentando um grande potencial devido, principalmente, ao fato de as nanopartículas metálicas não serem tóxicas e de não causarem danos ao meio ambiente. A descrição e o entendimento destes processos, com base em trabalhos previamente publicados na literatura, é o objetivo principal deste artigo de revisão.

Palavras-chave: Nanopartícula; radiação eletromagnética; ressonância plasmônica.

* Instituto Nacional de Metrologia, Divisão de Metrologia Química, Qualidade e Tecnologia-INMETRO, CEP 25250-020, Duque de Caxias -RJ, Brasil.

✉ jcnetto@ufrj.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150010](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150010)

Reações Catalíticas Empregando o Efeito Plasmônico de Nanopartículas Metálicas Suportadas

José Carlos Netto-Ferreira

Instituto Nacional de Metrologia, Divisão de Metrologia Química, Qualidade e Tecnologia-
INMETRO, CEP 25250-020, Duque de Caxias -RJ, Brasil.

* jcnetto@ufrj.br

Recebido em 15 de novembro de 2014. Aceito para publicação em 15 de novembro de 2014

1. Introdução
2. O Que é a Plasmônica?
3. A Importância da Luz na Síntese de Nanopartículas Metálicas
4. A Plasmônica e a Catálise Heterogênea
5. Reações Fototérmicas
6. Fotocromismo
7. Produção de Hidrogênio por Cisão da Água
8. Reações de Redução
9. Outras Transformações Químicas
10. Reações de Oxidação
11. Fotodecomposição de Poluentes Orgânicos
12. Conclusão

1. Introdução

Nos últimos anos foram desenvolvidos métodos novos e eficientes para a preparação e modificação de nanopartículas metálicas. No presente estágio de investigação, a liderança neste campo está aberta para os que se dediquem ao descobrimento de aplicações novas e impactantes para estes materiais. Espera-se que na próxima década ocorram grandes

avanços em dispositivos óticos e que estes avanços serão de responsabilidade daqueles que entendem profundamente a espectroscopia e que sejam capazes de utilizar as ferramentas apropriadas no desenvolvimento de novos dispositivos.

A luz, no comprimento de onda apropriado, pode ativar seletivamente íons e compostos orgânicos ou inorgânicos e, como consequência, pode iniciar processos que não ocorreriam sob condições térmicas ou que necessitariam de reagentes agressivos ou

ambientalmente questionáveis. Aplicações no campo da Fotoquímica e da Fotofísica são fundamentais no nosso dia a dia, como na tecnologia da informação, na nanotecnologia e nas novas tecnologias que visam a um desenvolvimento sustentável (produção fotocatalítica de hidrogênio, armazenamento de energia solar, tratamento de águas contendo rejeitos industriais ou domésticos e iluminação, como os LEDs). Além do mais, nanomateriais possuem propriedades óticas, elétricas, mecânicas e químicas únicas, que podem ser modificadas pelo projeto e síntese de novas nanopartículas com desempenho específico, por exemplo, pela combinação de diferentes nanopartículas para a formação de um novo nanomaterial, que poderá ser um candidato melhor para atuar como catalisador em reações químicas, especificamente como um participante promissor dos processos fotofísicos e fotoquímicos na produção fotocatalítica de hidrogênio.

Muitas das propriedades óticas e químicas de nanopartículas são consequência do confinamento espacial de elétrons, vacâncias, fônons e campo elétrico ao redor das partículas. Comparadas às macroestruturas, uma maior concentração dos seus átomos constituintes se situa na sua superfície, levando a uma maior razão área superficial/volume, a qual tem uma enorme influência sobre as suas propriedades óticas e químicas. Nanopartículas podem ser isotrópicas (NP esféricas) ou anisotrópicas (triângulos, bastões, hexaedros, decaedros, etc.). No caso das NP esféricas as suas propriedades são as mesmas, independentemente da direção, mas dependem do seu tamanho. Por outro lado, NP anisotrópicas apresentam propriedades físicas e químicas dependentes da sua forma e tamanho.

O Sol é uma fonte de energia limpa e barata e o aproveitamento do poder do Sol na transformação da biomassa em produtos de alto valor agregado, na catálise heterogênea, na produção fotocatalítica de hidrogênio e em células solares parece ser a única alternativa razoável, em larga escala,

para enfrentar o desafio da geração de energia sem a utilização de combustíveis fósseis. Assim, a demanda mundial por energia limpa, renovável e de baixo custo exige o desenvolvimento de estratégias que sejam capazes de empregar a energia solar (fótons) com muito maior eficiência, implementando tecnologias de baixo custo e utilizando materiais abundantes.

O propósito deste artigo de revisão não é o de ser abrangente, mas sim apresentar exemplos representativos dos aspectos principais que envolvem a importância sintética, mecanística ou prova de conceito para algumas reações, assim como ressaltar os artigos mais relevantes e recentemente publicados sobre os processos químicos que podem ocorrer em reações assistidas pela ressonância plasmônica superficial de nanopartículas metálicas suportadas. É importante salientar que um sem número de outras transformações químicas pode ser efetuada empregando tanto nanopartículas metálicas coloidais ou suportadas como nanopartículas bi-metálicas, sem que, no entanto, estas reações lancem mão do efeito plasmônico. Devido a isso, estas reações não foram incluídas nesta revisão. Para artigos de revisão abrangentes sobre os temas tratados neste artigo, tais como a relevância da luz na preparação de nanopartículas metálicas, bem como as suas propriedades óticas, as reações químicas assistidas pela plasmônica, a (foto)catálise assistida pela banda de ressonância plasmônica superficial de compostos baseados em nanopartículas metálicas, a fotodecomposição de poluentes orgânicos e a produção fotocatalítica de hidrogênio, o leitor deve consultar os trabalhos de revisão recentemente publicados sobre o assunto.¹⁻¹¹

2. O Que é a Plasmônica?

O termo *plasmônico*, e uma nova ciência denominada *Plasmônica*, trata das propriedades óticas singulares de nanopartículas metálicas que permitem a

manipulação ativa da luz em escala nanométrica.¹² Nanopartículas metálicas podem ser excitadas por radiação eletromagnética tanto na região do ultravioleta quanto na do visível, com esta absorção sendo denominada de *banda de ressonância plasmônica superficial*. Plasmons

superficiais localizados resultam do fato de que os elétrons de condução agem como um oscilador harmônico em resposta ao campo elétrico oscilante, como o apresentado pela luz, com a densidade eletrônica decrescendo em um dos lados da partícula e aumentando do outro (Figura 1).

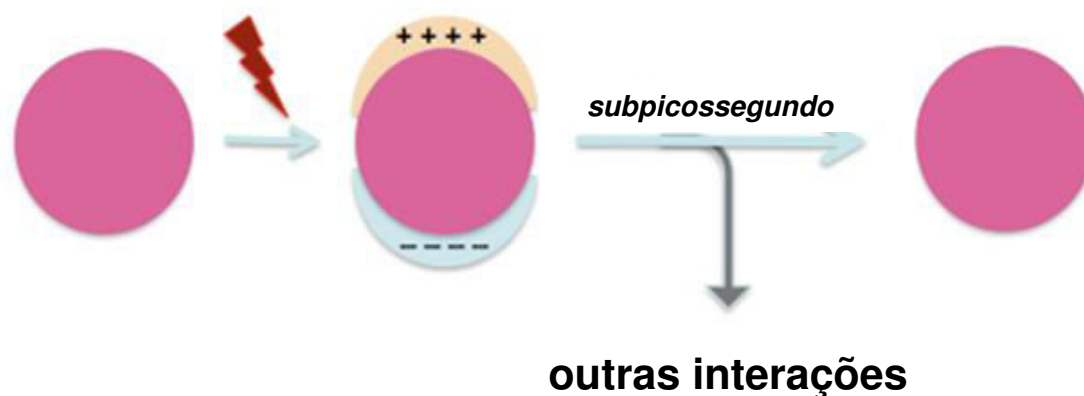
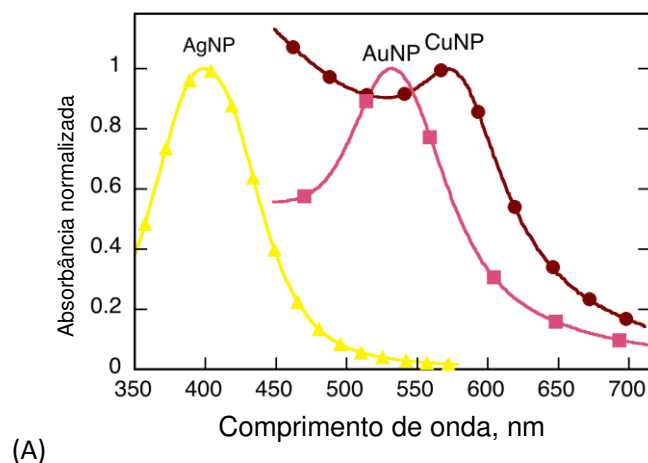


Figura 1. Diagrama da ressonância plasmônica superficial em uma nanopartícula metálica esférica

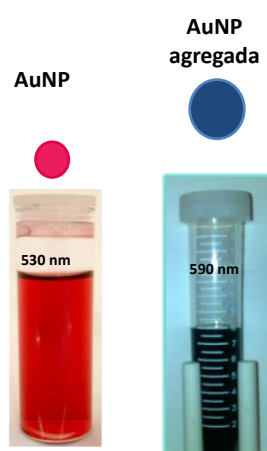
Esta redistribuição de cargas cria um campo elétrico dentro e fora da nanopartícula metálica em uma direção oposta a do campo elétrico incidente. O deslocamento da densidade eletrônica acarreta uma força de restauração coulômbica que inicia uma série de oscilações na nanopartícula, com estas oscilações coerentes de densidade de carga e campo elétrico sendo denominadas de plasmons superficiais localizados. Nanopartículas de metais nobres como Au (AuNP), Ag (AgNP) ou Cu (CuNP) apresentam a banda de ressonância *plasmônica* superficial, ou simplesmente a banda *plasmônica*, na região do visível, como mostrado na Figura 2, a qual é responsável pela cor característica destes materiais em suspensão coloidal,¹³ com a posição do máximo desta banda sendo

dependente do tamanho e da geometria da nanopartícula, assim como do ambiente onde elas se encontram.¹⁴

Materiais nanoestruturados são capazes de alterar dramaticamente o modo pelo qual o espalhamento da radiação luminosa ocorre a partir de moléculas, o que levou, então, ao desenvolvimento da técnica espectroscópica denominada Espectroscopia Raman de Intensificação Superficial (SERS),¹⁵⁻¹⁸ a qual tem sido empregada extensivamente em medidas envolvendo sensores tanto em química quanto em biologia. Esta técnica combina a capacidade de diferenciar os diferentes modos vibracionais com a alta sensibilidade empregando os efeitos plasmônicos de nanopartículas de ouro ou de prata.



(A)



(B)



(C)

Figura 2. (A) Bandas de ressonância plasmônica superficial para nanopartículas de: prata, ouro e cobre (adaptado com permissão da referência *Photochemistry and Photobiology* **2012**, 88, 762. Copyright 2012 John Wiley and Sons); (B) soluções coloidais de ouro com nanopartículas de diferentes tamanhos e (C) soluções coloidais de nanopartículas de prata com diferentes formas e tamanhos (adaptado com permissão da referência 142. Copyright 2010 American Chemical Society)

A *Plasmônica* tem permitido o desenvolvimento de uma nova ciência fundamental, agregada a aplicações na vida real. Os avanços mais importantes estão baseados em uma propriedade chave dos materiais nanoestruturados: eles exibem uma capacidade sem paralelo para concentrar luz. Mesmo uma simples nanopartícula metálica esférica pode servir como uma minúscula antena capaz de capturar e concentrar ondas de luz. Pela concentração de luz em volumes nanométricos, elementos *plasmônicos* permitem o estudo fundamental das interações luz-matéria em escalas de tamanho que, de outro modo, seriam inacessíveis.

Diversas aplicações da *Plasmônica* que têm emergido nos últimos anos lançam mão da capacidade das nanopartículas metálicas levarem a um processo fototérmico, ou seja, a geração de calor induzida por absorção de luz (nano aquecedores).¹⁹⁻³⁶ A geração de calor por estes nano aquecedores envolve não somente a absorção de fótons incidentes, como também a conversão da energia do fóton em energia calorífica, seguida da transferência de calor da nanopartícula à matriz que a contém. Inicialmente estas aplicações incluíram o desenvolvimento da microscopia ótica e métodos para sensores biológicos. Diversas novas tecnologias promissoras empregando a *banda de ressonância plasmônica superficial* foram desenvolvidas recentemente, entre as quais a gravação magnética assistida termicamente,³⁷ o crescimento de nanoestruturas³⁸ e a manufatura de circuitos para computadores.^{39,40} Entretanto, as aplicações em nanomedicina envolvendo nano aquecedores, que se baseiam em um mecanismo simples, são as que mais têm sido exploradas.^{26,27,30,35,41-65}

O efeito da geração de calor é especialmente forte para nanopartículas metálicas já que elas apresentam um grande número de elétrons com bastante mobilidade, o que faz com que o efeito fototérmico seja altamente intensificado

quando a frequência do laser excita a sua *banda de ressonância plasmônica superficial* o que resulta em um aquecimento rápido da superfície das nanopartículas. Porque nanopartículas metálicas têm rendimento quântico ótico muito baixo (10^{-6}),⁶⁶ isto é, são espécies emissoras muito pobres, espera-se que a quantidade total de calor gerada esteja relacionada à velocidade de absorção ótica em um modo simples e direto, o que resulta em uma conversão quase unitária da energia do fóton em calor.^{24,29,66-69} Experimentos realizados objetivando uma medida direta da temperatura na superfície de nanopartículas metálicas levaram à conclusão de que a temperatura alcançada na sua superfície, após irradiação na região da sua banda plasmônica superficial, pode alcançar de 400 a 700 °C.^{24,26,29,67,68}

O aquecimento inicial é relaxado em uma escala de tempo de sup-picossegundos devido à troca de energia entre os elétrons e a rede de nanopartículas, resultando em um intenso aquecimento fototérmico. Após alguns picossegundos este aquecimento é transferido ao meio, na vizinhança da nanopartícula. A irradiação de nanopartículas de ouro em um meio celular, por exemplo, resulta em uma diferença apreciável entre a temperatura da superfície da nanopartícula e a do meio, e este aumento abrupto da temperatura local é considerado como o responsável pela morte celular.

A aplicação de nanopartículas metálicas como nanoaquecedores envolve, inicialmente, a ligação da nanopartícula ao centro biológico, como células tumorais, empregando espaçadores biomoleculares. Então, calor é gerado remotamente por estímulo ótico das nanopartículas e, finalmente, a geração de calor leva a um processo biológico. Algumas outras aplicações que envolvem as propriedades fototérmicas das nanopartículas metálicas incluem a geração de imagem, detecção de DNA, RNA e proteínas,⁷⁰⁻⁷⁵ liberadores de fármacos⁷⁶⁻⁷⁸ e tratamento de diversas enfermidades, entre elas a terapia fototérmica contra câncer.^{20,27,30,79,80}

Os avanços da química, biologia, farmácia, nanomateriais, medicina e da análise por imagem afetaram fortemente a Nanomedicina e permitiram o desenvolvimento de novos agentes que, contendo simultaneamente uma espécie que pudesse gerar imagens e agir como um fármaco, pudessem associar a diagnose à terapêutica, no que se convencionou chamar de Nanomedicina Teranóstica. Neste caso, as nanopartículas biocompatíveis, formadas por componentes inorgânicos, tais como óxidos metálicos, metais nobres, nanopartículas de sílica mesoporosa, pontos quânticos, semicondutores e/ou nanopartículas magnéticas, lipídios agregados, principalmente lipossomas, e micelas e vesículas, devem poder efetuar tanto a diagnose por imagem quanto atuar como um agente efetivo na quimioterapia, radioterapia ou terapia gênica. Uma nanopartícula teranóstica ideal permite uma acumulação rápida e seletiva no tecido danificado, pode descrever as características bioquímicas e morfológicas do tecido/órgão de interesse, atua eficientemente como um agente terapêutico, deve ser biodegradável sem a formação de produtos secundários tóxicos e não deve apresentar imunogenotoxicidade.

Por serem ativadas por luz na região do infravermelho próximo (690-900 nm), onde o tecido tem a sua transparência máxima, a capacidade teranóstica de nanocamadas de ouro, ou seja, nanopartículas esféricas tipo núcleo/camada, formadas por um núcleo de sílica e uma camada externa de ouro têm sido cada vez mais empregada como uma ferramenta valiosa simultaneamente para o aumento da resolução em bio-imagem quanto na terapia do câncer.^{81,82} Comportamento similar é apresentado por nano gaiolas de ouro, caracterizadas por apresentar um interior oco e uma parede externa porosa extremamente fina.⁸³

Outra aplicação que tem recebido uma atenção crescente dos pesquisadores diz respeito à geração de energia renovável pelo emprego de células solares plasmônicas, nas quais têm sido investigado o efeito da excitação da banda de ressonância

plasmônica superficial de nanopartículas metálicas sobre a sua eficiência. Até o presente, têm sido poucos os estudos sistemáticos acerca deste efeito, esperando-se que a capacidade das estruturas plasmônicas em localizar a luz em dimensões menores que o comprimento de onda de sua absorção seja sinérgica com o uso de espécies responsáveis pela absorção da luz compostas por filmes ultra-finos. Esta oscilação coletiva de elétrons na superfície das nanopartículas é altamente localizada e pode se propagar, com uma perda mínima, por diversos micrômetros. A incorporação de plasmons superficiais em células fotovoltaicas resulta em um grande espalhamento ressonante para as nanopartículas metálicas localizadas na superfície do filme fino de um semicondutor,^{1,84-101} tendo sido desenvolvidas diferentes geometrias para a célula solar plasmônica.¹⁰²

O aumento da fotocorrente em células fotovoltaicas pelo emprego de nanopartículas metálicas pode ser explicado pela ocorrência de diferentes mecanismos: aumento da absorção devido à presença dos plasmons superficiais e efeitos de aprisionamento da luz; espalhamento de luz em comprimentos de onda próximos à sua banda de ressonância plasmônica; aumento da separação de carga como um resultado do campo eletromagnético localizado; aumento de processos de transferência de elétron; aumento da concentração de luz pela presença de um campo próximo e efeitos de armazenagem de elétrons que podem direcionar o nível de Fermi a potenciais mais negativos, assim como prevenir o processo de retorno da transferência de elétron. A contribuição de cada um destes mecanismos depende, principalmente, do tamanho e da forma da nanopartícula, do grau de absorção por parte do semi-condutor e do tipo de célula solar empregada.

Empregando-se a plasmônica é possível guiar e localizar a luz a nível de nanômetros, bem abaixo da escala de comprimento de onda da luz no espaço livre. Neste contexto, a plasmônica visa a um aumento da absorção

da luz em dispositivos fotovoltaicos, o que permitirá uma redução considerável na espessura da camada da espécie absorvente.

Em células solares convencionais de silício o processo de aprisionamento da luz é alcançado pela texturização piramidal da superfície da camada de silício, o que acarreta espalhamento da luz na célula, levando, portanto, a um aumento considerável do caminho efetivo percorrido pela luz dentro da célula. Entretanto, este tipo de abordagem não pode ser aplicado em células solares contendo filmes fino de silício por razões geométricas óbvias, uma vez que, neste caso, a rugosidade da superfície excederia a espessura do filme.

A necessidade de um novo método para permitir o aprisionamento da luz em células solares de filme finos levou ao emprego de nanoestruturas metálicas, nas quais está presente a ressonância plasmônica superficial, resultante da interação do campo eletromagnético com os elétrons de condução da nanopartícula, levando a uma concentração da luz incidente. O método mais empregado para redução da espessura física da camada que absorve luz em uma célula fotovoltaica¹⁰³ lança mão da característica mais importante da plasmônica, e na qual se baseiam muitos dos seus avanços, que é a propriedade que tem nanopartículas metálicas de apresentar uma capacidade sem paralelo de concentrar luz. Mesmo uma simples nanopartícula esférica pode se comportar como uma minúscula antena capaz de capturar e de concentrar ondas luminosas, de um modo semelhante ao de antenas de radio frequência. Células

solares de filme fino empregam a excitação ressonante plasmônica pela possibilidade de acoplamento do forte campo plasmônico da nanopartícula metálica, particularmente para aquelas com diâmetro de 5-20 nm, com o semicondutor. Como consequência, observa-se um aumento apreciável na seção cruzada efetiva de absorção.^{86,104-110}

Estudos de simulação da influência de nanopartículas de prata no processo de absorção de luz em células solares orgânicas, empregando o método dos elementos finitos,¹¹¹ demonstraram claramente que a introdução de nanopartículas de 24 nm resulta em um aumento na eficiência da célula por um fator de 1,56. A célula solar simulada foi baseada no sistema poli(3-etiltiofeno):(6,6)-fenil-C61-butirato de metila (P3HT:PCBM), catodo de 3,4-etilenodioxitiofeno:poli(estireno-sulfonato) (PEDOT:PSS) e anodo de alumínio, com as nanopartículas de prata embebidas diretamente na camada ativa (Figura 3). Mais recentemente, foi demonstrado experimentalmente que a adição de nanopartículas de ouro diretamente à camada PEDOT:PSS resulta em um processo de agregação das nanopartículas, a menos que estas contenham uma camada protetora.¹¹²⁻¹¹⁴

A partir de então, novas estratégias para a construção de células solares plasmônicas foram desenvolvidas,^{115,116} nas quais nanobastões de ouro foram embebidos na camada ativa da célula¹¹⁷ ou pela utilização de nanopartículas esféricas ou nanoprismas de prata visando a um aumento da sua eficiência.^{118,119}

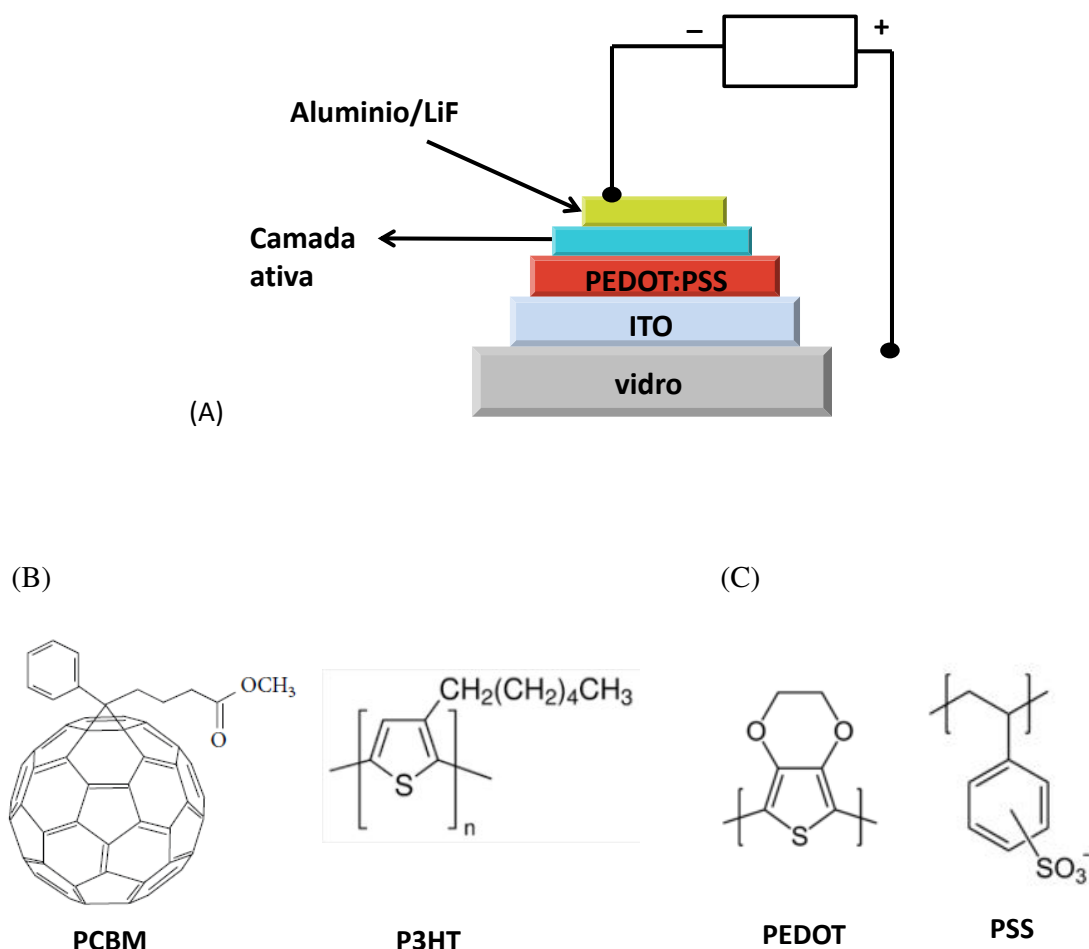


Figura 3. (A) Esquema de uma célula solar orgânica montada em camadas. A camada ativa (~100 nm) é constituída de uma blenda formada pelo semiconductor doador de elétrons (P3HT) e um segundo semiconductor aceptor de elétrons (PCBM); o anodo é de alumínio (80 nm) guarnecido por fina camada de LiF (0,6 nm) e o catodo é constituído por uma lâmina de vidro condutor ITO contendo uma camada do polímero condutor PEDOT:PSS (~80 nm). (B) estruturas químicas para os componentes da camada ativa. (C) estruturas químicas para os componentes do catodo

3. A Importância da Luz na Síntese de Nanopartículas Metálicas¹⁰

Nanopartículas coloidais de ouro (AuNPs) podem ser sintetizadas por diferentes métodos, incluindo o processo tradicional de redução por citrato;¹²⁰ o método de Brust-Schiffrin largamente empregado através de uma síntese em duas fases e utilizando tióis como estabilizador;¹²¹ crescimento da NP utilizando ácido ascórbico¹²² e diversos

métodos térmicos ou fotoquímicos empregando um sem número de agentes na redução de cátions metálicos ao estado de valência zero, tais como boroidretos, aminoboranas, hidrazina, ácido ascórbico, hidroxilamina, formaldeído, ácido cítrico, álcoois, polióis, carboidratos ou peróxido de hidrogênio. Agentes protetores auxiliares na estabilização da nanopartícula em soluções aquosa, de solventes orgânicos ou em filmes incluem tióis,¹²³ aminas,¹²⁴ micelas,¹²⁵ dendrímeros,¹²⁶ polímeros,¹²⁷ e biomoléculas.^{128,129} Mais recentemente,

foram desenvolvidos métodos de síntese de nanopartículas empregando princípios da Química Verde, nos quais o material redutor empregado era originário de plantas.¹³⁰ Em publicação recente, Mirkhalaf e colaboradores¹³¹ enfatizaram a necessidade de uma abordagem sintética que fosse menos baseada na quimiossorção de ligantes estabilizadores contendo átomos moles (S, N ou P). Neste sentido, foram desenvolvidos métodos fotoquímicos que lançam mão, entre outros, da propriedade altamente redutora de radicais cetila e análogos, como radicais α -aminoalquila, métodos estes que serão discutidos a seguir. A descrição dos possíveis métodos gerais de síntese de nanopartículas metálicas esféricas, bastões, fios, prismas, cubos, triângulos etc. seria exaustiva e foge ao objetivo deste trabalho. Neste sentido, esta discussão será centrada somente na síntese fotoquímica de nanopartículas.

