

Fotocatàlisi amb nanopartícules d'or basada en efectes plasmònics

Plasmon-based photocatalysis using gold nanoparticles

Marc Padilla, José Luis Bourdelande i Jordi Hernando
Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química

Resum: Les nanopartícules de metalls nobles com l'or presenten propietats òptiques singulars, que són degudes a l'excitació de la seva ressonància plasmònica de superfície. Aquest fenomen pot tenir diverses aplicacions, com ara en fotocatàlisi. En aquest article es fa una revisió dels últims avenços en aquest camp, s'hi descriuen els aspectes principals implicats en l'ús de les nanopartícules d'or com a fotocatalitzadors i s'introdueix una nova estratègia desenvolupada en el nostre grup per millorar-ne l'eficiència.

Paraules clau: Nanopartícules d'or, fotocatàlisi, plasmònica.

Abstract: Noble metal nanoparticles such as gold nanoparticles display very intriguing optical properties that arise from the excitation of their surface plasmon resonance. A number of applications have been proposed for this phenomenon, e. g. in photocatalysis. This article reviews the state of the art in this field, placing special emphasis on describing the main aspects involved in the use of gold nanoparticles as photocatalysts and on introducing a new strategy developed in our group to enhance their activity.

Keywords: Gold nanoparticles, photocatalysis, plasmonics.

Introducció

Un dels motors principals de la recerca científica durant les darreres dècades ha estat el desenvolupament de nanoestructures i nanomaterials funcionals [1]. Dos dels motius fonamentals que justifiquen l'interès per aquest tipus de sistemes són [2]:

a) l'elevada relació àrea-volum, que és molt superior a la dels materials massius i que, per tant, es pot aprofitar en aplicacions en què els efectes de superfície desenvolupen un paper rellevant (per exemple, en catàlisi heterogènia); b) els efectes del confinament quàntic, que fan que determinades nanoestructures presentin propietats que, d'una banda, varien críticament amb la seva mida i, de l'altra, són marcadament diferents tant de les seves unitats constituents com de les dels corresponents materials macroscòpics.

Aquests dos factors són particularment rellevants en el cas de les nanopartícules (NP), un tipus de nanomaterial que es caracteritza per presentar mides nanomètriques en totes les dimensions [1]. Entre elles, es troben les nanopartícules d'or (AuNP), tema sobre el qual tracta aquest article.

Les nanopartícules d'or i els efectes plasmònics

Les AuNP són agrupaments d'àtoms d'or en estat elemental amb un diàmetre entre 1 i 100 nm. A causa de la combinació de propietats que presenten, aquests nanomaterials es troben entre les NP metàl·liques més àmpliament estudiades [3]. Primerament, mostren una estabilitat química elevada, en contrast amb altres NP metàl·liques com les de coure o plata, que són fàcilment oxidables. A més, les AuNP són biocompatibles [4, 5] i es poden funcionalitzar de manera senzilla amb lligands orgànics [6]. D'altra banda, les AuNP són catalitzadors eficients de diferents reaccions químiques [7]. Finalment, i de la mateixa manera que altres NP de metalls nobles, les AuNP presenten unes propietats òptiques especials, que difereixen de les dels àtoms d'or i de l'or macroscòpic a conseqüència dels efectes del confinament quàntic.

Les propietats òptiques de les nanopartícules d'or: efectes plasmònics

Una característica singular de les AuNP és l'intens color que presenten les seves suspensions col·loïdals (figura 1a). Aquest color és un reflex de les seves propietats òptiques a nanoescala, tal com es descriu a continuació.

Quan una AuNP és irradiada amb llum, l'oscil·lació del camp elèctric incident crea una oscil·lació coherent dels electrons

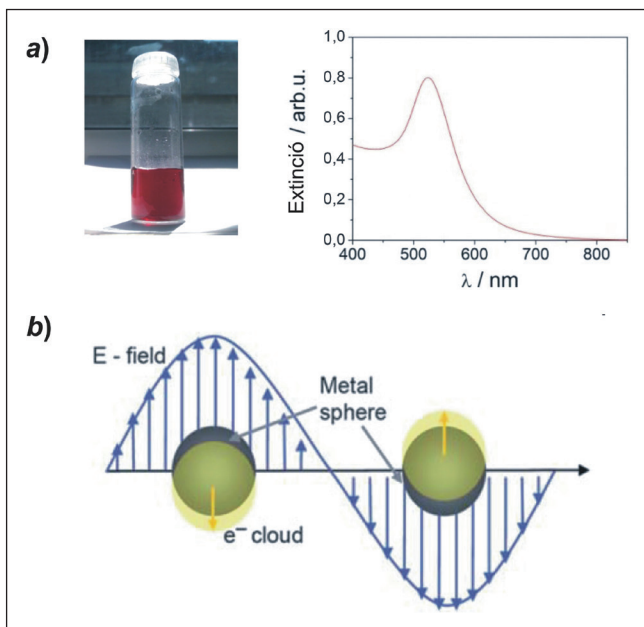


FIGURA 1. a) Fotografia i espectre d'extinció d'una suspensió col·loïdal en aigua de AuNP esfèriques de ~20 nm de diàmetre. b) Il·lustració esquemàtica de l'oscil·lació del núvol electrònic a la superfície de AuNP sota irradiació amb llum, que condueix a l'excitació del seu plasmó superficial. Reproduït de [8] amb el permís de la Royal Society of Chemistry.

de la banda de conducció a la superfície de la nanopartícula (figura 1 b, [8]). Aquest fenomen és degut al fet que: a) la NP és molt més petita que la longitud d'ona de la radiació incident quan s'utilitza llum UV, visible o IR; b) els àtoms metàl·lics de la NP són fàcilment polaritzables. Quan la freqüència de la radiació incident és ressonant amb el dipol induït per l'oscil·lació del núvol electrònic de la NP, aquesta oscil·lació s'amplifica considerablement i es produeix l'excitació de la ressonància plasmònica de superfície localitzada (LSPR) o plasmó de la nanopartícula. Com a conseqüència d'aquesta excitació, la llum de determinades longituds d'ona és selectivament dispersada i absorbida per les NP, la qual cosa implica que presentin un color definit, tal com s'evidencia a simple vista o mesurant-ne l'espectre d'extinció. Cal tenir en compte que els espectres d'extinció es mesuren amb espectròmetres d'UV-visible i resulten de la combinació dels senyals d'absorbància i de dispersió per a una suspensió col·loïdal de NP (figura 1 a).

El rang espectral on es produeixen l'excitació de la LSPR i la dispersió de llum ve determinat per quatre factors: la composició, la mida i la forma de la NP i la constant dielèctrica del medi que l'envolta [9]. Tal com s'observa a la figura 1 a, aquests fenòmens es produeixen al voltant dels 530 nm per al

cas de AuNP esfèriques de ~20 nm, és a dir, la ressonància plasmònica d'aquestes nanopartícules es pot