Sais de metais de transição são pouco estáveis quando irradiados na região do UV, o que resulta na produção de nanopartículas metálicas estáveis. Assim, a irradiação de AuCl_4^- em água leva à formação de Au^0 coloidal. De maneira similar, sais de prata em solução aquosa produzem prata coloidal.^{132,133} A estabilização destas nanopartículas normalmente é feita empregando-se polímeros que auxiliam também no controle sobre a forma e o tamanho das nanopartículas. Uma síntese de nanopartículas esféricas de ouro na ausência total de estabilizadores foi publicada recentemente, na qual a irradiação direta de AuCl_4^- foi realizada em presença de peróxido de hidrogênio e de excelentes doadores de hidrogênio como 2-propanol, 1,4-cicloexadieno e tetraidrofurano, tendo sido demonstrado que Cl^\bullet gerado na fotólise de AuCl_4^- , em presença de H_2O_2 , é a espécie chave na redução e formação sequencial de AuNP.¹³⁴ Entretanto este método de síntese sem um agente de proteção tem a desvantagem de gerar nanopartículas

polimórficas e polidispersas. A Figura 4 detalha o mecanismo de formação de nanopartículas de ouro a partir da irradiação direta de AuCl_4^- em presença de peróxido de hidrogênio.

A transformação de nanopartículas polimórficas e polidispersas em esféricas e monodispersas pode ser realizada empregando-se a técnica de *laser-drop*, a qual vai descrita a seguir de maneira sucinta. As nanopartículas assim preparadas foram estabilizadas por citrato, ciclodextrina contendo grupos tiol, cloreto de cetiltrimetilamônio ou albumina sérica humana, podendo ser empregado, entretanto, qualquer outro estabilizante. Além disso, utilizando-se a mesma metodologia, AuNP suportadas em óxidos metálicos podem ser facilmente preparadas.^{134,135}

A técnica de *laser-drop* emprega uma bomba de seringa que gera gotas com volume de cerca de 10 μL e que se encontram pendentes de um tubo de teflon. As gotas são expostas a um número determinado de disparos de um laser de Nd/YAG e o sistema, completamente automatizado por aplicativo desenvolvido *in-house*, é capaz de controlar o número de disparos do laser, a energia de cada pulso e a energia total recebida por cada gota. As imagens são capturadas por uma câmera fotográfica controlada por um sistema remoto que pode registrar fotos e vídeo com resolução temporal na escala de microssegundos. As gotas, após os disparos do laser, são recolhidas em uma célula de quartzo de 10x10 mL contendo o estabilizante de escolha e analisadas por espectroscopia UV-vis (Figura 5).¹³⁶⁻¹³⁸ A preparação de nanopartículas de ouro esféricas de 8 nm de diâmetro e absorção máxima a 532 nm a partir de nanopartículas polimórficas e polidispersas (75-200 nm de diâmetro) e utilizando a técnica de *laser-drop* vai mostrada na Figura 6.

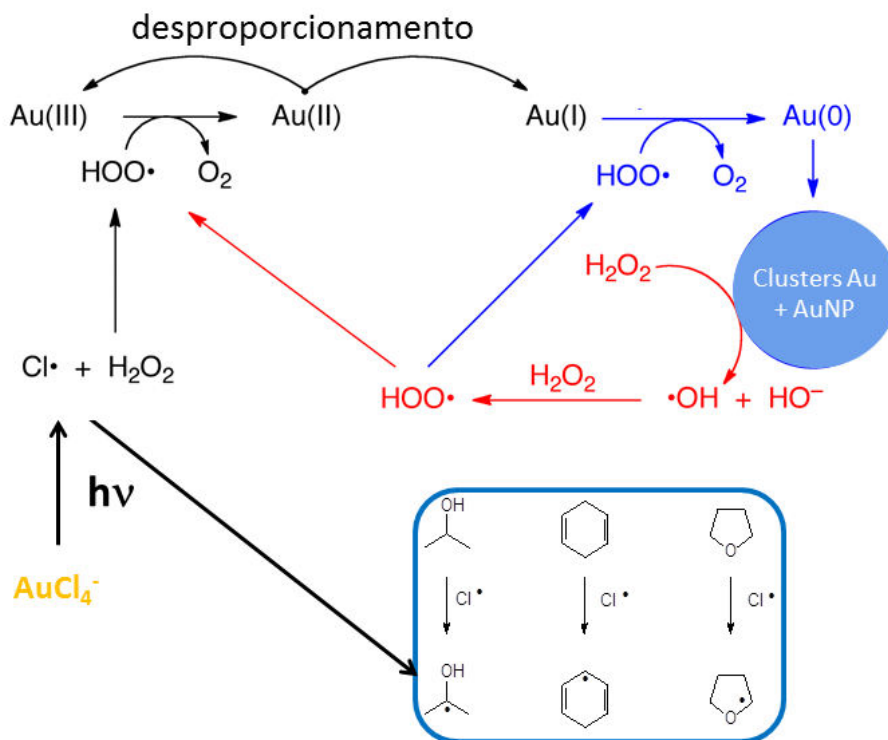


Figura 4. Formação de nanopartículas de ouro a partir da irradiação direta de AuCl_4^- em presença de peróxido de hidrogênio

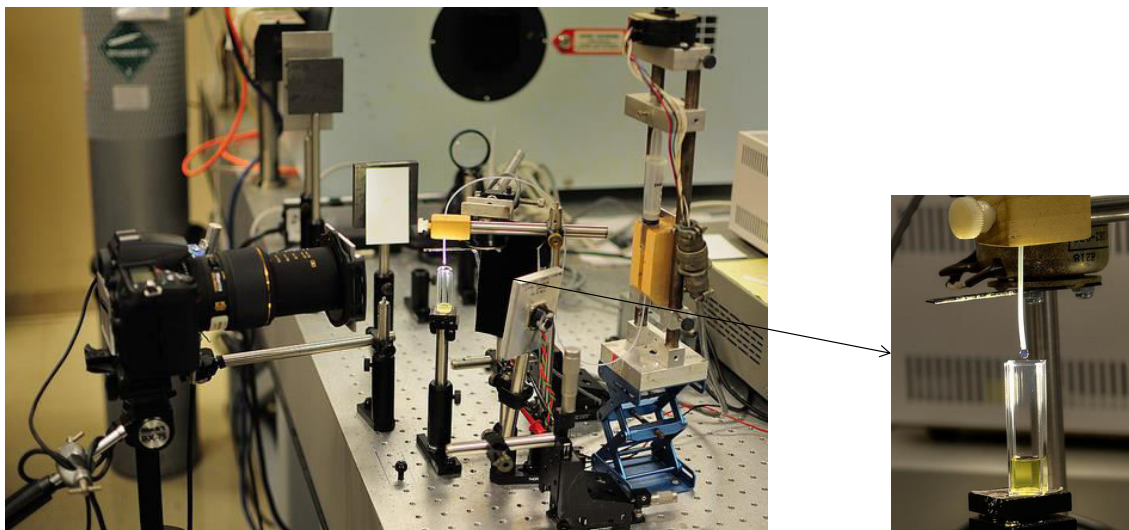


Figura 5. Fotografia do equipamento empregado na técnica de *laser-drop*

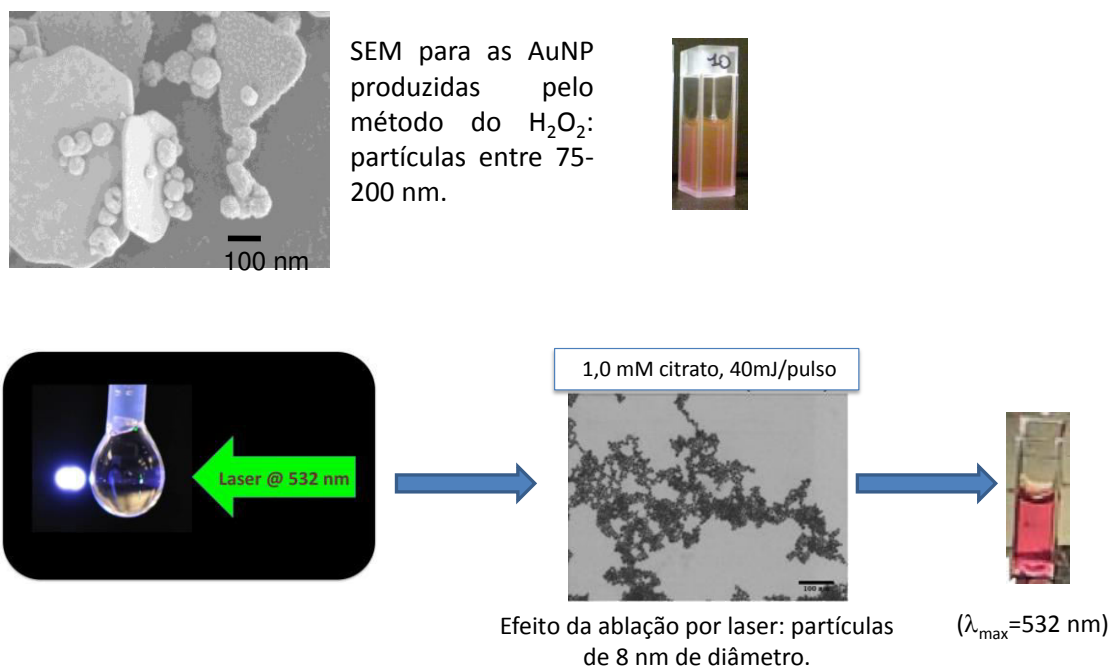


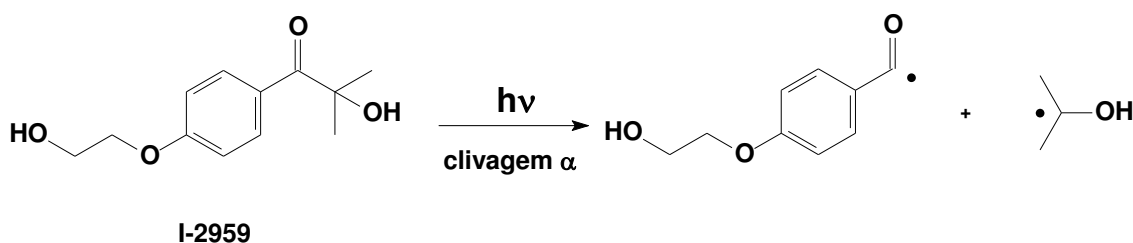
Figura 6. Preparação de nanopartículas de ouro esféricas de 8 nm de diâmetro e absorção máxima a 532 nm a partir de nanopartículas polimórficas e polidispersas (75-200 nm de diâmetro) e utilizando a técnica de *laser-drop*

A formação de nanopartículas metálicas esféricas a partir da irradiação de fotoiniciadores orgânicos, e não mais da excitação direta de sais do metal, tem sido frequentemente empregada na preparação de nanopartículas de ouro, prata e cobre. Neste caso, as sínteses são iniciadas por uma

reação Tipo I de Norrish, uma das reações clássicas da fotoquímica de carbonilas, como mostrado no esquema 1A-C.¹³⁹ As bandas de ressonância plasmônica superficial para as nanopartículas metálicas formadas nestes exemplos já foram apresentadas na Figura 2.

A) Síntese de AuNP¹⁴¹

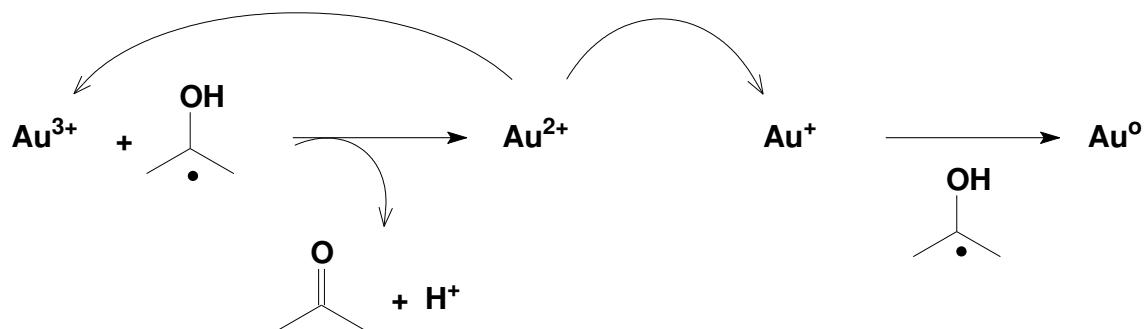
Fotoiniciação



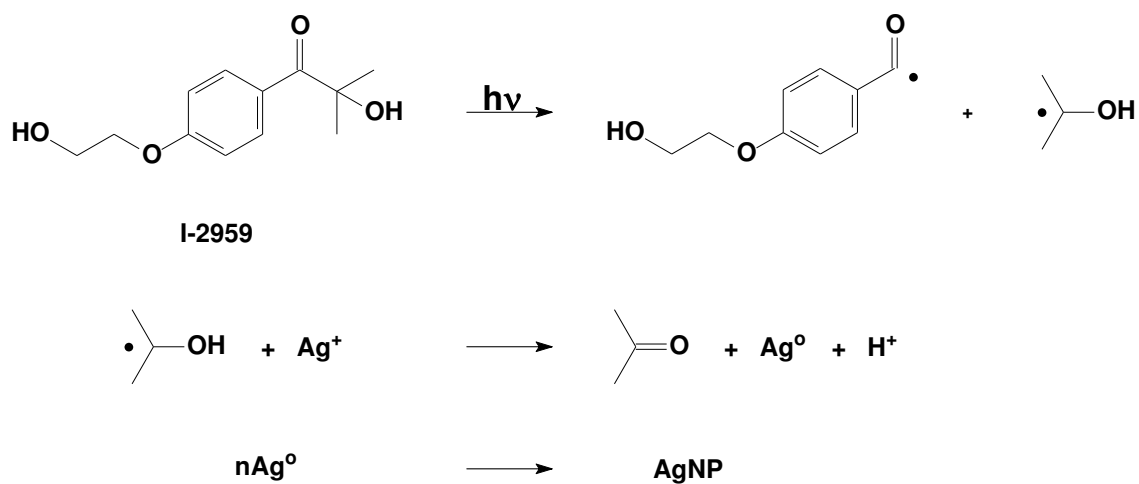
Fonte de Au(III) mostrada como Au³⁺

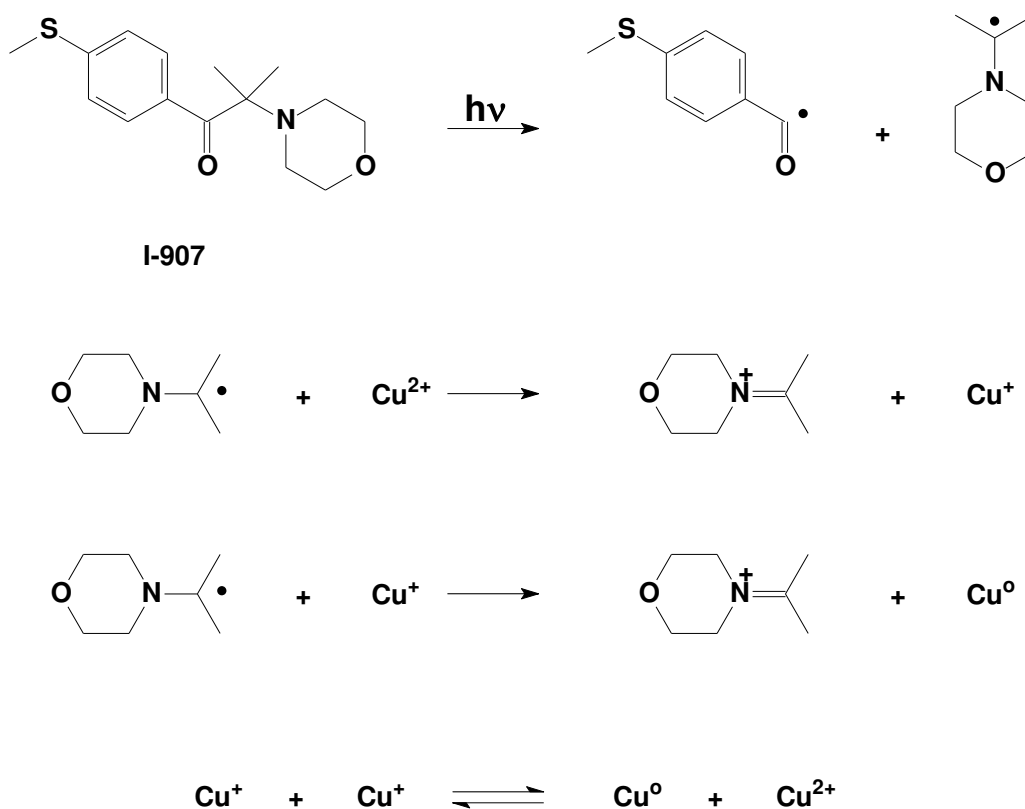


Redução



B) Síntese de AgNP¹⁴²



C) Síntese de CuNP¹⁴³

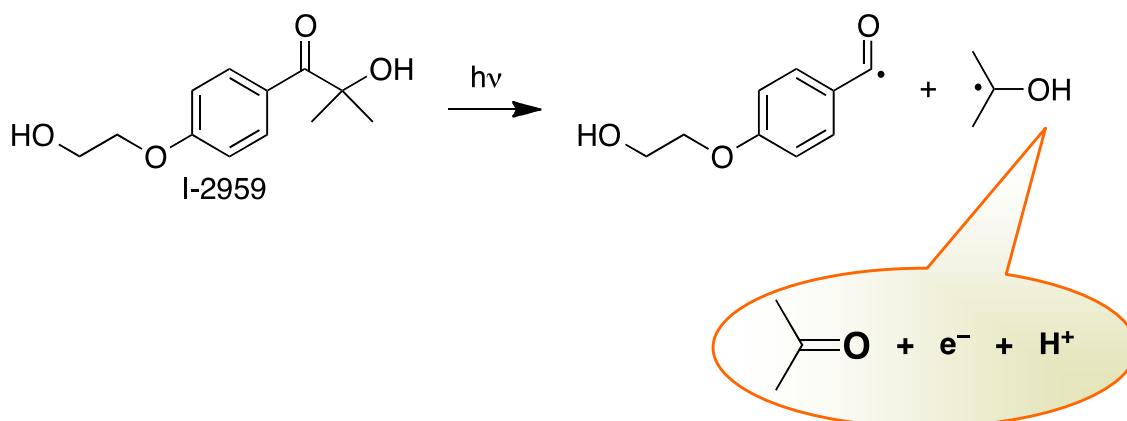
Esquema 1. Métodos de preparação de nanopartículas de ouro (A), prata (B) e cobre (C) iniciados por uma reação Tipo I de Norrish

É importante salientar que a utilização de radicais cetila na formação de nanopartículas de ouro e prata é consequência do seu alto poder de transferir elétron, como mostrado no esquema 2. Por outro lado, a utilização de radicais α -aminoalquila na preparação de nanopartículas de cobre se deve ao fato de que, para este caso específico de nanopartícula metálica, há a necessidade de se empregar um agente de redução mais eficiente como estes radicais α -aminoalquila.¹⁴³

O emprego de carbonilas excitadas na síntese de nanopartículas não envolve necessariamente a formação de radicais cetila. Recentemente demonstramos que o

estado excitado triplete de benzofenona e análogos é responsável pela síntese fotoquímica de nanopartículas de ouro, com o tamanho e a distribuição das nanopartículas sendo semelhantes ao obtido quando do emprego de peróxido de hidrogênio como agente redutor.¹⁴⁴

O mesmo método fotoquímico empregado na síntese de nanopartículas metálicas coloidais, ou seja, utilizando a redução do cátion metálico por radicais livres gerados na reação Tipo I de Norrish, pode ser também aplicado na preparação de nanopartículas metálicas suportadas, para o que uma representação esquemática vai mostrada na Figura 7.¹⁴⁵



Esquema 2. Mecanismo mostrando a capacidade de transferir elétron do radical cetila

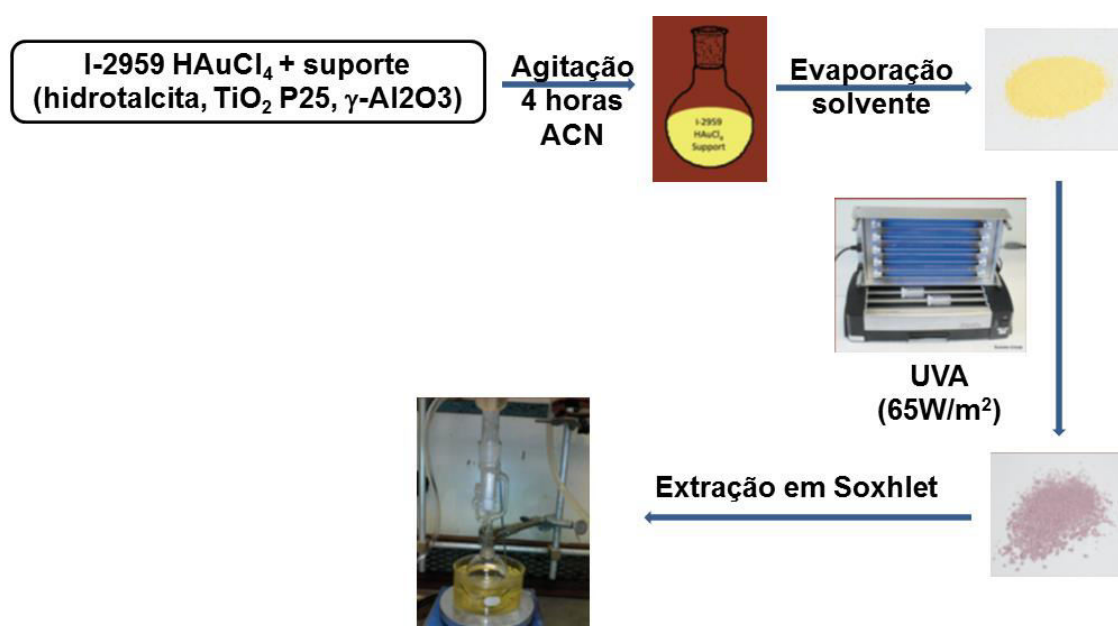


Figura 7. Preparação de nanopartículas metálicas suportadas

4. A Plasmônica e a Catálise Heterogênea

A velocidade de reações catalíticas heterogêneas é normalmente limitada por uma etapa química elementar, denominada etapa determinante da velocidade. A grande barreira de ativação associada à etapa determinante da velocidade da reação resulta em que os processos químicos devem ser conduzidos a temperaturas relativamente altas, visando à obtenção de rendimentos razoáveis para os produtos. Entretanto, o

emprego de altas temperaturas tem certo número de efeitos colaterais negativos. Primeiramente, processos a altas temperaturas são caracterizados por baixa eficiência energética, uma vez que uma quantidade significativa de energia necessita ser empregada para que a transformação química ocorra, a qual é inerentemente exotérmica. Em segundo lugar, altas temperaturas de operação comprometem a estabilidade térmica do catalisador e levam a um decréscimo na seletividade dos produtos desejados, já que, muitas das vezes, estes produtos são facilmente ativados termicamente na superfície do catalisador.

Todas as reações catalíticas comerciais são conduzidas por energia térmica. Os esforços no sentido de se operar a temperaturas mais baixas estão centrados principalmente na obtenção de sítios catalíticos especiais que são capazes de ativar a etapa determinante da reação com barreiras de energia mais baixas. O sucesso desta estratégia é limitado uma vez que sítios catalíticos são restritos pela sua falta de estabilidade térmica. Além disso, sítios catalíticos que podem ativar reagentes por via térmica a baixas temperaturas quase sempre interagem mais fortemente com adsorbatos e, portanto, são envenenados por eles com maior facilidade.

Nanopartículas metálicas, caracterizadas pelas suas excelentes propriedades absorptivas na região do visível do espectro eletromagnético devido à criação de *plasmons* superficiais ressonantes, podem utilizar simultaneamente energia térmica e a sua ação catalítica a temperaturas muito mais baixas do que as necessárias para uma reação catalítica convencional.

A Catálise Heterogênea é de importância crítica em uma grande variedade de processos químicos, ambientais e de conversão de energia, com nanopartículas metálicas tendo sido usadas em um sem número de reações industriais.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ Historicamente, a necessidade do emprego de nanocatalisadores envolveu razões geométricas, isto é, pela necessidade de um aumento do número de sítios ativos. Entretanto, avanços na técnica de nanofabricação, principalmente a habilidade em se alcançar um alto grau de uniformidade no tamanho das partículas, permitiram demonstrar que materiais em escala nanométrica podem ter propriedades catalíticas diferentes dos materiais com partículas em escala micrométrica em função do número de efeitos não geométricos, tais como mudanças na estrutura eletrônica, nas interações catalisador-substrato e na sua morfologia.¹⁴⁹⁻¹⁵¹

Ouro metálico foi considerado por muito tempo como sendo cataliticamente inerte, até que preparações de ouro coloidal em nanoescala exploraram as propriedades catalíticas deste material, levando a uma ressurgência da pesquisa em reações catalisadas por ouro.¹⁵² O trabalho pioneiro de Haruta nos anos 80 demonstrou que mesmo ouro, inativo como um catalisador sólido, podia ser altamente ativo como catalisador desde que o tamanho da partícula fosse de poucos nanômetros.¹⁵³ Assim, uma atenção considerável foi dedicada à geração de diversas nanopartículas metálicas, como por exemplo Au, Ag, Cu, Ni, Co, Ru, Rh, Pd e Pt, devido às suas aplicações em áreas das biociências, química orgânica e, particularmente, em catálise.

Mais recentemente, observou-se um grande progresso na síntese e aplicações de nanopartículas (NP) metálicas suportadas em outros materiais nano- ou microestruturados como carbono, óxidos de ferro, silício, alumínio, titânio, magnésio, cério, hidroxiapatita, nanodiamantes ou argilas devido ao seu potencial como catalisadores heterogêneos.¹⁵⁴ O emprego de compósitos contendo nanopartículas metálicas apresenta diversas vantagens,¹⁵⁵ podendo-se destacar a capacidade do suporte sólido em reduzir a mobilidade da nanopartícula, diminuindo assim a sua probabilidade de agregação, o que é essencial para a conservação do tamanho da nanopartícula e, conseqüentemente, para a manutenção das propriedades catalíticas do nanocompósito.¹⁵⁴ O suporte normalmente participa do processo catalítico e, portanto, interações fortes entre o suporte e a nanopartícula metálica devem ser responsáveis por mudanças na sua atividade catalítica.¹⁵⁶ Além disso, como o suporte é parte integral do caminho reacional, ele pode levar a diferentes processos químicos.¹⁵⁷ Nanopartículas suportadas podem ser facilmente separadas do meio reacional, diferentemente de nanopartículas coloidais, podendo ser preparadas a um custo mínimo,

tendo por isso sido reconhecidos como catalisadores potencialmente benéficos ao meio ambiente,¹⁵⁸ já que são tão eficientes quanto os catalisadores ambientalmente agressivos comumente empregados. Exemplos de reações químicas catalisadas por nanopartículas metálicas são encontrados na oxidação de álcoois,¹⁵⁹⁻¹⁶³ em epoxidação¹⁶³, na oxidação da água¹⁶⁴ e na oxidação de monóxido de carbono.¹⁶⁵ Finalmente, há que se assinalar que o uso destes materiais em catálise tem se mostrado como um grande desafio devido à sua relação superfície-volume, assim como às suas novas propriedades que refletem o confinamento quântico por eles apresentado.

As propriedades óticas de partículas em nanoescala também são fundamentalmente distintas das partículas brutas. Nanopartículas metálicas, empregadas como catalisadores em um sem número de reações químicas, podem acoplar fortemente com a luz visível, resultante da excitação da banda de ressonância plasmônica superficial por um campo eletromagnético externo, com a excitação da banda plasmônica tendo sido empregada em reações fotocatalisadas e de transferência de carga.^{166,167} A energia absorvida na excitação da banda plasmônica é rapidamente convertida em calor. Além disso, se as partículas estão suportadas em um sólido, a transferência de calor das partículas não obedece, necessariamente, as regras clássicas da condução de calor.¹⁶⁸ Em conjunto, estes dois efeitos permitem um efeito fototérmico significativo após excitação das nanopartículas com uma quantidade de energia ótica surpreendentemente pequena e sem qualquer aquecimento significativo da estrutura do suporte. O aquecimento plasmônico permite um controle fino da localização, grandeza e duração da energia térmica, e a sua capacidade em fornecer um controle cuidadoso do aquecimento tem atraído interesse neste tipo de processo fototérmico.¹⁶⁹

Quando as nanopartículas estão rodeadas por um fluido, e não em vácuo, a energia térmica pode ser rapidamente transferida ao

substrato localizado em sua vizinhança, tornando o aquecimento plasmônico extremamente útil em reações catalíticas heterogêneas que empregam nanopartículas como catalisadores, uma vez que o calor é um componente essencial em diversas destas reações, já que, muitas delas sendo endotérmicas, há a necessidade de se fornecer calor ao sistema. Assim, nanopartículas metálicas são uma classe importante de catalisadores e fornecer luz a elas envolve geralmente uma transferência de calor.¹⁷⁰

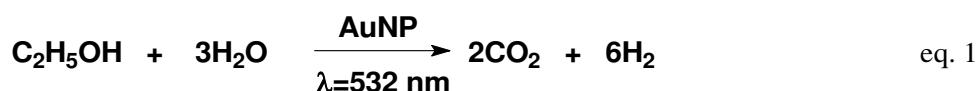
Neste ponto, deve-se salientar que o papel de uma nanopartícula metálica em uma reação, tanto em solução quanto adsorvida a um suporte sólido, não é unicamente o de gerar um efeito fototérmico. Recentemente, diversos trabalhos na literatura demonstraram claramente o papel destas nanopartículas em eventos em que a geração de calor é acompanhada efetivamente por uma ação catalítica da nanopartícula metálica no que se convencionou denominar *Catálise Assistida pela Plasmônica*¹⁷¹ e estes resultados não só têm impactado favoravelmente a ciência básica da catálise heterogênea, como também têm tido influência sobre tecnologias já estabelecidas pelo seu aspecto ambientalmente benéfico que pode permitir um desenvolvimento mais sustentável.

5. Reações Fototérmicas

O processo fototérmico em reações químicas se utiliza do fenômeno da ressonância eletrônica apresentado por nanopartículas metálicas que leva a um aquecimento das partículas do catalisador pela utilização de uma fonte de excitação de baixa potência, o qual já foi discutido anteriormente. Este aquecimento plasmônico das partículas do catalisador permite que se diminua drasticamente a massa térmica de um reator, facilitando, portanto, a sua miniaturização. Além disso, as propriedades óticas das nanopartículas são distintas das

apresentadas pelo material bruto, principalmente em relação à sua capacidade de se acoplar com a radiação na região do visível do espectro eletromagnético. Entretanto, a radiação absorvida pela nanopartícula se converte rapidamente em calor e, como os princípios da transferência de calor não se aplicam neste caso, em catalisadores constituídos por nanopartículas suportadas a transferência de calor

nanopartícula/suporte nem sempre ocorre. O primeiro exemplo da técnica denominada Catálise Assistida pela Plasmônica foi descrito por Adleman e colaboradores na reforma catalítica a vapor de etanol (equação 1) em um dispositivo de microcanal, a temperatura ambiente, empregando-se como catalisador nanopartículas de ouro com diâmetro de 20 ± 5 nm, cujo esquema vai mostrado na Figura 8.¹⁷¹



Como a reação é realizada em sistemas de microcanais, este processo pode ser incorporado a ambientes nos quais a

exposição ao calor deve ser evitada como, por exemplo, nas proximidades de circuitos eletrônicos.

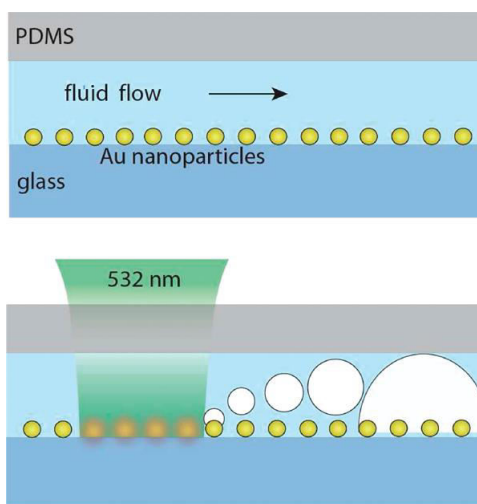
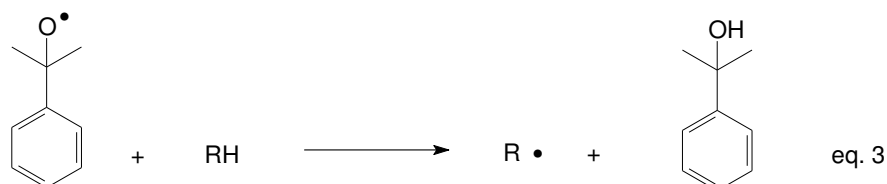
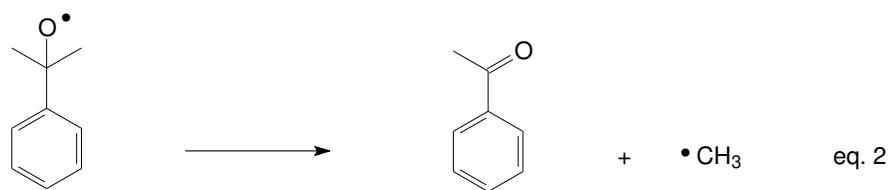


Figura 8. Esquema do processo de catálise assistida pela plasmônica. A reação é realizada em um canal microfluídico (altura de $40 \mu\text{m}$; o diâmetro da nanopartícula de ouro é de ~ 20 nm) (adaptado com permissão da referência 172. Copyright 2009 American Chemical Society)

A decomposição de peróxido de dicumila pode ser feita tanto térmica quanto fotoquimicamente, sendo que a primeira exige temperaturas elevadas ($>140^\circ\text{C}$) face à alta energia de ativação ($34,3 \text{ kcal/mol}$) necessária à quebra da ligação peroxídica. Os radicais cumiloxila formados na quebra homolítica da ligação O-O resultam na

formação de acetofenona (por quebra da ligação $\alpha\text{-C-C}$ e eliminação de radical metila) ou de 2-fenil-2-propanol (por abstração de hidrogênio do meio), em uma razão 97:3. (Esquema 3). Com o objetivo de simplificação na análise dos produtos, metanol pode ser adicionado ao meio e, neste caso, o único produto formado é o 2-fenil-2-propanol.



Esquema 3. Reações para o radical cumiloxila

Uma combinação da excitação com laser pulsado ($\lambda = 532 \text{ nm}$) e da técnica de *laser-drop* (ver acima) permitiu o estudo do efeito fototérmico na decomposição do peróxido de dicumila mediada pela plasmônica. Neste caso foram empregadas como catalisador nanopartículas de ouro (AuNP) esféricas, de 12,7 nm de diâmetro, que apresentam banda de ressonância plasmônica superficial a 530 nm. A sua irradiação em solução aquosa

contendo peróxido de dicumila ($E_a = 34,3 \text{ kcal/mol}$) e metanol, a temperatura ambiente, resulta na decomposição completa do peróxido, com a formação correspondente de 2-fenil-2-propanol, o que mostra a possibilidade de reações que necessitam de altas energias poderem ser executadas a temperatura ambiente (Figura 9).¹⁷²

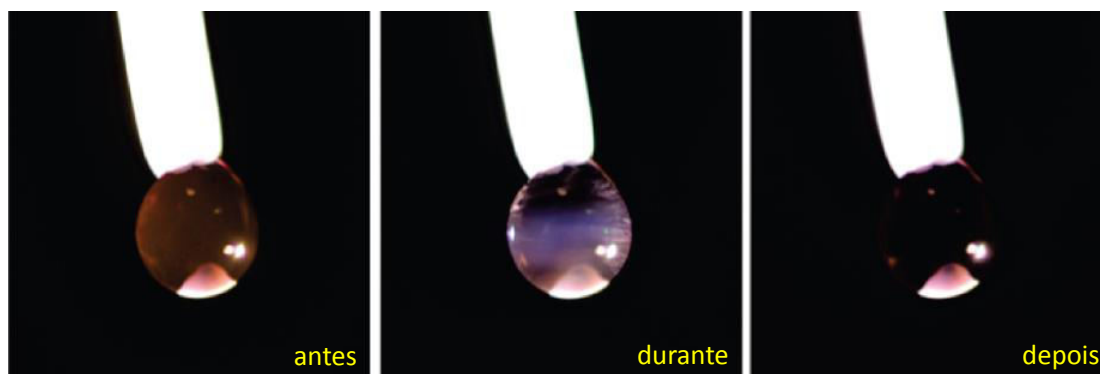


Figura 9. Fotografias da técnica de *laser-drop* tiradas antes, durante e depois da irradiação da solução contendo AuNP e peróxido de dicumila, a 532 nm. Note a coloração avermelhada da solução antes da irradiação (nanopartículas de ouro monodispersas) e a coloração azulada (nanopartículas de ouro agregadas) durante a irradiação. (adaptado com permissão da referência 172. Copyright 2011 American Chemical Society)

Moléculas do endoperóxido de antraceno e derivados podem ser ancoradas na superfície das AuNP através de ligações S-Au e quando submetidas à irradiação por um

laser pulsado a 532 nm, correspondente à excitação da banda de ressonância plasmônica superficial das nanopartículas de ouro, resultam na liberação de oxigênio

singlete ($^1\text{O}_2$), consequência do aquecimento fototérmico, o que pode abrir caminho para o desenvolvimento futuro da terapia fotodinâmica (Figura 10),¹⁷³ principalmente se levarmos em conta que este método prescinde da oxigenação da célula. Células cancerígenas são menos oxigenadas do que as células saudáveis o que deixa de ser um problema quando se utiliza esta técnica de

liberação fototérmica de oxigênio a partir do endoperóxido correspondente, uma vez que o agente formador de $^1\text{O}_2$ carrega a sua própria molécula de oxigênio. É interessante salientar que o número de moléculas de endoperóxido por nanopartícula é de aproximadamente 4300, o que torna altamente eficiente a liberação localizada de oxigênio singlete no ambiente celular.

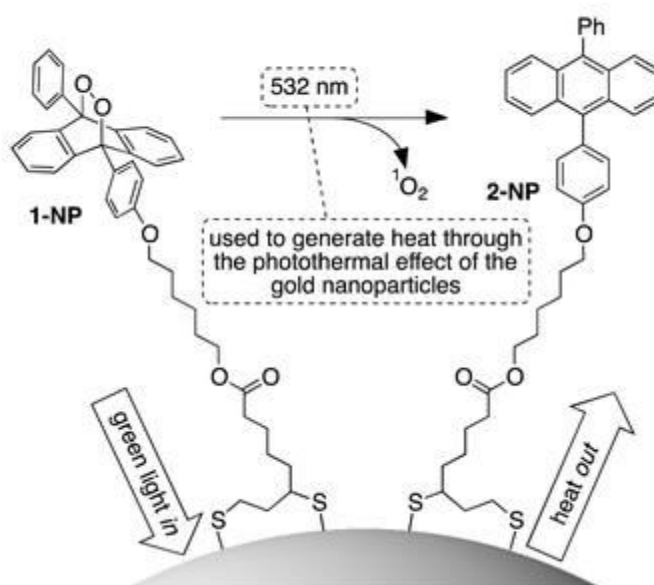


Figura 10. Liberação de oxigênio singlete a partir de endoperóxidos de antraceno ancorados em uma superfície de AuNP (Reproduzido da referência 173 sob autorização da Royal Society of Chemistry)

A reação de Diels-Alder, que envolve uma cicloadição [4+2] seletiva entre um dieno e um dienófilo não requer iniciadores, catalisadores ou reagentes de acoplamento e não fornece subprodutos, sendo um método extremamente conveniente para se funcionalizar nanopartículas de ouro, principalmente para emprego em materiais biológicos, nos quais as reações devem se passar em meio aquoso.^{174,175} Por outro lado, a reação retro-Diels-Alder é altamente indicada para estudos acerca do efeito fototérmico na liberação de moléculas mais complexas, uma vez que a temperatura na qual ela é ativada pode ser definida com uma certa precisão pela escolha correta do dieno e do dienófilo. O derivado 7-oxa-biciclo-

[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxílico imida contendo fluoresceína (Figura 11) quando ancorado em catalisadores tipo núcleo/camada constituídas por nanopartículas de sílica (SiO_2 , núcleo) e de ouro (camada) é não-fluorescente devido ao processo de supressão da fluoresceína pelas nanopartículas de ouro em sua vizinhança.^{176,177} A irradiação deste derivado no comprimento de onda correspondente à banda de ressonância plasmônica superficial do ouro ($\lambda_{\text{ps}} = 532 \text{ nm}$) resulta em uma reação retro-Diels-Alder por um efeito fototérmico, com a consequente liberação do corante fluoresceína que, livre no meio, é capaz de emitir fluorescência facilmente detectável (Figura 11).¹⁷⁸

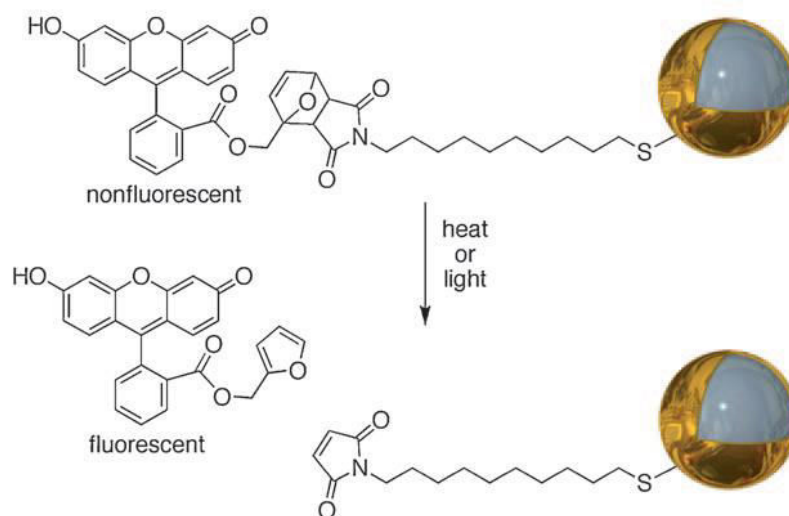


Figura 11. Liberação do corante fluoresceína da superfície de uma nanopartícula tipo núcleo/camada de sílica@AuNP pelo emprego do efeito fototérmico (Reproduzido da referência 178. Copyright 2009 John Wiley and Sons)

Como discutido anteriormente, o efeito fototérmico resultante da irradiação de nanopartículas de ouro tem sido empregado na liberação controlada de fármacos,⁷⁶⁻⁷⁸ podendo ser empregado também na liberação de oligonucleotídeos terapêuticos. Caso estes oligonucleotídeos estejam ancorados às AuNP por ligação de enxofre, a sua liberação resulta tanto na perda da estabilidade das nanopartículas quanto à geração de tióis, que apresentam uma grande citotoxicidade. Para sobrepujar este problema, têm sido empregados bioconjugados contendo fitas duplas de DNA nas quais somente uma das fitas está ligada às nanopartículas de ouro. Sob condições controladas é possível, portanto, liberar a fita que não contém o grupo tiolato. Com isso, nem a estabilidade das nanopartículas é afetada e nem a célula sofre qualquer dano

pela presença dos grupos tiol.

DNA ancorado na superfície de nanopartículas de ouro por ligações Au-S pode ser liberado por dois mecanismos distintos: termólise da ligação Au-S ou desnaturação térmica, que é o princípio da terapia gênica controlada por luz.¹⁷⁹ A irradiação com laser pulsado ($\lambda = 532$ nm, potência do pulso: 100 mW) de conjugados contendo fita dupla de DNA/AuNP nos quais ou a fita ancorada ou a fita complementar são funcionalizadas com um marcador fluorescente, quando em presença de 200 mM NaOAc contendo 10 mM $Mg(OAc)_2$, favorecem a desnaturação sobre a quebra da ligação Au-S em uma razão 6:1 (Figura 12). Em nenhum dos casos qualquer das duas fitas sofreu qualquer transformação química.¹⁸⁰

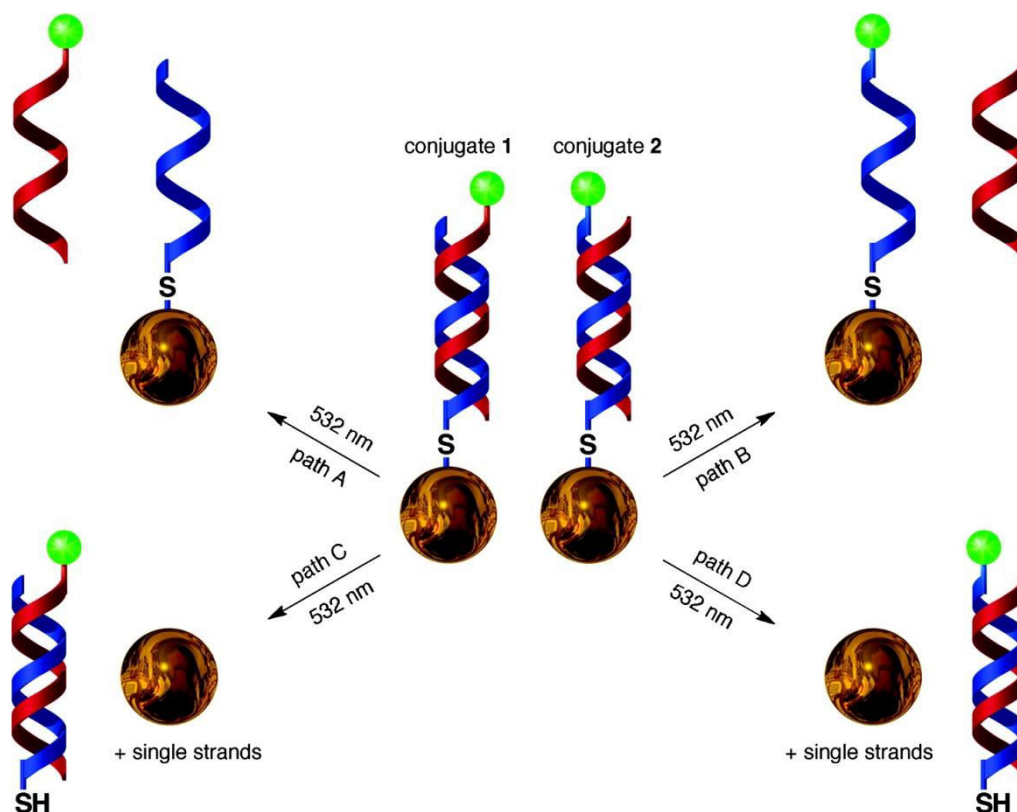


Figura 12. Liberação fototérmica de DNA marcado com uma espécie fluorescente a partir de conjugados dsDNA-AuNP (Reproduzido da referência 180. Copyright 2010 American Chemical Society)

6. Fotocromismo

Reações fotocromicas são aquelas nas quais estados com estruturas diferentes podem ser interconvertidos sob a influência da radiação luminosa.¹⁸¹⁻¹⁸⁴ Exemplos de fotocromismo são apresentados pela isomerização *cis/trans* em azobenzenos¹⁸⁵⁻¹⁸⁹ e pela reação de ciclização/abertura em diariltenos,¹⁹⁰⁻¹⁹² em espiro-piranos^{193,194} e em oxazinas.¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ A formação de diferentes estruturas em reações fotocromicas, resulta, naturalmente, em que o espectro de absorção de ambas as formas seja distinto, o que permite que se possa, frequentemente, empregar técnicas espectroscópicas (absorção no UV-vis e emissão de fluorescência) na sua observação.

A isomerização *trans-cis* de azobenzenos tem aplicação em eletrônica, armazenamento de energia e em dispositivos

moleculares, resultado da conversão do isômero *trans*, termodinamicamente mais estável, ao isômero *cis* sob condições de irradiação na região do ultravioleta. Por outro lado, a transformação *cis-trans* ocorre termicamente ou por excitação no visível em função da sua baixa energia de ativação (23 kcalmol⁻¹). A isomerização *trans-cis* de azobenzenos substituídos pode ser catalisada por nanopartículas de ouro, com a substituição em *para* afetando consideravelmente a velocidade de isomerização.¹⁹⁸ Isto sugere a presença de uma interação superfície da nanopartícula/azobenzeno, a qual permite a ocorrência de um processo inicial de transferência de elétron que resulta na formação do cátion radical do azobenzeno e que é responsável pelo processo de isomerização pela possibilidade de rotação livre da ligação N-N, como sugerido na proposta mecanística mostrada na Figura 13.

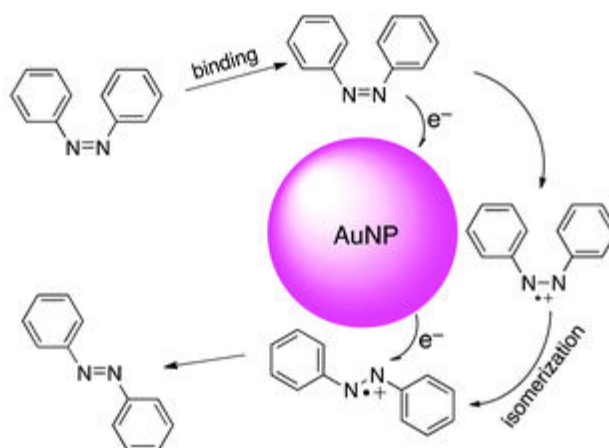
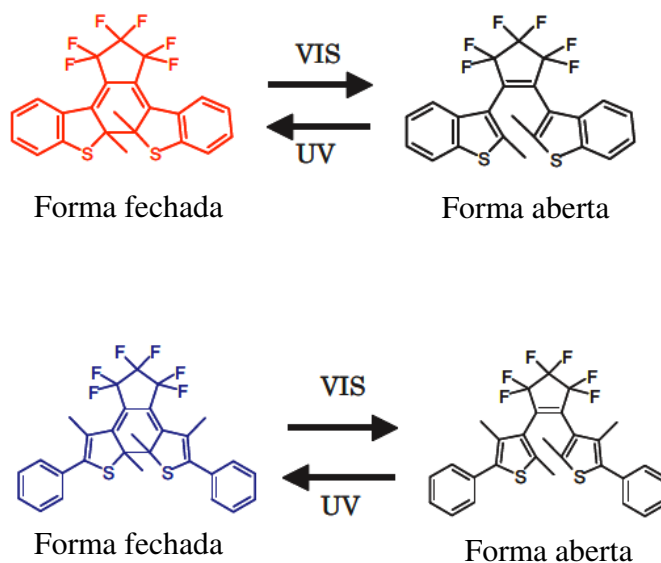


Figura 13. Proposta Mecanística para a isomerização *trans-cis* em azobenzenos catalisada por AuNPs (Reproduzido da referência 198 sob autorização da Royal Society of Chemistry)

A reação de fotocicloversão dos diariltenos 1,2-bis(2,4-dimetil-5-phenyl-3-tienil)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopenteno (*b-DE*) and 1,2-bis(2-metil-1-benzotiofen-3-il)perfluorociclopentene (*r-DE*) (Esquema 4) em presença de nanopartículas de ouro foi estudada empregando-se dois tipos de substrato.¹⁹⁹ No primeiro caso, um conjunto de dímeros de nanopartículas de ouro foi integrado a uma lâmina de vidro, com a altura de cada dímero e a distância entre eles sendo mantidas constante (altura de 30 nm e distância de 140 nm). O segundo método consistiu de uma lâmina de vidro com nanopartícula de ouro esféricas de 30 nm sendo covalentemente ligadas à sua superfície. Em ambos os casos, a irradiação das nanopartículas de ouro na sua banda de ressonância plasmônica superficial resultou na reação fotocromica de abertura do anel dos diariltenos sob estudo, com um fator de intensificação da reação de 1,5 a 2,5. Efeitos

fototérmicos resultantes da transformação de luz em calor quando da excitação de nanopartículas de ouro na sua banda de ressonância plasmônica superficial estão frequentemente envolvidos em reações envolvendo AuNP. Entretanto, como no presente exemplo a variação de temperatura do meio foi de cerca de 0,01 K quando da irradiação na região do visível, tal efeito não foi considerado.

A irradiação com luz visível de nanopartículas de ouro recobertas com polímeros contendo diarilteno (Au-poli(DE)) (Figura 14) dispersos em solução leva a uma reação de fotocicloversão, a qual é acelerada nas proximidades da nanopartícula de ouro, o que pode ser facilmente observado por métodos espectroscópicos.²⁰⁰ O descoloramento da forma fechada do diarilteno ocorre a uma distância de 9-12 nm da superfície da nanopartícula como mostrado na Figura 15.



Esquema 4. Estruturas moleculares e reações fotocromicas em derivados de diariletilenos

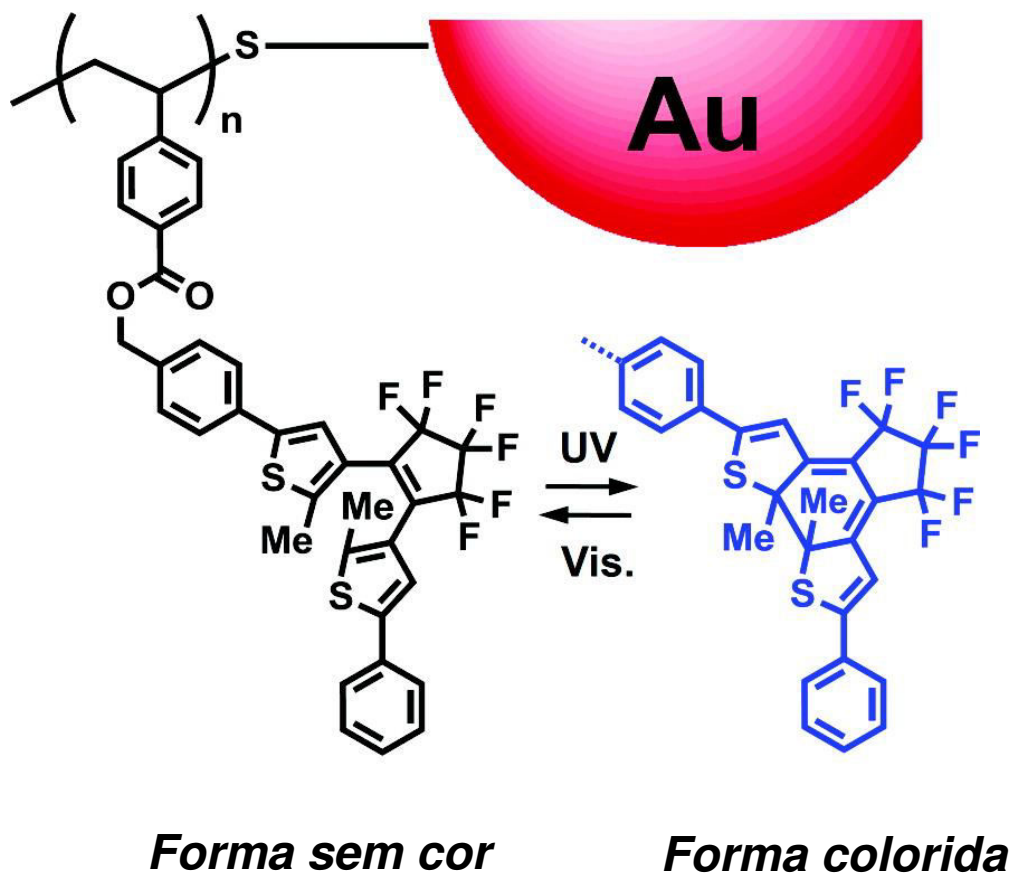


Figura 14. Reação de fotocicloversão em poli-diariletilenos ancorados em AuNP (Adaptado com permissão da referência 200. Copyright 2011 American Chemical Society)

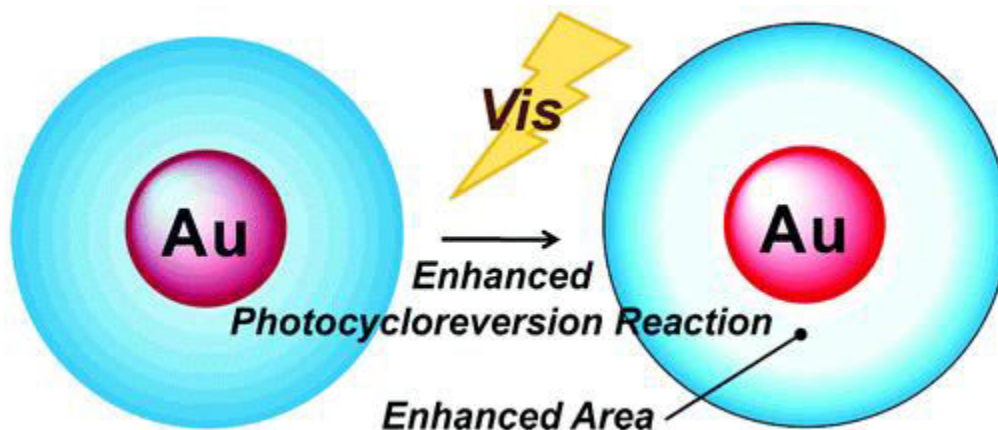
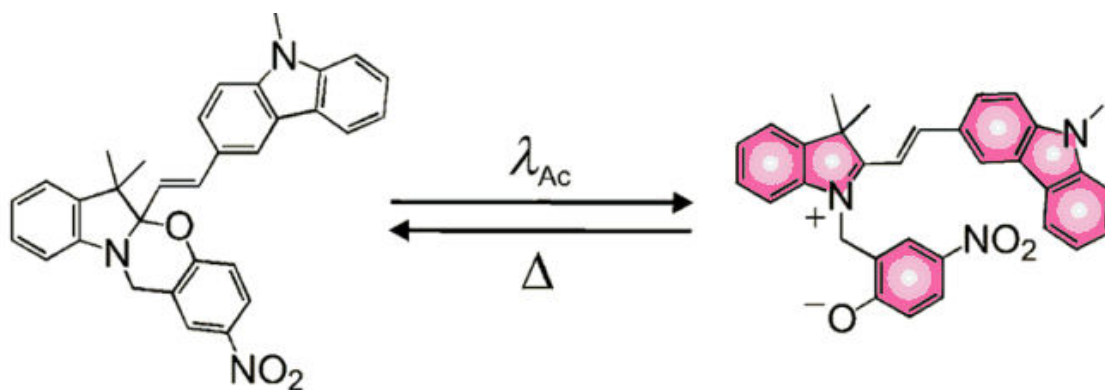


Figura 15. Representação esquemática da reação de fotocicloversão como uma função da distância da AuNP (Reproduzido com permissão da referência 200. Copyright 2011 American Chemical Society)

Resultados similares foram encontrados quando a reação de cicloversão de Au-poli(DE) foi estudada no estado sólido. Neste caso, a banda de ressonância plasmônica superficial das AuNP foi deslocada para o vermelho, função da menor distância entre partículas.²⁰¹

A ligação de um fluoróforo como carbazol ao grupo fotocromico oxazina (esquema 5) permite a ativação reversível da emissão de fluorescência. Um processo envolvendo dois fótons leva então à observação da fluorescência: o primeiro fóton, proveniente de um laser pulsado resulta na abertura do anel oxazínico, enquanto que a concomitante e seletiva excitação por um segundo fóton produz o cromóforo carbazol excitado que,

então, é responsável pela emissão de fluorescência. O decaimento térmico desta espécie ocorre em uma escala de tempo de sub-microsegundos, regenerando a espécie não emissiva contendo o anel oxazina intacto. Tal fenômeno é também observado quando da adição de nanopartículas de prata ao meio pela excitação na região do visível, empregando-se um laser de onda contínua.²⁰² Isto é consequência do fato de que a interação resultante entre a radiação eletromagnética e os plasmons superficiais das AgNP pode afetar cromóforos nas suas proximidades levando a transições eletrônicas e permitindo, assim, a ocorrência de processos fotoquímicos.



Esquema 5. Interconversão fotoinduzida reversível para os isômeros contendo o anel oxazínico fechado (a) e aberto (b)

Este efeito foi bem demonstrado no estudo da supressão do estado excitado triplete de azul de metileno por nanopartículas de ouro, em solução aquosa.²⁰³ A alta constante de velocidade de supressão encontrada ($>10^{13} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$), bem superior à constante de velocidade de difusão da água, o solvente empregado, foi atribuída a uma distribuição randômica do triplete de azul de metileno resultante de interações do tipo antena (transmissor/receptor) com os plasmons das AuNP.

7. Produção de Hidrogênio por Cisão da Água

Um dos grandes desafios a ser enfrentado pela humanidade é a substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia que possam fazer frente à grande demanda de energia tanto pelo aumento da população mundial quanto pelo crescimento da produção industrial. Este desafio deve ser respondido pela implementação de tecnologias de baixo custo e utilizando materiais abundantes. O Sol é uma fonte de energia limpa e barata, empregada pela Natureza na sustentação de todas as formas de vida no planeta Terra. Essa energia pode ser captada e armazenada pela produção fotocatalítica de hidrogênio, sendo recuperada, quando desejado, sob a forma de energia térmica, em motores de combustão interna, ou como energia elétrica, em células a combustível. É energia limpa (sem resíduos além de água), renovável, e de custo cada vez mais baixo – e é, também, um reagente industrial de fonte impoluta que irá contribuir para uma química verde e sustentável, e provável solução para os diversos problemas ambientais causados pela utilização excessiva e indiscriminada de combustíveis fósseis. Uma molécula irradiada nas proximidades de uma nanopartícula pode sofrer interações transmissor/receptor do tipo antena. Assim, a irradiação de uma nanopartícula pode liberar energia a uma

molécula orgânica estrategicamente localizada na sua vizinhança através de interações com o campo *plasmônico* e poucos estudos sistemáticos foram realizados mostrando como a excitação plasmônica e a localização de luz podem ser empregadas visando a um aumento da eficiência da produção fotocatalítica de hidrogênio.

A produção de hidrogênio tem sido extensivamente investigada objetivando a conversão de energia solar tanto em energia química quanto em elétrica. Diversas razões apontam para a utilização de hidrogênio como fonte de energia, entre elas: a) a nossa demanda por energia elétrica é incompatível com a variação sazonal e diária da irradiação solar, o que faz com que a conversão direta energia solar a energia elétrica possa suprir somente de 10 a 30% da demanda mundial;²⁰⁴ b) a produção e uso de hidrogênio tem a água como reagente e produto, a qual é uma fonte acessível e limpa; c) hidrogênio de alta pureza tem um grande mercado na indústria química, o que permitirá que se consiga uma economia de escala em tecnologias que envolvam a transformação energia solar-hidrogênio. Assim, a armazenagem de energia solar sob a forma de hidrogênio consistirá em uma etapa essencial para a conversão de energia de forma sustentável, uma vez que, em um futuro breve, o hidrogênio será empregado tanto como combustível como também como agente redutor na produção de outros combustíveis.

Desde a descoberta da possibilidade de geração de hidrogênio pela cisão da água através um processo fotoeletroquímico empregando TiO_2 , a preparação de novos semicondutores que pudessem ser utilizados como fotocatalisadores sofreu um grande avanço, podendo-se citar entre eles óxidos de cátions metálicos possuindo configuração d^0 e d^{10} . Nestes casos, a sua banda de condução é composta por orbitais d e sp , enquanto que a banda de valência consiste de orbitais $2p$ do oxigênio.²⁰⁵ Apesar do desenvolvimento destes novos semicondutores durante os últimos quarenta anos, eles sofrem da

restrição de só poderem ser empregados na região do ultravioleta do espectro eletromagnético, o que corresponde a uma pequena fração ($\sim 4\%$) do espectro solar.²⁰⁵ Como a luz visível constitui 46% deste espectro, o desenvolvimento de novos semicondutores para a produção de hidrogênio em larga escala, e que possam agir como fotocatalisadores estáveis e altamente eficientes na região do visível do espectro solar, apresentou um grande avanço nos últimos anos, para o que tem se lançado mão de plasmons superficiais de nanopartículas metálicas, um campo novo e fértil, exigindo ainda uma infinidade de

estudos básicos visando ao completo entendimento desse processo, assim como o desenvolvimento de novos materiais.

Dois fatores principais justificam a utilização de nanocompósitos contendo nanopartículas metálicas em conjunção com semi-condutores na produção de hidrogênio (Figura 16): uma maior absorção ótica e a possibilidade de injeção e separação de carga assistida pelos plasmons superficiais da nanopartícula metálica, uma vez que estas nanopartículas na superfície do semi-condutor podem auxiliar na transferência de elétron do catalisador.

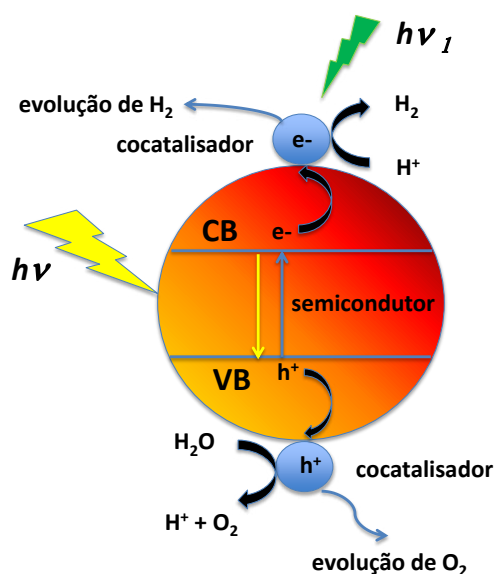


Figura 16. Etapas primárias no mecanismo de cisão da água para a produção de hidrogênio: a) formação de condutores de carga por excitação fotônica; b) recombinação das cargas gerando calor; c) caminho oxidativo envolvendo vacâncias na banda de valência; d) caminho redutivo envolvendo elétrons da banda de condução

Apesar da sua relevância, poucos exemplos são encontrados na literatura acerca da utilização destes nano compósitos na produção de hidrogênio, tendo sido selecionados os apresentados a seguir. A importância da utilização de nanopartículas metálicas associadas a semi-condutores pode ser claramente comprovada em trabalho recente de Garcia e colaboradores.²⁰⁶ Assim, a irradiação na região do UV de óxido de

cério (II), na presença de sais de prata como agente de sacrifício, resulta na produção de hidrogênio com baixa eficiência. Empregando-se nanopartículas de ouro suportadas em óxido de cério (II) (AuNP@CeO_2) nenhum efeito foi observado quando da irradiação no UV. Entretanto, sob irradiação no visível ($\lambda > 400 \text{ nm}$), onde CeO_2 não mostra nenhuma atividade na produção de hidrogênio, AuNP@CeO_2 alcança maiores

velocidades de reação do que CeO_2 , o que demonstra claramente o efeito dos plasmons superficiais das nano partículas de ouro.

O fotocatalisador Au-Pt@TiO_2 preparado pelo método de co-impregnação forneceu uma maior velocidade de evolução de hidrogênio do que Pt@TiO_2 ou Au@TiO_2 o que pode ser explicado pela maior facilidade de dessorção de hidrogênio pelo catalisador bi-metálico ou pelo aumento da absorção de luz visível pela banda de ressonância plasmônica superficial por parte das nanopartículas de ouro.²⁰⁷ Mais recentemente, nanobastões de ouro modificados por nanopartículas de platina (PtNP) tiveram a sua alta eficiência demonstrada na produção de hidrogênio assistida pela plasmônica quando da irradiação no visível ou no infravermelho próximo.²⁰⁸ Nanobastões de ouro apresentam maior possibilidade de absorção de radiação na região do visível uma vez que a sua geometria permite a presença de ressonância plasmônica superficial no sentido longitudinal, diferentemente das nanopartículas de ouro esféricas.^{209,210} Por outro lado, estes nanobastões de ouro podem transferir elétrons de maneira eficiente para as PtNP, que são então responsáveis pela produção altamente eficiente de hidrogênio no processo fotocatalítico.

O emprego de nanopartículas metálicas em sistemas fotocatalíticos pode resultar na corrosão das nanopartículas, o que pode ser minimizado pelo emprego de compósitos isolante/nanopartícula do tipo núcleo/camada. Além disso, o acoplamento de semicondutores nanoestruturados com nanopartículas em uma geometria núcleo/camada leva a um aumento

considerável na eficiência de diversos processos fotocatalíticos, consequência muitas das vezes da supressão do processo de transferência eletrônica reversa, como observado no caso de nanopartículas de ouro ou de prata contendo uma camada externa de TiO_2 ou SiO_2 . Nestes casos, podem ocorrer tanto efeitos plasmônicos superficiais, como para SiO_2 , quanto de transferência de elétrons, como para TiO_2 que, por ser um semicondutor, pode carregar negativamente as nanopartículas de ouro contidas no núcleo do nanocompósito.²¹¹

Devido a isso, fotocatalisadores mais complexos para a produção de hidrogênio foram preparados a partir de nanopartículas de CdS imobilizadas em nanopartículas do tipo camada/núcleo constituídas de SiO_2 (camada) e nanopartículas de ouro (núcleo).²¹² Neste caso, a camada de sílica age como um isolante, impedindo a transferência direta de elétrons do CdS excitado às nanopartículas de ouro (Figura 17). A atividade fotocatalítica deste nanocompósito para a produção de hidrogênio depende da distância entre as nanopartículas de CdS e de ouro devido ao campo elétrico produzido pela fotoexcitação na banda de ressonância plasmônica superficial das AuNP. Um aumento do tamanho do núcleo resulta em um aumento da distância ótima CdS/AuNP o que afeta a eficiência do fotocatalisador. Assim, para nanocompósitos contendo uma camada de SiO_2 de 17 nm foram obtidos até $10 \mu\text{mol}$ de H_2 após irradiação por 300 minutos com uma lâmpada de xenônio de 300 W ($\lambda > 350 \text{ nm}$), quantidade muito superior à obtida quando somente nanopartículas de CdS forma empregadas.

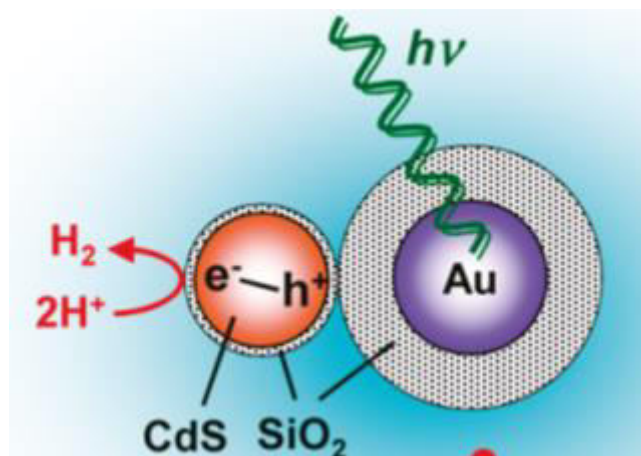
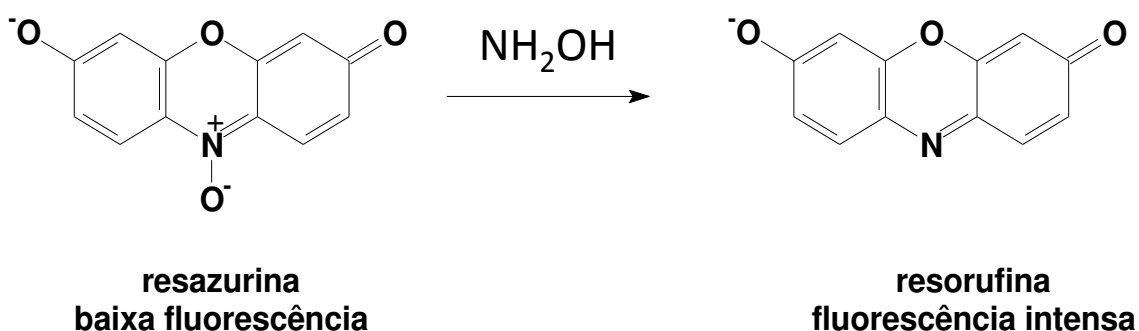


Figura 17. Fotocatalisadores para a produção de hidrogênio formados por nanopartículas de CdS imobilizadas em nanopartículas do tipo camada/núcleo (SiO₂-camada e AuNP-núcleo) (adaptado com permissão da referência 212. Copyright 2011 American Chemical Society)

8. Reações de Redução

A redução de resazurina a resorufina (esquema 6) pode ser facilmente acompanhada por métodos colorimétricos ou fluorimétricos. No primeiro caso, observa-se uma mudança significativa na coloração da

resazurina ($\lambda_{\max} = 603 \text{ nm}$) quando comparada à forma reduzida, resorufina ($\lambda_{\max} = 570 \text{ nm}$). Com relação à fluorescência, a mudança é ainda mais drástica, uma vez que resazurina apresenta uma fluorescência muito fraca comparada à forte emissão de fluorescência de resorufina ($\lambda_{\text{emi}} = 582 \text{ nm}$) (Figura 18).



Esquema 6. Reação de redução de resazurina a resorufina em presença de hidroxilamina

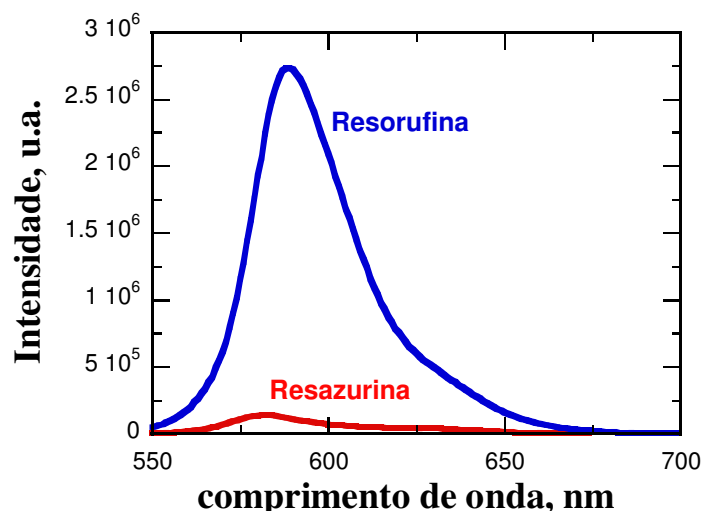


Figura 18. Espectros de emissão de fluorescência para resazurina (azul) e resorufina (vermelho). ($A = 0,1$ para ambas as soluções; $\lambda_{exc} = 532$ nm)

Em uma série de trabalhos recentes, Chen e colaboradores mostraram claramente que nanopartículas de ouro podem atuar como catalisadores efetivos nesta reação de redução.²¹³⁻²¹⁶ A excitação plasmônica de uma solução aquosa de nanopartículas de ouro (532 nm) na presença de resazurina e hidroxilamina resulta na formação de resorufina através uma fotorredução catalítica com grande eficiência quando se

emprega na excitação um laser pulsado ($\lambda = 532$ nm; 8 ns) ou diodos emissores de luz (LED; $\lambda = 530$ nm). A reação catalítica é ativada termicamente pelas AuNP através das altas temperaturas alcançadas pela excitação plasmônica. A técnica de *laser-drop* aplicada a esta reação (ver acima) resultou na fácil observação do processo de redução pela mudança instantânea da coloração da solução como pode ser visto na Figura 19.²¹⁷

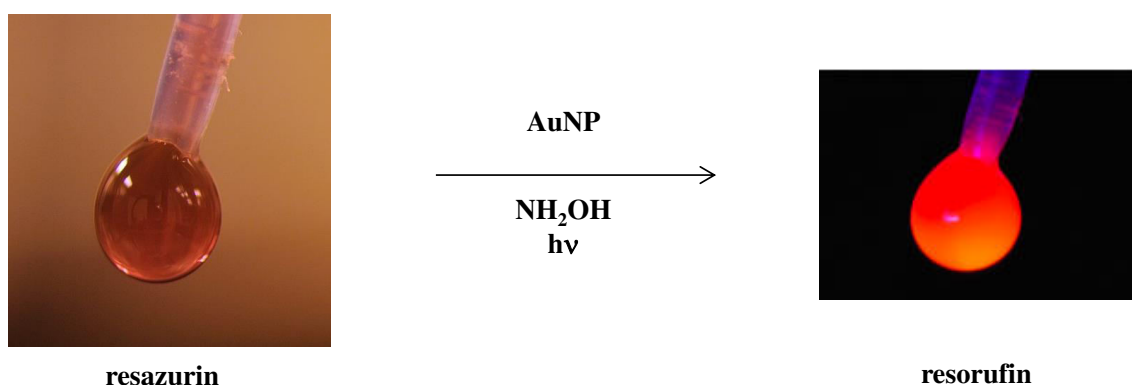
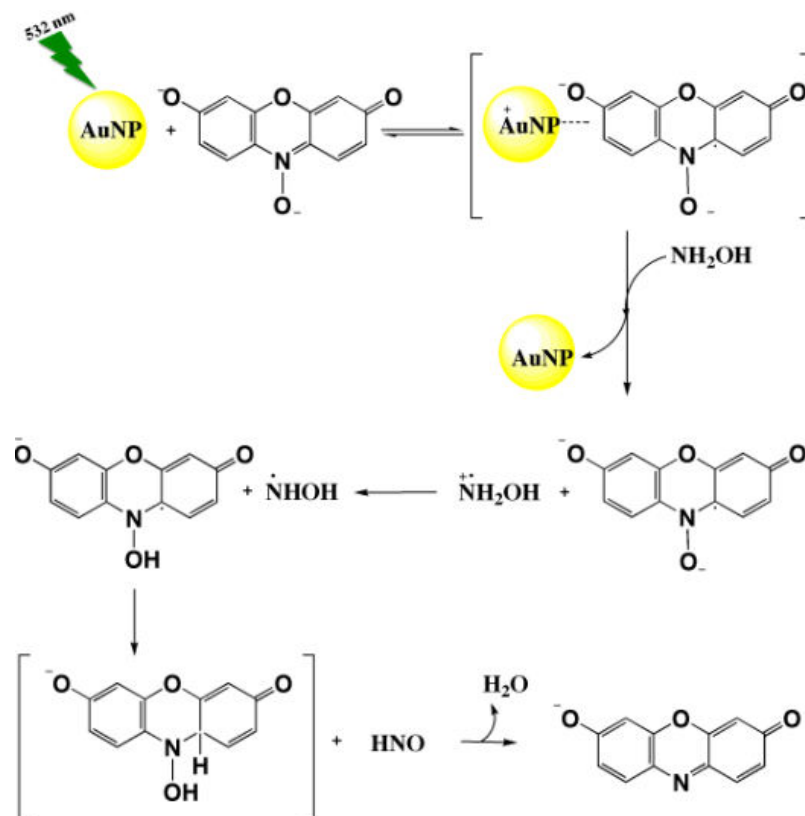


Figura 19. Fotos de uma gota ($\sim 10 \mu\text{L}$) contendo resazurina, AuNP e NH_2OH antes (esquerda) e durante (direita) a excitação empregando a técnica de *laser-drop* ($\lambda_{exc} = 532$ nm). A mudança de coloração da gota é consequência da formação de resorufina

O mecanismo proposto para esta reação estabelece que as nanopartículas de ouro desempenham o papel tanto de funcionar tanto como um nanoaquecedor, através da excitação da sua banda de ressonância plasmônica, quanto como um catalisador. Além disso, a dependência da fluorescência

com a concentração de hidroxilamina indica que este redutor deve estar envolvido na etapa lenta da reação, assistindo a liberação do produto reduzido, isto é resorufina, da superfície da nanopartícula de ouro (esquema 7).



Esquema 7. Mecanismo proposto para a redução de resazurina a resorufina fotocatalisada por AuNP em presença de NH_2OH

A redução térmica de *para*-nitrofenol por boridreto de sódio, catalisada por nanoestruturas de ouro, resulta na formação exclusiva de *para*-aminofenol.^{218,219} Por outro lado, quando a reação é catalisada pelos plasmons superficiais de nanopartículas de prata, *para*-nitrotiophenol (pNTP) sofre dimerização formando *para,para*-dimercaptoazobenzene (DMAB), com o

comprimento de onda de excitação e a potência do laser tendo efeito substancial sobre a velocidade da reação (Figura 20). Estes resultados vêm demonstrar o potencial da utilização da excitação na banda de ressonância plasmônica de nanopartículas quando se emprega também nanopartículas de prata (AgNP) como catalisador.²²⁰

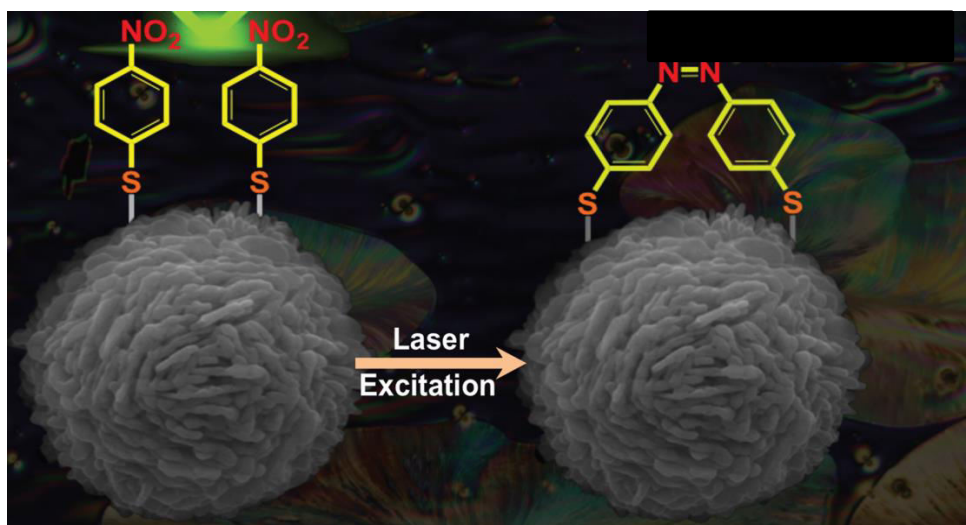


Figura 20. Reação de dimerização de *para*-nitrotiophenol (pNTP) a *para,para'*-dimercaptoazobenzene (DMAB) catalisada pelos plasmões superficiais de nanopartículas de prata (adaptado da referência 220 sob autorização da Royal Society of Chemistry)

A redução direta de compostos nitroaromáticos a azobenzenos também pode ser realizada através um processo fotocatalítico empregando-se a banda de ressonância plasmônica superficial de nanopartículas de ouro suportadas em óxido de zircônio (AuNP@ZrO₂), cujo mecanismo vai mostrado na Figura 21.²²¹ Como neste

caso a reação não envolve altas pressões e altas temperaturas o processo é muito mais controlado, simples e ambientalmente benéfico, além do que é evitada a formação dos subprodutos derivados do agente redutor, geralmente metais de transição nocivos ao meio ambiente.

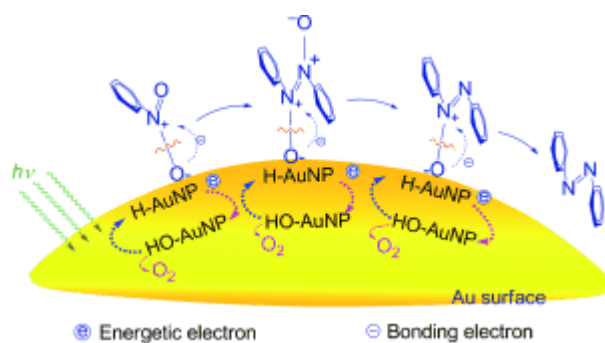


Figura 21. Mecanismo para a redução fotocatalítica de compostos nitroaromáticos. H-AuNP reage com as ligações N-O produzindo espécies HO-AuNP, as quais sofrem decomposição para produzir moléculas de oxigênio e H-AuNP (reproduzido com permissão da referência 221. Copyright 2012 John Wiley and Sons)

Em trabalho recente, Ke e colaboradores mostraram que nanopartículas de ouro suportadas em óxido de cério (IV) (AuNP@CeO₂) quando irradiadas na região

do visível são capazes de reduzir compostos nitroaromáticos a azocompostos, hidrogenar azobenzeno a hidrazobenzeno, reduzir cetonas a álcoois e desoxigenar epóxidos a

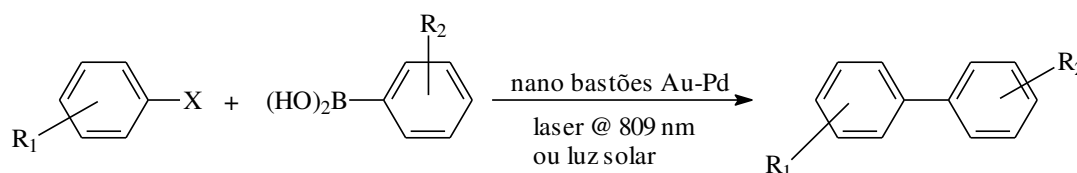
alquenos a temperatura ambiente, empregando 2-propanol como agente redutor.²²² Após absorção de luz no visível, devido ao efeito da ressonância plasmônica superficial, AuNP@CeO₂ podem abstrair hidrogênio do 2-propanol formando AuNP-H que é a espécie ativa no processo de redução dos grupos funcionais N=O, N=N, C=O, ligação dupla e ligações epóxido.

9. Outras Transformações Químicas

A reação de acoplamento de Miyaura-Suzuki envolve a formação de biarilas a partir

da reação entre um ácido borônico de arila e um halogeneto de arila, empregando-se como catalisadores complexos de paládio (0), com a reação sendo conduzida, portanto, em condições de catálise homogênea. Este tipo de catalisador vem sendo substituído por nanopartículas bimetálicas de paládio e ouro suportadas em óxidos metálicos, como óxido de zircônio,²²³ ou por nanopartículas de paládio depositadas em nanobastões de ouro (esquema 8),²²⁴ tendo sido claramente demonstrado que o aumento da atividade fotocatalítica, empregando-se estes catalisadores, está intimamente relacionado ao efeito plasmônico das nanopartículas de ouro.

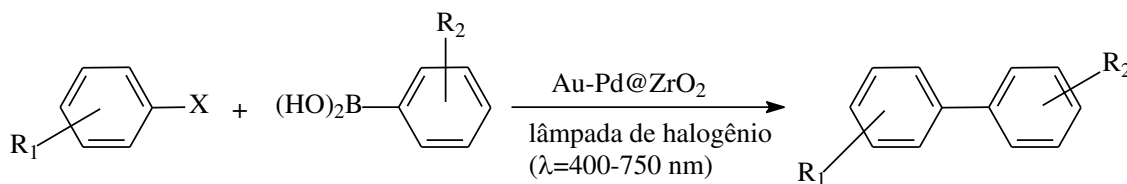
A)



X = I; R₁ = H; R₂ = H

X = Br; R₁ = 2-OCH₃, 3-OCH₃, 4-OCH₃; R₂ = 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃

B)



X = I; R₁ = 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃, 4-OCH₃, 4-H; R₂ = 4-H, 4-OCH₃, 4-CHO, 4-(CH₃)₂N

Esquema 8. Reações de acoplamento de Miyaura-Suzuki catalisadas por nanopartículas bimetálicas de paládio e ouro

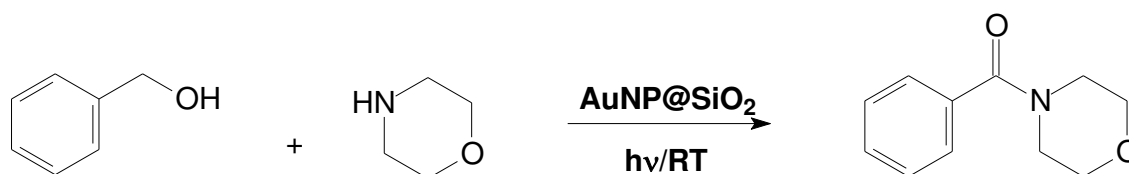
A síntese de 4-benzoilmorfolina a partir de álcool benzílico e morfolina foi catalisada por

nanopartículas de ouro suportadas em SiO₂ (AuNP@SiO₂), a temperatura ambiente. A

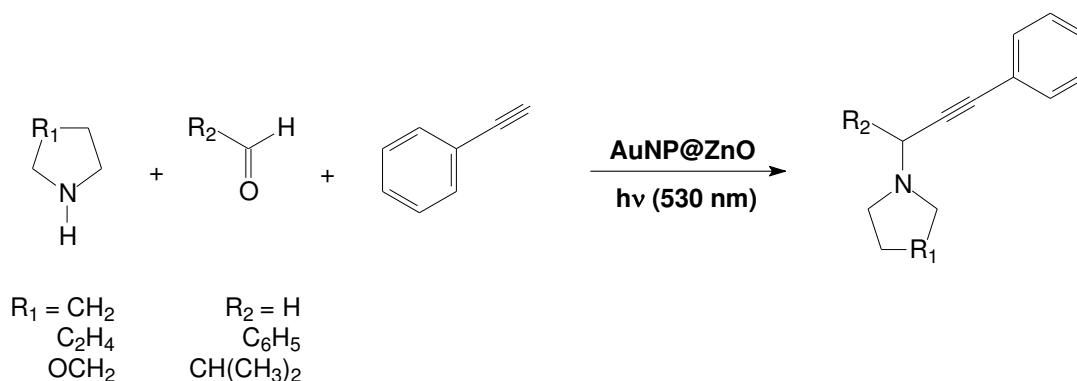
irradiação do catalisador a 532 nm, absorção máxima da sua banda de ressonância plasmônica superficial, leva à formação inicial de benzaldeído, através da oxidação pela água oxigenada presente no meio, seguida pela reação de amidação (esquema 9). Esta reação também foi empregada na síntese de *N*-metil-*N*-benzilbenzamida (a partir de *N*-metil benzilamina) e de *N*-benzilamida (a partir de benzilamina) com alto rendimento e seletividade. Uma série de outros catalisadores apresentando banda plasmônica, como nanobastões de ouro e nanopartículas de ouro suportadas em diversos óxidos, foi também investigada,

entretanto os resultados não foram promissores, ou porque as reações apresentaram baixo rendimento ou porque os catalisadores não foram estáveis no meio, diferentemente de AuNP@SiO₂ que preservou 90% da sua atividade inicial após, no mínimo, dois re-usos.²²⁵

Propargilaminas foram sintetizadas em rendimentos satisfatórios (50-95%) pela excitação dos plasmons superficiais de nanopartículas de ouro suportadas em óxido de zinco (AuNP@ZnO) em presença de um aldeído, uma amina e fenilacetileno (esquema 10).²²⁶



Esquema 9. Reação de oxidação/amidação de benzil álcool e morfolina a *N*-benzilamida catalisada por AuNP@SiO₂



Esquema 10. Síntese de propargil amina catalisada por AuNP@ZnO

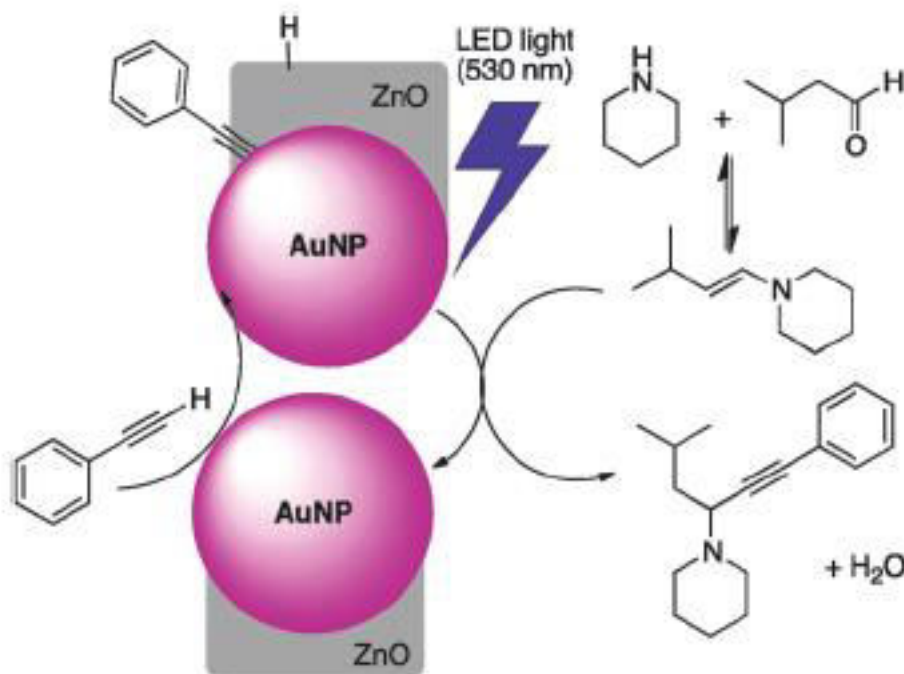
De uma maneira geral, esta reação envolve um acoplamento ternário e se passa através a formação inicial de uma enamina pela reação entre o aldeído e a amina. O alquino é então ativado pelas nanopartículas de ouro, e reage com a enamina previamente formada. Esta reação, quando realizada termicamente, exige altas temperaturas (80-120 °C) e longos tempos de reação (4-72 h),

entretanto, por irradiação na banda de ressonância plasmônica superficial das AuNP@ZnO foram obtidos rendimentos de até 95%, a temperatura ambiente e com irradiação por no máximo 2 horas.

O mecanismo proposto para esta reação (Esquema 11) envolve a adsorção inicial dos grupos alquino à superfície das AuNP@ZnO, seguida pela interação da enamina

previamente formada com o complexo alquinil-[AuNP@ZnO], o que resulta na formação da propargilamina correspondente, com esta nova metodologia satisfazendo os

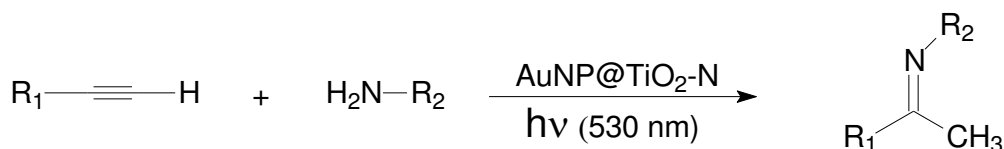
princípios da Química Verde de eficiência atômica, minimizando o uso de reagentes e ocorrendo em tempos curtos e a temperatura ambiente.



Esquema 11. Mecanismo proposto para a formação de propargilamina catalisada por AuNP@ZnO (Reproduzido da referência 226 sob autorização da Royal Society of Chemistry)

A hidroaminação fotocatalítica de alquinos é uma reação de grande importância sintética por permitir a adição direta de uma ligação NH a um grupo alquino e pode ser realizada por excitação com luz visível da banda de ressonância plasmônica superficial de nanopartículas de ouro suportadas em óxido

de titânio dopado com nitrogênio, AuNP@TiO₂-N, sendo uma reação altamente eficiente e seletiva. Neste caso, moléculas de anilina interagem preferencialmente com as AuNP, enquanto que o alquino se adsorve em sítios ativos do suporte.²²⁷



R₁ = Ph-(CH₂)₂, Ph-CH₂, Ph, CH₃(CH₂)₅, Br-Ph, CH₃O-Ph, CH₃-Ph, Ph-C≡C-Ph

R₂ = Ph, Cl-Ph, Br-Ph, CH₃-Ph, CH₃O-Ph, C₆H₁₁, Ph-Nh-CH₃

Esquema 12. Hidroaminação fotocatalítica de alquinos por aminas catalisada por AuNP@TiO₂-N

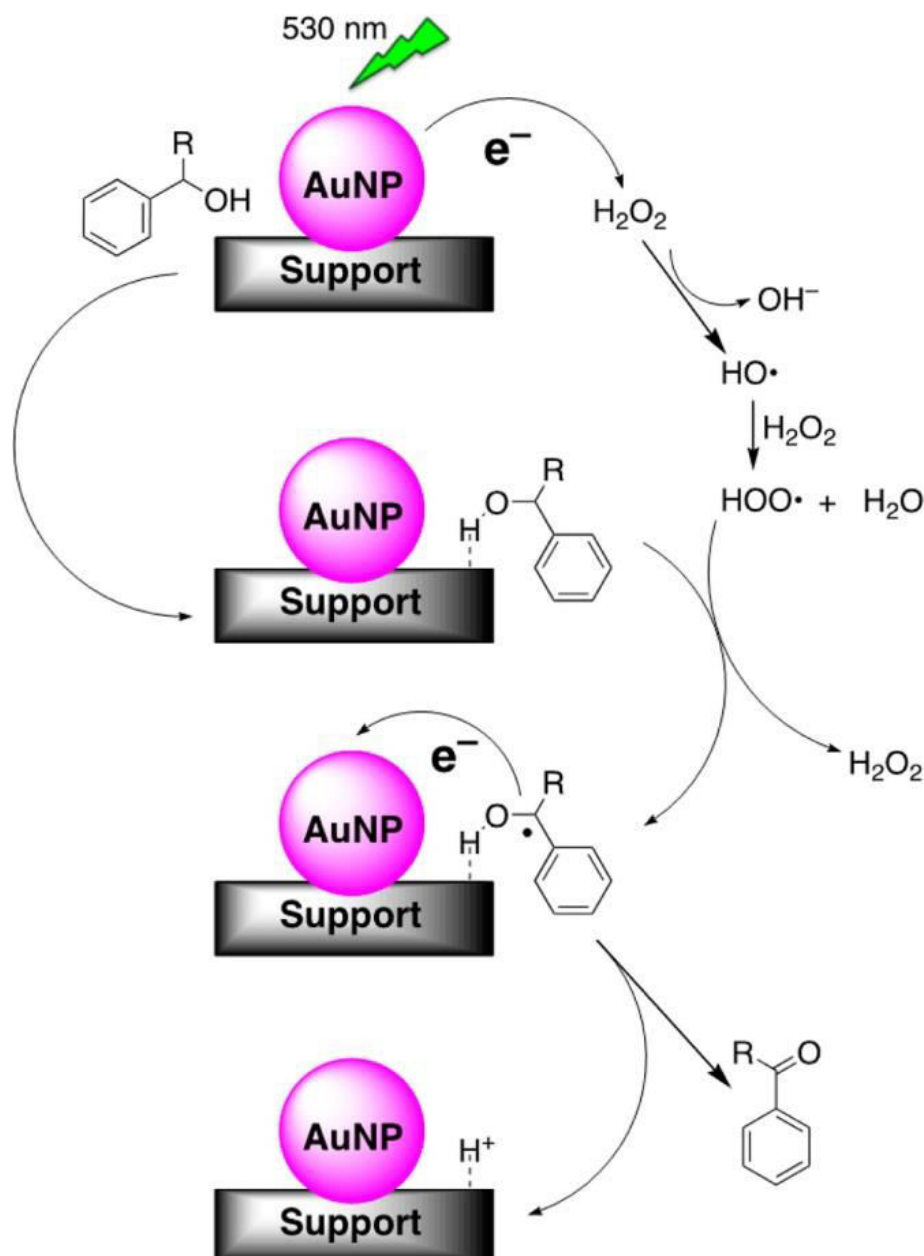
10. Reações de Oxidação

O procedimento típico usado na oxidação de álcoois geralmente emprega reagentes de alto poder oxidante como permanganatos ou cromatos, gerando grandes quantidades de produtos tóxicos. A catálise heterogênea empregando nanopartículas metálicas suportadas é capaz de evitar o emprego de materiais que não são benéficos ao meio ambiente, além de apresentar o efeito sinérgico da presença das nanopartículas de ouro sobre as propriedades fotocatalíticas de suportes constituídos por óxidos metálicos.

A excitação ($\lambda_{exc} = 530$ nm) dos plasmons superficiais de nanopartículas de ouro suportadas em hidrotalcita (AuNP@HT), ZnO (AuNP@ZnO) ou Al_2O_3 (AuNP@ Al_2O_3), em presença de H_2O_2 e na ausência de solvente, resultou na oxidação seletiva dos álcoois benzílico e *sec*-fenetílico e na formação dos produtos carbonilados correspondentes, benzaldeído e acetofenona, respectivamente. A reação foi dependente do tipo de suporte empregado, com hidrotalcita, o mais básico deles, levando à formação dos produtos com 90% de rendimento. O mecanismo proposto para estas reações (Esquema 13) envolve a formação inicial de um radical hidroperoxila (HOO●) tanto por um processo fototérmico quanto catalítico, ambos assistidos por excitação dos plasmons superficiais das AuNP suportadas. O radical hidroperoxila então abstrai hidrogênio da ligação C-H do álcool regenerando H_2O_2 e formando o radical cetila correspondente que, por transferência de elétron às AuNP, resulta na carbonila protonada, que por perda de próton leva ao produto final.²²⁸

A oxidação seletiva de álcoois aromáticos a compostos carbonilados pela excitação dos plasmons superficiais de nanopartículas de ouro suportadas em óxidos metálicos e empregando oxigênio como agente oxidante tem sido descrita na literatura com certa frequência, face à sua importância para a Química Verde, podendo-se citar a oxidação de álcoois benzílicos substituídos no anel aromático por grupos NO_2 , Cl, Me, MeO e NH_2 catalisada por AuNP@ CeO_2 ,^{229,230} a oxidação de álcool *sec*-fenetílico por catalisadores contendo nanopartículas de ouro de 5 nm de diâmetro localizadas na interface entre as fases rutilo e anatase de TiO_2 ,²³¹ e a oxidação de álcool cinamílico fotocatalisada por AuNP@ TiO_2 .²³² Em um estudo sistemático acerca da atividade de compósitos de nanopartículas de ouro com diversos óxidos de titânio comerciais (AuNP@ TiO_2), Kowalska e colaboradores compararam a eficiência destes catalisadores na oxidação de 2-propanol sob irradiação na região do visível.^{233,234}

Em um estudo recente acerca da oxidação de glicerol, levando à formação preferencial de ácido glicérico, foi demonstrado que o emprego de nanopartículas bi-metálicas constituídas de diferentes cargas de nanopartículas de paládio (PdNP) sobre nanopartículas de ouro (AuNP) suportadas em carbono, (PdNP em AuNP@C) é >10 vezes mais eficiente do que o uso de PdNP@C ou de AuNP@C. Isto pode ser devido à estabilização dos átomos de paládio superficiais pelas AuNP e, assim, PdNP em AuNP@C pode apresentar diferentes características tais como a resistência à oxidação característica do ouro, uma maior seletividade à formação de ácido glicérico promovida pelo paládio e o efeito sinérgico das nanopartículas destes dois metais.²³⁵



Esquema 13. Mecanismo proposto para a oxidação dos álcoois *sec*-fenético (R = CH₃) e benzílico (R = H) mediada pela plasmônica, na presença de nanopartículas de ouro suportadas em diferentes suportes (Reproduzido da referência 228 com permissão. Copyright 2013 American Chemical Society)

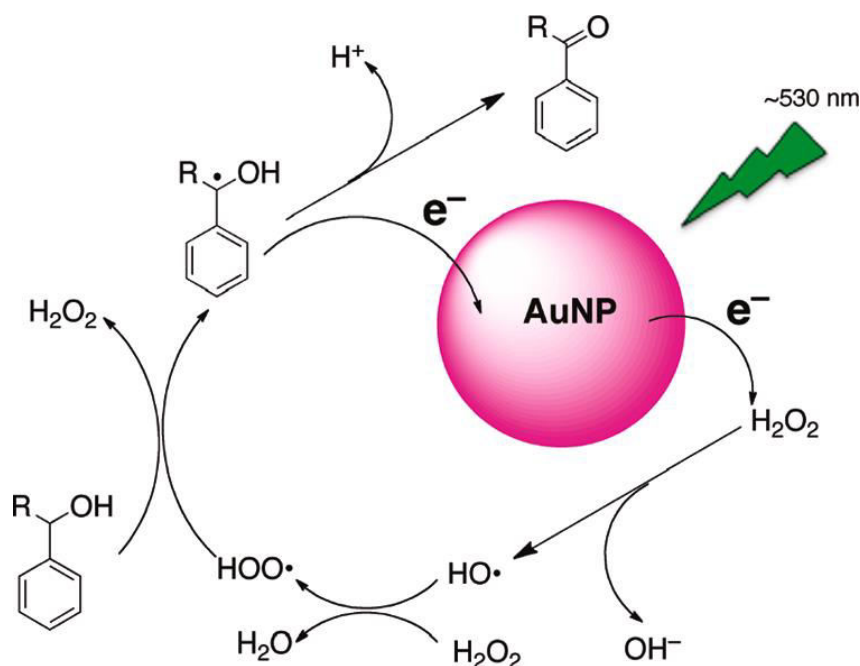
Artigos de revisão excelentes sobre o emprego de nanopartículas bimetálicas, suportadas ou não, em diversas transformações químicas foram publicados recentemente visando, principalmente, ao emprego da catálise por este tipo de nanopartículas tanto na transformação de biomassa em produtos de alto valor agregado ou em bio-combustíveis, quanto em reações

de oxidação e hidrogenação/hidrogenólise visando o desenvolvimento de processos catalíticos de modo verde e sustentável.^{236,237}

É interessante salientar que a oxidação catalítica de álcoois mediada pela plasmônica pode ocorrer empregando-se simplesmente nanopartículas de ouro coloidais, ou seja, sem estarem suportadas, e naturalmente

neste caso o mecanismo proposto para a reação de oxidação não tem a participação do suporte, apesar de estarem envolvidos, como na reação catalisada por AuNP@suporte descrita acima,

intermediários idênticos como os radicais hidroperoxila e cetila, desta vez formados por uma rota mecanística distinta (Esquema 14).²³⁸



Esquema 14. Mecanismo proposto para a oxidação de álcoois *sec*-fenetílico (R = CH₃) e benzílico (R = H) mediada pela plasmônica, na presença de nanopartículas de ouro coloidais (Reproduzido da referência 238 com permissão. Copyright 2011 American Chemical Society)

11. Fotodecomposição de Poluentes Orgânicos

O emprego da fotocatalise no processo de degradação de poluentes para a purificação do ar e desinfecção da água emprega semicondutores baseados em óxidos metálicos (por exemplo, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CeO₂, ZrO₂, CdS e ZnS) que apresentam uma grande diferença de energia entre as bandas de valência (completa com dois elétrons) e a de condução (vazia de elétrons). Apesar de ser um método efetivo e econômico, a reação de fotocatalise empregando semicondutores sofre da desvantagem de que a sua atividade catalítica só se expressa sob irradiação na região do ultravioleta do espectro eletromagnético. Além disso, a recombinação

rápida elétron/vacância, da ordem de nanossegundos na ausência de espécies que possam interagir ou com o elétron ou com a vacância, faz com que a sua eficiência seja grandemente reduzida.²³⁹⁻²⁴¹

De maneira geral, a irradiação de semicondutores com fótons de energia igual ou superior à da energia entre bandas leva à promoção de um elétron da banda de valência para a de condução, deixando um vacância (h⁺) na banda de valência. Elétrons excitados da banda de condução ou vacâncias da banda de valência podem se recombinar ou reagir com espécies aceptoras de elétron (para o caso do e⁻ na banda de condução) ou com espécies doadoras de elétron (para o caso da vacância h⁺ na banda de valência) (Figura 22).

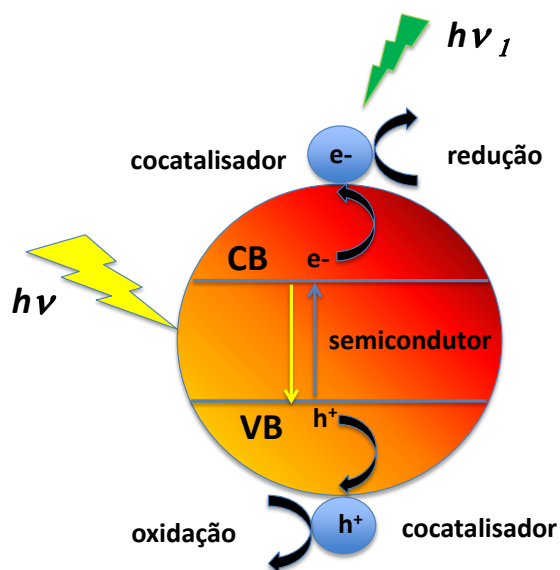


Figura 22. Etapas primárias no mecanismo fotocatalítico para decomposição de poluentes: a) formação de condutores de carga por excitação fotônica; b) recombinação das cargas gerando calor; c) caminho oxidativo envolvendo vacâncias na banda de valência; d) caminhos redutivos envolvendo elétrons da banda de condução

Nanopartículas metálicas apresentando banda de ressonância plasmônica superficial, como as de prata ou de ouro, quando incorporadas a estes semi-condutores podem desempenhar dois papéis distintos: o primeiro é a possibilidade das nanopartículas metálicas poderem agir na descarga irreversível de elétrons, inibindo a recombinação e^-/h^+ por permitir uma separação de carga eficiente. O segundo é a possibilidade de absorção de luz visível por parte destas espécies resultando em um processo de sensibilização pelos plasmons superficiais da nanopartícula metálica. Baseado neste princípio, um sem número de diferentes compósitos binários e ternários tem sido descritos na literatura, baseados em óxidos metálicos com propriedades semi-condutoras ou não, visando a sua utilização como fotocatalisadores para a degradação de poluentes orgânicos como azul de metileno, alaranjado de metila, rodamina B, rodamina 6G, 2-clorofenol, fenol, 2,4-diclorofenol, triclorofenol, tionina, metil paration, corantes azo, ácidos carboxílicos (fórmico, acético e oxálico), compostos orgânicos voláteis, fármacos como ibuprofeno e antibióticos como metranidazol.^{6,242-247}

12. Conclusão

Neste artigo de revisão foram apresentados os conceitos básicos relacionados ao efeito plasmônico gerado na excitação de nanopartículas metálicas, o qual tem aplicações em distintos campos da ciência tais como em espectroscopia, em sensores químicos e biológicos, na diagnose e terapia do câncer, na liberação controlada de fármacos e em tecnologias de geração de energia renovável como em células solares e na produção de hidrogênio, sendo também capaz de influenciar consideravelmente o rendimento de reações químicas. Exemplos da literatura nos quais nanopartículas metálicas suportadas são capazes de atuar como catalisadores heterogêneos, empregando a ressonância superficial plasmônica sob a ação da luz, são extensivos e compreendem reações fototérmicas além de reações fotocromáticas, de oxidação, de redução, reações de interesse sintético geral, cisão da água para a produção de hidrogênio e reações de fotodegradação de poluentes orgânicos. Sempre que possível foram apresentadas sugestões mecanísticas ao

longo do texto, visando auxiliar o leitor no entendimento das transformações químicas descritas, uma vez que um dos grandes desafios das reações assistidas pela plasmônica é que elas podem se passar por diferentes mecanismos, envolvendo fótons, calor ou elétrons de alta energia. Além disso, o suporte não é um espectador passivo nestas reações e, muitas vezes, desempenha um papel fundamental no curso da reação, influenciando de maneira determinante a sua eficiência e seletividade. Catalisadores constituídos por nanopartículas metálicas suportadas apresentando o efeito plasmônico são ambientalmente benéficas e alternativas sustentáveis para a aplicação em transformações químicas, tendo sido demonstrado que a introdução deste efeito em reações catalíticas pode resultar em processos limpos e eficientes em acordo com os Princípios da Química Verde.

Agradecimento

O autor agradece à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de Pesquisador Visitante no Instituto de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro/RJ).

Referências Bibliográficas

- ¹ Catchpole, K. R.; Polman, A. Plasmonic solar cells. *Optical Express* **2008**, *16*, 21793. [CrossRef]
- ² Coronado, E.; Encina, E. R.; Stefani, F. Optical properties of metallic nanoparticles: manipulating light, heat and forces at the nanoscale. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4042. [CrossRef]
- ³ 3. Primo, A.; Corma, A.; Garcia, H. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 886. [CrossRef]
- ⁴ Zhou, X.; Liu, G.; Yu, J.; Fan, W. Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under visible light. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 2137. [CrossRef]
- ⁵ Warren, S. C.; Thimsen, E. Plasmonic solar water splitting. *Energy and Environmental Science* **2012**, *5*, 5133. [CrossRef]
- ⁶ Xiao, M.; Jiang, R.; Wang, F.; Fang, C.; Wang, J.; Yu, J. C. Plasmon-enhanced chemical reactions. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 5790. [CrossRef]
- ⁷ Colmenares, J. C.; Luque, R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 765. [CrossRef]
- ⁸ Chen, G.; Seo, J.; Yang, C.; Prasad, P. N. Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 8304. [CrossRef]
- ⁹ Lang, X.; Chen, X.; Zhao, J. Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 473. [CrossRef]
- ¹⁰ Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. The relevance of light in the formation of colloidal metal nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 2089. [CrossRef]
- ¹¹ Wang, C.; Astruc, D., Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 7188. [CrossRef]
- ¹² Brongersma, M. L.; Shalaev, V. M. The case for plasmonics. *Science* **2010**, *328*, 440. [CrossRef]
- ¹³ Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 209. [CrossRef]
- ¹⁴ Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic

- applications. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3669. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Karpov, S. V.; Gerasimov, V. S.; Isaev, I. L.; Markel, V. A. Local anisotropy and giant enhancement of local electromagnetic fields in fractal aggregates of metal nanoparticles. *Physical Review B* **2005**, *72*, 205425. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Karpov, S. V.; Gerasimov, V. S.; Isaev, I. L.; Markel, V. A. Spectroscopic studies of fractal aggregates of silver nanospheres undergoing local restructuring. *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 111101. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Markel, V. A.; Sarychev, A. K. Propagation of surface plasmons in ordered and disordered chains of metal nanospheres. *Physical Review B* **2007**, *75*, 085426. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Panasyuk, G. Y.; Schotland, J. C.; Markel, V. A. Classical theory of optical nonlinearity in conducting nanoparticles. *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 047402. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Plech, A.; Kotaidis, V.; Gresillon, S.; Dahmen, C.; von Plessen, G. Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering. *Physical Review B* **2004**, *70*, 195423. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Hu, M.; Wang, X.; Hartland, G. V.; Salgueirino-Maceira, V.; Liz-Marzan, L. M. Heat dissipation in gold-silica core-shell nanoparticles. *Chemical Physics Letters* **2003**, *372*, 767. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Richardson, H. H.; Hickman, Z. N.; Govorov, A. O.; Thomas, A. C.; Zhang, W.; Kordesch, M. E. Thermo-optical properties of gold nanoparticles embedded in ice: characterization of heat generation and melting. *Nano Letters* **2006**, *6*, 783. [[CrossRef](#)]
- ²² Huang, W.; El-Sayed, M. A. Photothermally excited coherent lattice phonon oscillations in plasmonic nanoparticles. *European Physical Journal* **2008**, *153*, 325. [[CrossRef](#)]
- ²³ Petrova, H.; Hu, M.; Hartland, G. V. Photothermal properties of gold nanoparticles. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2007**, *221*, 361. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Huang, X. H.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 2115. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Olson, T.; Zhang, J. Z. Structural and optical properties and emerging applications of metal nanomaterials. *Journal of Materials Science & Technology* **2008**, *24*, 433. [[Link](#)]
- ²⁶ Govorov, A. O.; Richardson, H. H. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano Today* **2007**, *2*, 30. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Huang, X. H.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Determination of the minimum temperature required for selective photothermal destruction of cancer cells with the use of immunotargeted gold nanoparticles. *Photochemistry and Photobiology* **2006**, *82*, 412. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Khlebtsov, B.; Zharov, V.; Melnikov, A.; Tuchin, V.; Khlebtsov, N. Optical amplification of photothermal therapy with gold nanoparticles and nanoclusters. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5167. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Takahashi, H.; Niidome, T.; Nariai, A.; Niidome, Y.; Yamada, S. Photothermal reshaping of gold nanorods prevents further cell death. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4431. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Hu, M.; Petrova, H.; Chen, J. Y.; McLellan, J. M.; Siekkinen, A. R.; Marquez, M.; Li, X. D.; Xia, Y. N.; Hartland, G. V. Ultrafast laser studies of the photothermal properties of gold nanocages. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 1520. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Liu, G. L.; Kim, J.; Lu, Y.; Lee, L. P. Optofluidic control using photothermal nanoparticles. *Nature Materials* **2006**, *5*, 27. [[CrossRef](#)]
- ³² Zharov, V. P.; Mercer, K. E.; Galitovskaya, E. N.; Smeltzer, M. S. Photothermal nanotherapeutics and nanodiagnostics for selective killing of bacteria targeted with gold nanoparticles. *Biophysical Journal* **2006**, *90*, 619. [[CrossRef](#)]
- ³³ Huang, W. Y.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. Photothermal reshaping of prismatic Au nanoparticles in periodic monolayer arrays by femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 114301. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Mercuri, F.; Zammit, U.; Scudieri, F.; Marinelli, M. Photothermal calorimetry and

microcalorimetry in thermally inhomogeneous liquid samples. *Journal de Physique IV* **2005**, *125*, 135. [CrossRef]

³⁵ Link, S.; El-Sayed, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry* **2000**, *19*, 409. [CrossRef]

³⁶ Reismann, M.; Bretschneider, J. C.; von Plessen, G.; Simon, U. Reversible photothermal melting of dna in dna-gold-nanoparticle networks. *Small* **2008**, *4*, 607. [CrossRef]

³⁷ Challener, W. A.; Peng, C.; Itagi, A. V.; Karns, D.; Peng, W.; Peng, Y.; Yang, X.; Zhu, Gokemeijer, N. J.; Hsia, Y.-T.; Ju, G.; Rottmayer, R. E.; Seigler, M. A.; Gage, E. C. Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 220. [CrossRef]

³⁸ Cao, L.; Barsic, D. N.; Guichard, A. R.; Brongersma, M. L. Plasmon-assisted local temperature control to pattern individual semiconductor nanowires and carbon nanotubes. *Nano Letters* **2007**, *7*, 3523. [CrossRef]

³⁹ Cai, W.; White, S. J.; Brongersma, M. L. Compact, high-speed and power-efficient electrooptic plasmonic modulators. *Nano Letters* **2009**, *9*, 4403. [CrossRef]

⁴⁰ Tang, L.; Kocabas, S. E.; Latif, S.; Okyay, A. K.; Ly-Gagnon, D.-S.; Saraswat, K. C.; Miller, D. A. B. Nanometre-scale germanium photodetector enhanced by a near-infrared dipole antenna. *Nature Photonics* **2008**, *2*, 226. [CrossRef]

⁴¹ Boisselier, E.; Astruc, D. Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1759. [CrossRef]

⁴² Hirsch, L. R.; Stafford, R. J.; Bankson, J. A.; Sershen, S. R.; Rivera, B.; Price, R. E.; Hazle, J. D.; Halas, N. J.; West, J. L., Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.* **2003**, *100*, 13549. [CrossRef]

⁴³ Agasti, S. S.; Rana, S.; Park, M. H.; Kim, C. K.; You, C.-C.; Rotello, V. M. Nanoparticles for detection and diagnosis. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2010**, *62*, 316. [CrossRef]

⁴⁴ Cherukuri, P.; Glazer, E. S.; Curley, S. A. Targeted hyperthermia using metal nanoparticles. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2010**, *62*, 339. [CrossRef]

⁴⁵ Cormode, D. P.; Jarzyna, P. A.; Mulder, W. J. M.; Fayad, Z. A. Modified natural nanoparticles as contrast agents for medical imaging. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2010**, *62*, 329. [CrossRef]

⁴⁶ Gultepe, E.; Nagesha, D.; Sridhar, S.; Amiji, M. Nanoporous inorganic membranes or coatings for sustained drug delivery in implantable devices. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2010**, *62*, 305. [CrossRef]

⁴⁷ Patra, C. R.; Bhattacharya, R.; Mukhopadhyay, D.; Mukherjee, P. Fabrication of gold nanoparticles for targeted therapy in pancreatic cancer. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2010**, *62*, 346. [CrossRef]

⁴⁸ Veisheh, O.; Gunn, J. W.; Zhang, M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2010**, *62*, 284. [CrossRef]

⁴⁹ Durr, N. J.; Larson, T.; Smith, D. K.; Korgel, B. A.; Sokolov, K.; Ben-Yakar, A. Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods. *Nano Letters* **2007**, *7*, 941. [CrossRef]

⁵⁰ Gobin, A. M.; O'Neal, D. P.; Watkins, D. M.; Halas, N. J.; Drezek, R. A.; West, J. L. Near infrared laser-tissue welding using nanoshells as an exogenous absorber. *Lasers in Surgery and Medicine* **2005**, *37*, 123. [CrossRef]

⁵¹ Visaria, R.; Bischof, J. C.; Loren, M.; Williams, B.; Ebbini, E.; Paciotti, G.; Griffin, R. Nanotherapeutics for enhancing thermal therapy of cancer. *International Journal of Hyperthermia* **2007**, *23*, 501. [CrossRef]

⁵² Visaria, R. K.; Griffin, R. J.; Williams, B. W.; Ebbini, E. S.; Paciotti, G. F.; Song, C. W.; Bischof, J. C. Enhancement of tumor thermal therapy using gold nanoparticle-assisted tumor necrosis factor- α delivery. *Molecular Cancer Therapeutics* **2006**, *5*, 1014. [CrossRef]

- ⁵³ El-Sayed, I. H.; Huang, X. H.; El-Sayed, M. A. Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles. *Cancer Letters* **2006**, *239*, 129. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Lapotko, D. O. *Lasers in Surgery and Medicine* **2006**, *38*, 240. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Lapotko, D. O.; Lukianova, E.; Oraevsky, A. A. Laser-induced bubbles in living cells. *Lasers in Surgery and Medicine* **2006**, *38*, 631. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ Chen, J. Y.; Wang, D. L.; Xi, J. F.; Au, L.; Siekkinen, A.; Warsen, A.; Li, Z. Y.; Zhang, H.; Xia, Y. N.; Li, X. D. Immuno gold nanocages with tailored optical properties for targeted photothermal destruction of cancer cells. *Nano Letters* **2007**, *7*, 1318. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁷ Gobin, A. M.; Lee, M. H.; Halas, N. J.; James, W. D.; Drezek, R. A.; West, J. L. Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy. *Nano Letters* **2007**, *7*, 1929. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁸ Stehr, J.; Hrelescu, C.; Sperling, R. A.; Raschke, G.; Wunderlich, M.; Nichtl, A.; Heindl, D.; Kurzinger, K.; Parak, W. J.; Klar, T. A.; Feldmann, J. Gold nanostoves for microsecond dna melting analysis. *Nano Letters* **2008**, *8*, 619. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁹ Jain, P. K.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. Ultrafast cooling of photoexcited electrons in gold nanoparticle–thiolated dna conjugates involves the dissociation of the gold–thiol bond. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 2426. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁰ Slocik, J. M.; Tam, F.; Halas, N. J.; Naik, R. R. Peptide-assembled optically responsive nanoparticle complexes. *Nano Letters* **2007**, *7*, 1054. [[CrossRef](#)]
- ⁶¹ Chen, H.; Shao, L.; Li, Q.; Wang, J. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2679. [[CrossRef](#)]
- ⁶² Shanmugam, V.; Selvakumar, S.; Yeh, C.-S. Near-infrared light-responsive nanomaterials in cancer therapeutics. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 6254. [[CrossRef](#)]
- ⁶³ Boulais, E.; Lachaine, R.; Hatf, A.; Meunier, M. Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2013**, *17*, 26. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁴ Howes, P. D.; Rana, S.; Stevens, M. M. Plasmonic nanomaterials for biodiagnostics. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 3835. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁵ Zeng, S.; Baillargeat, D.; Ho, H.-P.; Yong, K.-T. Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 3426. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁶ Dulkeith, E.; Niedereichholz, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; von Plessen, G.; Gittins, D. I.; Mayya, K. S.; Caruso, F. Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles. *Physical Review B* **2004**, *70*, 205424. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁷ Richardson, H. H.; Thomas, A. C.; Carlson, M. T.; Kordesch, M. E.; Govorov, A. O. Thermo-optical responses of nanoparticles: melting of ice and nanocalorimetry approach. *Journal of Electronic Materials* **2007**, *36*, 1587. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁸ Hartland, G. V.; Hu, M.; Sader, J. E. Softening of the symmetric breathing mode in gold particles by laser-induced heating. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 7472. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁹ Govorov, A. O.; Zhang, W.; Skeini, T.; Richardson, H.; Lee, J.; Kotov, N. A. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Research Letters* **2006**, *1*, 84. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁰ Zharov, V. P.; Lapotko, D. O. Photothermal imaging of nanoparticles and cells. *IEEE Journal of Selected Topics In Quantum Electronics* **2005**, *11*, 733. [[CrossRef](#)]
- ⁷¹ Loo, C.; Lowery, A.; Halas, N.; West, J.; Drezek, R. Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy. *Nano Letters* **2005**, *5*, 709. [[CrossRef](#)]
- ⁷² Loo, C.; Lin, A.; Hirsch, L.; Lee, M. H.; Barton, J.; Halas, N.; West, J.; Drezek, R. Nanoshell-enabled photonics-based imaging and therapy of cancer. *Technology in Cancer Research & Treatment* **2004**, *3*, 33. [[CrossRef](#)]
- ⁷³ Cognet, L.; Tardin, C.; Boyer, D.; Choquet, D.; Tamarat, P.; Lounis, B. Single metallic nanoparticle imaging for protein detection in

- cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.* **2003**, *100*, 11350. [CrossRef]
- ⁷⁴ Pitsillides, C. M.; Joe, E. K.; Wei, X.; Anderson, R. R.; Lin, C. P. Selective cell targeting with light-absorbing microparticles and nanoparticles. *Biophysical Journal* **2003**, *84*, 4023. [CrossRef]
- ⁷⁵ Sokolov, K.; Follen, M.; Aaron, J.; Pavlova, I.; Malpica, A.; Lotan, R.; Richards-Kortum, R. Real-time vital optical imaging of precancer using anti-epidermal growth factor receptor antibodies conjugated to gold nanoparticles. *Cancer Research* **2003**, *63*, 1999. [Link]
- ⁷⁶ Otsuka, H.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2003**, *55*, 403. [CrossRef]
- ⁷⁷ Paciotti, G. F.; Kingston, D. G. I.; Tamarkin, L. Colloidal gold nanoparticles: a novel nanoparticle platform for developing multifunctional tumor-targeted drug delivery vectors. *Drug Delivery Research* **2006**, *67*, 47. [CrossRef]
- ⁷⁸ Marquez, D. T.; Carrillo, A. I.; Scaiano, J. C. Plasmon excitation of supported gold nanoparticles can control molecular release from supramolecular systems. *Langmuir* **2013**, *29*, 10521. [CrossRef]
- ⁷⁹ Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. *Plasmonics* **2007**, *2*, 107. [CrossRef]
- ⁸⁰ Everts, M.; Saini, V.; Leddon, J. L.; Kok, R. J.; Stoff-Khalili, M.; Preuss, M. A.; Millican, C. L.; Perkins, G.; Brown, J. M.; Bagaria, H.; Nikles, D. E.; Johnson, D. T.; Zharov, V. P.; Curiel, D. T. Covalently linked au nanoparticles to a viral vector: potential for combined photothermal and gene cancer therapy. *Nano Letters* **2006**, *6*, 587. [CrossRef]
- ⁸¹ Bardhan, R.; Lal, S.; Joshi, A.; Halas, N. J. Theranostic nanoshells: from probe design to imaging and treatment of cancer. *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 936. [CrossRef]
- ⁸² Melancon, M. P.; Zhou, M.; Li, C. Cancer theranostics with near-infrared light-activatable multimodal nanoparticles. *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 947. [CrossRef]
- ⁸³ Xia, Y.; Li, W.; Cobley, C. M.; Chen, J.; Xia, X.; Zhang, Q.; Yang, M.; Cho, E. C.; Brown, P. K. Gold nanocages: from synthesis to theranostic applications. *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 914. [CrossRef]
- ⁸⁴ Nakayama, K.; Tanabe, K.; Atwater, H. A. Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 121904. [CrossRef]
- ⁸⁵ Wu, J.-L.; Chen, F.-C.; Hsiao, Y.-S.; Chien, F.-C.; Chen, P.; Kuo, C.-H.; Huang, M. H.; Hsu, C.-S. Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *ACS Nano* **2011**, *5*, 959. [CrossRef]
- ⁸⁶ Rand, B. P.; Peumans, P.; Forrest, S. R. Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters. *Journal of Applied Physics* **2004**, *96*, 7519. [CrossRef]
- ⁸⁷ Standridge, S. D.; Schatz, G. C.; Hupp, J. T. Distance dependence of plasmon-enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 8407. [CrossRef]
- ⁸⁸ Standridge, S. D.; Schatz, G. C.; Hupp, J. T. Toward plasmonic solar cells: protection of silver nanoparticles via atomic layer deposition of TiO₂. *Langmuir* **2009**, *25*, 2596. [CrossRef]
- ⁸⁹ Lee, M.; Wiesner, U.; Snaith, H. J. Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles. *Nano Letters* **2011**, *11*, 438. [CrossRef]
- ⁹⁰ Ihara, M.; Kanno, M.; Inoue, S. Photoabsorption-enhanced dye-sensitized solar cell by using localized surface plasmon of silver nanoparticles modified with polymer. *Physica E* **2010**, *42*, 2867. [CrossRef]
- ⁹¹ Choi, H.; Chen, W. T.; Kamat, P. V. *Know Thy Nano Neighbor*. Plasmonic versus electron charging effects of metal nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4418. [CrossRef]
- ⁹² Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 510. [CrossRef]

- ⁹³ Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 18737. [CrossRef]
- ⁹⁴ Günes, S. S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324. [CrossRef]
- ⁹⁵ Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* **1995**, *270*, 1789. [CrossRef]
- ⁹⁶ Günes, S.; Sariciftci, N. S. Hybrid solar cells. *Inorganic Chimica Acta* **2008**, *361*, 581. [CrossRef]
- ⁹⁷ Saunders, B. R.; Turner, M. L. Nanoparticle–polymer photovoltaic cells. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, *138*, 1. [CrossRef]
- ⁹⁸ Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 1050. [CrossRef]
- ⁹⁹ Stuart, H. R.; Hall, D. G. Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors. *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 3815. [CrossRef]
- ¹⁰⁰ Pillai, S.; Catchpole, K. R.; Trupke, T.; Green, M. A. Surface plasmon enhanced silicon solar cells. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 093105. [CrossRef]
- ¹⁰¹ Catchpole, K. R.; Polman, A. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 191113. [CrossRef]
- ¹⁰² Ferry, V. E.; Sweatlock, L. A.; Pacifici, D.; Atwater, H. A. Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells. *Nano Letters* **2008**, *8*, 4391. [CrossRef]
- ¹⁰³ Atwater, H. A.; Polman, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials* **2010**, *9*, 205. [CrossRef]
- ¹⁰⁴ Kim, S. S.; Na, S.-I.; Jo, J.; Kim, D. Y.; Nah, Y.-C. Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 073307. [CrossRef]
- ¹⁰⁵ Morfa, A. J.; Rowlen, K. L.; Reilly, T. H.; Romero, M. J.; Van de Lagemaat, J. Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 013504. [CrossRef]
- ¹⁰⁶ Lindquist, N. C.; Luhman, W. A.; Oh, S. H.; Holmes, R. J. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 123308 [CrossRef]
- ¹⁰⁷ Westphalen, M.; Kreibig, U.; Rostalski, J.; Luth, H.; Meissner, D. Metal cluster enhanced organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *61*, 97. [CrossRef]
- ¹⁰⁸ Hagglund, C.; Zach, M.; Kasemo, B. Enhanced charge carrier generation in dye sensitized solar cells by nanoparticle plasmons. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 013113. [CrossRef]
- ¹⁰⁹ Hagglund, C.; Zach, M.; Petersson, G.; Kasemo, B. Electromagnetic coupling of light into a silicon solar cell by nanodisk plasmons. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 053110. [CrossRef]
- ¹¹⁰ Kirkengen, M.; Bergli, J.; Galperin, Y. M. Direct generation of charge carriers in c-Si solar cells due to embedded nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 093713. [CrossRef]
- ¹¹¹ Shen, H.; Bienstman, P.; Maes, B., Plasmonic absorption enhancement in organic solar cells with thin active layers. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 073109. [CrossRef]
- ¹¹² Fung, D. D. S.; Qiao, L. F.; Choy, W. C. H.; Wang, C. D.; Sha, W. E. I.; Xie, F. X.; He, S. L. Optical and electrical properties of efficiency enhanced polymer solar cells with Au nanoparticles in a PEDOT–PSS layer. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 16349. [CrossRef]
- ¹¹³ Fan, G.-Q.; Zhuo, Q.-Q.; Zhu, J.-J.; Xu, Z. Q.; Cheng, P.-P.; Li, Y.-Q.; Sun, X.-H.; Lee, S.-T.; Tang, J.-X. Plasmonic-enhanced polymer solar cells incorporating solution-processable Au nanoparticle-adhered graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 15614. [CrossRef]
- ¹¹⁴ Yang, Y.; Mehrvarz, P. H.; Green, M. A. Plasmonic degradation and the importance of over-coating metal nanoparticles for a plasmonic solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *122*, 208. [CrossRef]

- ¹¹⁵ Pudasaini, P. R.; Ayon, A. A., Nanostructured plasmonics silicon solar cells. *Microelectronic Engineering* **2013**, *110*, 126. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁶ Jacak, W.; Henrykowsk, A.; Marszalski, K. Plasmon enhanced photovoltaic effect in metallicity nanomodified photocells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *117*, 663. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁷ Mahmoud, A. Y.; Zhang, J.; Ma, D.; Izquierdo, R.; Truong, V.-V. Thickness dependent enhanced efficiency of polymer solar cells with gold nanorods embedded in the photoactive layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *116*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁸ Noh, H. S.; Cho, E. H.; Kim, H. M.; Han, Y. D.; Joo, J. Organic solar cells using plasmonics of Ag nanoprisms. *Organic Electronic* **2013**, *14*, 278. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁹ Hamdam, K. S.; Abdullah, S. M.; Sulaiman, K.; Zakarta, R. Effects of silver nanoparticles towards the efficiency of organic solar cells. *Applied Physics A* **2014**, *115*, 63. [[CrossRef](#)]
- ¹²⁰ Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55. [[CrossRef](#)]
- ¹²¹ Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *Chemical Communications* **1994**, 801. [[CrossRef](#)]
- ¹²² Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4065. [[CrossRef](#)]
- ¹²³ Thomas, K. G.; Kamat, P. V. Chromophore-functionalized gold nanoparticles. *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36*, 888. [[CrossRef](#)]
- ¹²⁴ Gandubert, V. J.; Lennox, R. B. Assessment of 4-(dimethylamino)pyridine as a capping agent for gold nanoparticles. *Langmuir* **2005**, *21*, 6532. [[CrossRef](#)]
- ¹²⁵ Mandal, M.; Ghosh, S. K.; Kundu, S.; Esumi, K.; Pal, T. UV photoactivation for size and shape controlled synthesis and coalescence of gold nanoparticles in micelles. *Langmuir* **2002**, *18*, 7792. [[CrossRef](#)]
- ¹²⁶ Esumi, K.; Matsumoto, T.; Seto, Y.; Yoshimura, T. J. Preparation of gold-, gold/silver-dendrimer nanocomposites in the presence of benzoin in ethanol by UV irradiation. *Colloid Interface Science* **2005**, *284*, 199. [[CrossRef](#)]
- ¹²⁷ Majima, T.; Sakamoto, M.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M. Two-color two-laser fabrication of gold nanoparticles in a PVA film. *Chemical Physic Letters* **2006**, *420*, 90. [[CrossRef](#)]
- ¹²⁸ Huang, H.; Yang, X. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. *Carbohydrate Research* **2004**, *339*, 2627. [[CrossRef](#)]
- ¹²⁹ Zhong, Z.; Male, K. B.; Luong, J. H. T. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. *Analytical Letters* **2003**, *36*, 3097. [[CrossRef](#)]
- ¹³⁰ Iravani, S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 2638. [[CrossRef](#)]
- ¹³¹ Mirkhalaf, F.; Paprotny, J.; Schiffrin, D. J. Synthesis of metal nanoparticles stabilized by metal-carbon bond. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7400. [[CrossRef](#)]
- ¹³² Scire, S.; Crisafulli, C.; Giuffrida, S.; Mazza, C.; Riccobene, P. M.; Pistone, A.; Ventimiglia, G.; Bongiorno, C.; Spinella, C. Supported silver catalysts prepared by deposition in aqueous solution of Ag nanoparticles obtained through a photochemical approach. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *367*, 138. [[CrossRef](#)]
- ¹³³ Giuffrida, S.; Ventimiglia, G.; Sortino, S. Straightforward green synthesis of "naked" aqueous silver. *Chemical Communications* **2009**, *45*, 4055. [[CrossRef](#)]
- ¹³⁴ McGilvray, K. L.; Granger, J.; Correia, M.; Banks, J. T.; Scaiano, J. C. Opportunistic use of tetrachloroaurate photolysis in the generation of reductive species for the production of gold nanostructures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 11914. [[CrossRef](#)]
- ¹³⁵ Bueno-Alejo, C. J.; D'Alfonso, C.; Pacioni, N. L.; González-Béjar, M.; Grenier, M.; Lanzalunga, O.; Alarcon, E. I.; Scaiano, J. C.

- Ultraclean derivatized monodisperse gold nanoparticles through laser drop ablation customization of polymorph gold nanostructures. *Langmuir* **2012**, *28*, 8183. [CrossRef]
- ¹³⁶ Banks, J. T.; Scaiano, J. C. The laser-drop method: a new approach to induce multiple photon chemistry with pulsed lasers. Examples involving reactions of diphenylmethyl and cumyloxyl radicals. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6409. [CrossRef]
- ¹³⁷ Banks, J. T.; Garcia, H.; Miranda, M. A.; Perez-Prieto, J.; Scaiano, J. C. Laser flash, laser-drop, and preparative photochemistry of 1,5-diiodo-1,5-diphenylpentane. Detection of a Hypervalent Iodine Radical Intermediate. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5049. [CrossRef]
- ¹³⁸ Hallett-Tapley, G. L.; Silvero, M. J.; González-Béjar, M.; Grenier, M.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Plasmon-mediated catalytic oxidation of *sec*-phenethyl and benzyl alcohols. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 10784. [CrossRef]
- ¹³⁹ Scaiano, J. C.; Stamplecoskie, K. G.; Hallett-Tapley, G. L. Photochemical Norrish type I reaction as a tool for metal nanoparticle synthesis: importance of proton coupled electron transfer. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 4798. [CrossRef]
- ¹⁴⁰ Scaiano, J. C.; Netto-Ferreira, J. C.; Alarcon, E. I.; Billone, P.; Bueno-Alejo, C. J.; Crites, C. O. L.; Decan, M. R.; Fasciani, C.; González-Béjar, M.; Hallett-Tapley, G. L.; Grenier, M.; McGilvray, K. L.; Pacioni, N. L.; Pardoe, A.; Rene-Boisneuf, L.; Narbonne-Schwartz, R.; Silvero, J.; Stamplecoskie, K. G.; Wee, T. L. Tuning plasmon transitions and their applications in organic photochemistry. *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 913. [CrossRef]
- ¹⁴¹ McGilvray, K. L.; Decan, M. R.; Wang, D.; Scaiano, J. C. Facile photochemical synthesis of unprotected aqueous gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15980. [CrossRef]
- ¹⁴² Stamplecoskie, K. G.; Scaiano, J. C. Light emitting diode irradiation can control the morphology and optical properties of silver nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1825. [CrossRef]
- ¹⁴³ Pacioni, N. L.; Pardoe, A.; McGilvray, K. L.; Chretien, M. N.; Scaiano, J. C. Synthesis of copper nanoparticles mediated by photogenerated free radicals: catalytic role of chloride anions. *Photochemical and Photobiological Sciences* **2010**, *9*, 766. [CrossRef]
- ¹⁴⁴ McTiernan, C. D.; Alarcon, E. I.; Hallett-Tapley, G. L.; Murillo-Lopez, J.; Arratia-Perez, R.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Electron transfer from the benzophenone triplet excited state directs the photochemical synthesis of gold nanoparticles. *Photochemical and Photobiological Sciences* **2014**, *13*, 149. [CrossRef]
- ¹⁴⁵ Hallett-Tapley, G. L.; Crites, C. O. L.; González-Béjar, M.; McGilvray, K. L.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Dry photochemical synthesis of hydrotalcite, γ - Al_2O_3 and TiO_2 supported gold nanoparticle catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2011**, *224*, 8. [CrossRef]
- ¹⁴⁶ Pattekar, A.; Kothare, M. J. A microreactor for hydrogen production in micro fuel cell applications. *Microelectromechanical System* **2004**, *13*, 7. [CrossRef]
- ¹⁴⁷ Men, Y.; Kolb, G.; Zapf, R.; Hessel, V.; Löwe, H. Ethanol steam reforming in a microchannel reactor. *Process Safety and Environmental Protection* **2007**, *85*, 413. [CrossRef]
- ¹⁴⁸ Park, D.-E.; Kimb, T.; Kwon, S.; Kima, C.-K.; Yoon, E. Micromachined methanol steam reforming system as a hydrogen supplier for portable proton exchange membrane fuel cells. *Sensors and Actuators A: Physical* **2007**, *135*, 58. [CrossRef]
- ¹⁴⁹ Cho, A. Connecting the dots to custom catalysts. *Science* **2003**, *299*, 1684. [CrossRef]
- ¹⁵⁰ Meyer, R.; Lemire, C.; Shaikhutdinov, S. K.; Freund, H.-J. Surface chemistry of catalysis by gold. *Gold Bulletin* **2004**, *37*, 72. [CrossRef]
- ¹⁵¹ Haruta, M., Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH* **2002**, *6*, 102. [CrossRef]
- ¹⁵² Hutchings, G. J.; M. Brust, M.; Schmidbaur, H. Gold-an introductory

- perspective. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1759. [CrossRef]
- ¹⁵³ Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chemistry Letters* **1987**, *16*, 405. [CrossRef]
- ¹⁵⁴ Corma, A.; Garcia, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chemical Society Review* **2008**, *37*, 2096. [CrossRef]
- ¹⁵⁵ Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7852. [CrossRef]
- ¹⁵⁶ Carretin, S.; Hao, Y.; Aguilar-Guerrero, V.; Gates, B. C.; Trasobares, S.; Calvino, J. J.; Corma, A. Increasing the number of oxygen vacancies on TiO_2 by doping with iron increases the activity of supported gold for CO oxidation. *Chemistry: A European Journal* **2007**, *13*, 7771. [CrossRef]
- ¹⁵⁷ Kamat, P. V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 267. [CrossRef]
- ¹⁵⁸ Johnson, B. F. G. Nanoparticles in catalysis. *Topics in Catalysis* **2003**, *24*, 147. [CrossRef]
- ¹⁵⁹ Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H. catalyst parameters determining activity and selectivity of supported gold nanoparticles for the aerobic oxidation of alcohols: the molecular reaction mechanism. *Chemistry: A European Journal* **2008**, *14*, 212. [CrossRef]
- ¹⁶⁰ Fang, W.; Zhang, Q.; Chen, J.; Deng, W.; Wang, D. Gold nanoparticles on hydrotalcites as efficient catalysts for oxidant-free dehydrogenation of alcohols. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 1547. [CrossRef]
- ¹⁶¹ Mitsudome, T.; Noujima, A.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Efficient aerobic oxidation of alcohols using a hydrotalcite-supported gold nanoparticle catalyst. *Advanced Synthesis and Catalysis* **2009**, *351*, 1890. [CrossRef]
- ¹⁶² Choudhary, V. R.; Dumbre, K. Supported nano-gold catalysts for epoxidation of styrene and oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 1677. [CrossRef]
- ¹⁶³ Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H. Supported gold nanoparticles for aerobic, solventless oxidation of allylic alcohols. *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79*, 1847. [CrossRef]
- ¹⁶⁴ Wee, T.-L.; Sherman, B. D.; Gust, D.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Liu, Y.; Scaiano, J. C. Photochemical synthesis of a water oxidation catalyst based on cobalt nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16742. [CrossRef]
- ¹⁶⁵ Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijimas, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis* **1989**, *115*, 301. [CrossRef]
- ¹⁶⁶ Awazu, K.; Fujimaki, M.; Rockstuhl, C.; Tominaga, J.; Murakami, H.; Ohki, Y.; Yoshida, N.; Watanabe, T. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1676. [CrossRef]
- ¹⁶⁷ Tian, Y.; Tatsuma, T., Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO_2 films loaded with gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7632. [CrossRef]
- ¹⁶⁸ Chen, G. J. Nonlocal and nonequilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticles. *Heat Transfer* **1996**, *118*, 539. [CrossRef]
- ¹⁶⁹ Boyd, D. A.; Greengard, L.; Brongersma, M.; El-Naggar, M.; Goodwin, D. Plasmon-assisted chemical vapor deposition. *Nano Letters* **2006**, *6*, 2592. [CrossRef]
- ¹⁷⁰ Boyd, D. A.; Adleman, J.; Goodwin, D. G.; Psaltis, D. Chemical separations by bubble-assisted interphase mass-transfer. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 2452. [CrossRef]
- ¹⁷¹ Adleman, J. R.; Boyd, D. A.; Goodwin, D. G.; Psaltis, D. Heterogenous catalysis

- mediated by plasmon heating. *Nano Letters* **2009**, *9*, 4417. [CrossRef]
- ¹⁷² Fasciani, C.; Bueno-Alejo, C. J.; Grenier, M.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. High-temperature organic reactions at room temperature using plasmon excitation: decomposition of dicumyl peroxide. *Organic Letters* **2011**, *13*, 204. [CrossRef]
- ¹⁷³ Asadirad, A. M.; Erno, Z.; Branda, N. R. Photothermal release of singlet oxygen from gold nanoparticles. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 5639. [CrossRef]
- ¹⁷⁴ Shi, M.; Wosnick, J. H.; Ho, K.; Keating, A.; Shoichet, M. S. Immuno-polymeric nanoparticles by Diels–Alder chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 6126. [CrossRef]
- ¹⁷⁵ Zhu, J.; Kell, A. J.; Workentin, M. S. A retro-Diels–Alder reaction to uncover maleimide-modified surfaces on monolayer-protected nanoparticles for reversible covalent assembly. *Organic Letters* **2006**, *8*, 4993. [CrossRef]
- ¹⁷⁶ Nerambourg, N.; Werts, M. H. V.; Charlot, M.; Blanchard-Desce, M. Quenching of molecular fluorescence on the surface of monolayer-protected gold nanoparticles investigated using place exchange equilibria. *Langmuir* **2007**, *23*, 5563. [CrossRef]
- ¹⁷⁷ Cannone, F.; Chirico, G.; Bizzarri, A. R.; Cannistraro, S. Quenching and blinking of fluorescence of a single dye molecule bound to gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 16491. [CrossRef]
- ¹⁷⁸ Bakhtiari, A. B. S.; Hsiao, D.; Jin, G.; Gates, B. D.; Branda, N. R. An efficient method based on the photothermal effect for the release of molecules from metal nanoparticle surfaces. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4166. [CrossRef]
- ¹⁷⁹ Huschka, R.; Neumann, O.; Barhoumi, A.; Halas, N. J. Visualizing light-triggered release of molecules inside living cells. *Nano Letters* **2010**, *10*, 4117. [CrossRef]
- ¹⁸⁰ Poon, L.; Zandberg, W.; Hsiao, D.; Erno, Z.; Sen, D.; Gates, B. D.; Branda, N. R. Photothermal release of single-stranded DNA from the surface of gold nanoparticles through controlled denaturing and Au–S bond breaking. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6395. [CrossRef]
- ¹⁸¹ Irie, M. Photochromism: Memories and switches - introduction. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1683. [CrossRef]
- ¹⁸² Tomasulo, M.; Deniz, E.; Sortino, S.; Raymo, F. M. Hydrophilic and photochromic switches based on the opening and closing of [1,3]oxazine rings. *Photochemical and Photobiological Sciences* **2010**, *9*, 136. [CrossRef]
- ¹⁸³ Nakamura, S.; Yokojima, S.; Uchida, K.; Tsujioka, T. Photochromism of diarylethene: Effect of polymer environment and effects on surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Reviews* **2011**, *12*, 138. [CrossRef]
- ¹⁸⁴ Raymo, F. M.; Gust, D. Fluorescence activation with photochromic auxochromes. *Israel Journal of Chemistry* **2013**, *53*, 247. [CrossRef]
- ¹⁸⁵ Hubert, C.; Rumyantseva, A.; Lerondel, G.; Grand, J.; Kostcheev, S.; Billot, L.; Vial, A.; Bachelot, R.; Royer, P.; Chang, S.; Gray, S. K.; Wiederrecht, G. P.; Schatz, G. C. Near-field photochemical imaging of noble metal nanostructures. *Nano Letters* **2005**, *5*, 615. [CrossRef]
- ¹⁸⁶ Ishitobi, H.; Tanabe, M.; Sekkat, Z.; Kawata, S. Nanomovement of azo polymers induced by metal tip enhanced near-field irradiation. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 091911. [CrossRef]
- ¹⁸⁷ Juan, M. L.; Plain, J.; Bachelot, R.; Vial, A.; Royer, P.; Gray, S. K.; Montgomery, J. M.; Wiederrecht, G. P. Plasmonic electromagnetic hot spots temporally addressed by photoinduced molecular displacement. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 4647. [CrossRef]
- ¹⁸⁸ König, T.; Sekhar, Y. N.; Santer, S., Surface plasmon nanolithography: impact of dynamically varying near-field boundary conditions at the air–polymer interface. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 5945. [CrossRef]
- ¹⁸⁹ Galarreta, B. C.; Rugar, I.; Young, A.; Lagugn-Labarthet, F. Mapping hot-spots in hexagonal arrays of metallic nanotriangles with azobenzene polymer thin films. *Journal*

- of *Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 15318. [CrossRef]
- ¹⁹⁰ Tsuboi, Y.; Shimizu, R.; Shoji, T.; Kitamura, N. Near-infrared continuous-wave light driving a two-photon photochromic reaction with the assistance of localized surface plasmon. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12623. [CrossRef]
- ¹⁹¹ Nishi, H.; Kobatake, S. Photochromism and optical property of gold nanoparticles covered with low-polydispersity diarylethene polymers. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3995. [CrossRef]
- ¹⁹² Wu, B.; Ueno, K.; Yokota, Y.; Sun, K.; Zeng, H.; Misawa, H. Enhancement of a two-photon-induced reaction in solution using light-harvesting gold nanodimer structures. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 1443. [CrossRef]
- ¹⁹³ Schwartz, T.; Hutchison, J. A.; Genet, C.; Ebbesen, T. W. Reversible switching of ultrastrong light-molecule coupling. *Physical Review Letters* **2011**, *106*, 196405. [CrossRef]
- ¹⁹⁴ Ivashenko, O.; van Herpt, J. T.; Feringa, B. L.; Rudolf, P.; Browne, W. R. UV/vis and NIR light-responsive spiropyran self-assembled monolayers. *Langmuir* **2013**, *29*, 4290. [CrossRef]
- ¹⁹⁵ Tomasulo, M.; Sortino, S.; White, A. J. P.; Raymo, F. M. Fast and stable photochromic oxazines. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 8180. [CrossRef]
- ¹⁹⁶ Tomasulo, M.; Sortino, S.; Raymo, F. M. A fast and stable photochromic switch based on the opening and closing of an oxazine ring. *Organic Letters* **2005**, *7*, 1109. [CrossRef]
- ¹⁹⁷ Marin, M. L.; Hallett-Tapley, G. L.; Impellizzeri, S.; Fasciani, C.; Simoncelli, S.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Synthesis, acid properties and catalysis by niobium oxide nanostructured materials. *Catalysis Science Technology* **2014**, *4*, 3044. [CrossRef]
- ¹⁹⁸ Hallett-Tapley, G. L.; D'Alfonso, C.; Pacioni, N. L.; McTiernan, C. D.; González-Béjar, M.; Lanzalunga, O.; Alarcon, E. I.; Scaiano, J. C. Gold nanoparticle catalysis of the *cis*-*trans* isomerization of azobenzene. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 10073. [CrossRef]
- ¹⁹⁹ Tsuboi, Y.; Shimizu, R.; Shoji, T.; Kitamura, N.; Takase, M.; Murakoshi, K. Acceleration of a photochromic ring-opening reaction of diarylethene derivatives by excitation of localized surface plasmon. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *221*, 250. [CrossRef]
- ²⁰⁰ Nishi, H.; Asahi, T.; Kobatake, S. Enhanced one-photon cycloreversion reaction of diarylethenes near individual gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 4564. [CrossRef]
- ²⁰¹ Nishi, H.; Asahi, T.; Kobatake, S. Enhanced photocycloreversion reaction of diarylethene polymers attached to gold nanoparticles in the solid state. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *221*, 256. [CrossRef]
- ²⁰² Garcia-Amorós, J.; Swaminathan, S.; Sortino, S.; Raymo, F. M. Plasmonic Activation of a Fluorescent Carbazole-Oxazine Switch. *Chemistry: A European Journal* **2014**, *20*, 10276. [CrossRef]
- ²⁰³ Pacioni, N. L.; González-Béjar, M.; Alarcón, E. I.; McGilvray, K. L.; Scaiano, J. C. Surface plasmons control the dynamics of excited triplet states in the presence of gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 6298. [CrossRef]
- ²⁰⁴ Goldemberg, J.; Johansson, T. B. World Energy Assessment: Overview 2004 Update, United Nations Development Programme, New York, 2004.
- ²⁰⁵ Chen, X.; Shen, S.; Guo, S.; Mao, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6503. [CrossRef]
- ²⁰⁶ Garcia, H.; Primo, A.; Marino, T.; Corma, A.; Molinari, R. Efficient visible-light photocatalytic water splitting by minute amounts of gold supported on nanoparticulate CeO₂ obtained by a biopolymer templating method. *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, *133*, 6930. [CrossRef]
- ²⁰⁷ Gallo, A.; Marelli, M.; Psaro, R.; Gombac, V.; Montini, T.; Fornasiero, P.; Pievod, R.; Santo, V. D. Bimetallic Au-Pt/TiO₂ photocatalysts active under UV-A and simulated sunlight for H₂ production from

- ethanol. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 330. [[CrossRef](#)]
- ²⁰⁸ Zheng, Z.; Tachikawa, T.; Majima, T. Single-particle study of Pt-modified Au nanorods for plasmon-enhanced hydrogen generation in visible to near-infrared region. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 6870. [[CrossRef](#)]
- ²⁰⁹ Liu, L. Q.; Ouyang, S. X.; Ye, J. H. Gold-nanorod-photosensitized titanium dioxide with wide-range visible-light harvesting based on localized surface plasmon resonance. *Angewandte Chemie, International Edition* **2013**, *52*, 6689. [[CrossRef](#)]
- ²¹⁰ Pu, Y.-C.; Wang, G. M.; Chang, K.-D.; Ling, Y. C.; Lin, Y.-K.; Fitzmorris, B. C.; Liu, C.-M.; Lu, X. H.; Tong, Y. X.; Zhang, J. Z.; Hsu, Y.-J.; Li, Y. Au nanostructure-decorated TiO₂ nanowires exhibiting photoactivity across entire UV-visible region for photoelectrochemical water splitting. *Nano Letters* **2013**, *13*, 3817. [[CrossRef](#)]
- ²¹¹ Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 668. [[CrossRef](#)]
- ²¹² Torimoto, T.; Horibe, H.; Kameyama, T.; Okazaki, K.; Ikeda, S.; Matsumura, M.; Ishikawa, A.; Ishihara, H. Plasmon-enhanced photocatalytic activity of cadmium sulfide nanoparticle immobilized on silica-coated gold particles. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 2057. [[CrossRef](#)]
- ²¹³ Xu, W.; Shen, H.; Kim, Y. J.; Zhou, X.; Liu, G.; Park, J.; Chen, P. Single-molecule electrocatalysis by single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters* **2009**, *9*, 3968. [[CrossRef](#)]
- ²¹⁴ Xu, W.; Kong, J. S.; Yeh, Y.-T. E.; Chen, P. Single-molecule nanocatalysis reveals heterogeneous reaction pathways and catalytic dynamics. *Nature Materials* **2008**, *7*, 992. [[CrossRef](#)]
- ²¹⁵ Zhou, X.; Xu, W.; Liu, G.; Panda, D.; Chen, P. Size-dependent catalytic activity and dynamics of gold nanoparticles at the single-molecule level. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 138. [[CrossRef](#)]
- ²¹⁶ Chen, P.; Zhou, X.; Andoy, N. M.; Han, K.-S.; Choudhary, E.; Zou, N.; Chen, G.; Shen, H., Spatiotemporal catalytic dynamics within single nanocatalysts revealed by single-molecule microscopy. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 1107. [[CrossRef](#)]
- ²¹⁷ Bueno-Alejo, C. J.; Fasciani, C.; Grenier, M.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Reduction of resazurin to resorufin catalyzed by gold nanoparticles: dramatic reaction acceleration by laser or LED plasmon excitation. *Catalysis Science and Technology* **2011**, *1*, 1506. [[CrossRef](#)]
- ²¹⁸ Zeng, J.; Zhang, Q.; Chen, J. Y.; Xia, Y. N. A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles. *Nano Letters* **2010**, *10*, 30. [[CrossRef](#)]
- ²¹⁹ Yu, T. Y.; Zeng, J.; Lim, B.; Xia, Y. N. Aqueous-phase synthesis of Pt/CeO₂ hybrid nanostructures and their catalytic properties. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 5188. [[CrossRef](#)]
- ²²⁰ Kang, L.; Xu, P.; Zhang, B.; Tsai, H.; Han, X.; Wang, H.-L. Laser wavelength- and power-dependent plasmon-driven chemical reactions monitored using single particle surface enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 3389. [[CrossRef](#)]
- ²²¹ Zhu, H.; Ke, X.; Yang, X.; Sarina, S.; Liu, H. Reduction of nitroaromatic compounds on supported gold nanoparticles by visible and ultraviolet light. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 9657. [[CrossRef](#)]
- ²²² Ke, X.; Zhang, X.; Zhao, J.; Sarina, S.; Barry, J.; Zhu, H. Y. Selective reductions using visible light photocatalysts of supported gold nanoparticles. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 236. [[CrossRef](#)]
- ²²³ Sarina, S.; Zhu, H.; Jaatinen, E.; Xiao, Q.; Liu, H.; Jia, J.; Zhao, J. Enhancing catalytic performance of palladium in gold and palladium alloy nanoparticles for organic synthesis reactions through visible light irradiation at ambient temperatures. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 5793. [[CrossRef](#)]

- ²²⁴ Wang, F.; Li, C. H.; Chen, H. J.; Jiang, R. N.; Sun, L. D.; Li, Q.; Wang, J. F.; Yu, J. C.; Yan, C. H. Plasmonic harvesting of light energy for Suzuki coupling reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 5588. [CrossRef]
- ²²⁵ Pineda, A.; Gomez, L.; Balu, A. M.; Sebastian, V.; Ojeda, M.; Arruebo, M.; Romero, A. A.; Santamaria, J.; Luque, R. Laser-driven heterogeneous catalysis: efficient amide formation catalysed by Au/SiO₂ systems. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 2043. [CrossRef]
- ²²⁶ González-Béjar, M.; Peters, K.; Hallett-Tapley, G. L.; Grenier, M.; Scaiano, J. C. Rapid one-pot propargylamine synthesis by plasmon mediated catalysis with gold nanoparticles on ZnO under ambient conditions. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 1732. [CrossRef]
- ²²⁷ Zhao, J.; Zheng, Z.; Bottle, S.; Chou, A.; Sarina, S.; Zhu, H. Highly efficient and selective photocatalytic hydroamination of alkynes by supported gold nanoparticles using visible light at ambient temperature. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 2676. [CrossRef]
- ²²⁸ Hallett-Tapley, G. L.; Silvero, M. J.; Bueno-Alejo, C. J.; González-Béjar, M.; McTiernan, C. D.; Grenier, M.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Supported gold nanoparticles as efficient catalysts in the solventless plasmon mediated oxidation of *sec*-phenethyl and benzyl alcohol. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 12279. [CrossRef]
- ²²⁹ Tanaka, A.; Hashimoto, K.; Kominami, H. Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in an aqueous suspension of gold nanoparticles supported on cerium(IV) oxide under irradiation of green light. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 10446. [CrossRef]
- ²³⁰ Tanaka, A.; Hashimoto, K.; Kominami, H. Preparation of Au/CeO₂ exhibiting strong surface plasmon resonance effective for selective or chemoselective oxidation of alcohols to aldehydes or ketones in aqueous suspensions under irradiation by green light. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14526. [CrossRef]
- ²³¹ Tsukamoto, D.; Shiraishi, Y.; Sugano, Y.; Ichikawa, S.; Tanaka, S.; Hirai, T. Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO₂ particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6309. [CrossRef]
- ²³² Naya, S.-I.; Inoue, A.; Tada, H. Self-assembled heterosupramolecular visible light photocatalyst consisting of gold nanoparticle-loaded titanium(IV) dioxide and surfactant. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 6292. [CrossRef]
- ²³³ Kowalska, E.; Mahaney, O. O. P.; Abe, R.; Ohtani, B. Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 2344. [CrossRef]
- ²³⁴ Kowalska, E.; Mahaney, O. O. P.; Abe, R.; Ohtani, B. Visible light-induced photocatalytic reaction of gold-modified titanium(IV) oxide particles: action spectrum analysis. *Chemical Communications* **2009**, 241. [CrossRef]
- ²³⁵ Zhao, Z.; Arentz, J.; Pretzer, L. A.; Limpornpipat, P.; Clomburg, J. M.; Gonzalez, R.; Schweitzer, N. M.; Wu, T.; Millere, J. T.; Wong, M. S. Volcano-shape glycerol oxidation activity of palladium-decorated gold nanoparticles. *Chemical Science* **2014**, *5*, 3715. [CrossRef]
- ²³⁶ Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 8075. [CrossRef]
- ²³⁷ Sankar, M.; Dimitratos, N.; Miedziak, P. J.; Wells, P. P.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 8099. [CrossRef]
- ²³⁸ Hallett-Tapley, G. L.; Silvero, M. J.; González-Béjar, M.; Grenier, M.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Plasmon-mediated catalytic oxidation of *sec*-phenethyl and benzyl alcohols. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 10784. [CrossRef]

- ²³⁹ Fox, M. A.; Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 341. [[CrossRef](#)]
- ²⁴⁰ Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 69. [[CrossRef](#)]
- ²⁴¹ Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates Jr, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 735. [[CrossRef](#)]
- ²⁴² Zhu, H. Y.; Chen, X.; Zheng, Z. F.; Ke, X. B.; Jaatinen, E.; Zhao, J. C.; Guo, C.; Xie, T. T.; Wang, D. J. Mechanism of supported gold nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation. *Chemical Communications* **2009**, 7524. [[CrossRef](#)]
- ²⁴³ Boxi, S. S.; Paria, S. Effect of silver doping on TiO₂, CdS, and ZnS nanoparticles for the photocatalytic degradation of metronidazole under visible light. *RSC Advances* **2014**, *4*, 37752. [[CrossRef](#)]
- ²⁴⁴ Udawatte, N.; Lee, M.; Kim, J.; Lee, D. Well-defined Au/ZnO nanoparticle composites exhibiting enhanced photocatalytic activities. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 4531. [[CrossRef](#)]
- ²⁴⁵ Trammell, S. A.; Nita, R.; Moore, M.; Zabetakis, D.; Changa, E.; Knight, D. A. Accelerating the initial rate of hydrolysis of methyl parathion with laser excitation using monolayer protected 10 nm Au nanoparticles capped with a Cu(bpy) catalyst. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 4121. [[CrossRef](#)]
- ²⁴⁶ Zhang, Q.; Lima, D. Q.; Lee, I.; Zaera, F.; Chi, M.; Yin, Y. A highly active titanium dioxide based visible-light photocatalyst with nonmetal doping and plasmonic metal decoration. *Angewandte Chemie, International Edition* **2011**, *50*, 7088. [[CrossRef](#)]
- ²⁴⁷ Chen, X.; Zhu, H.-Y.; Zhao, J.-C.; Zheng, Z.-F.; Gao, X.-P. Visible-light-driven oxidation of organic contaminants in air with gold nanoparticle catalysts on oxide supports. *Angewandte Chemie, International Edition* **2008**, *47*, 5353. [[CrossRef](#)]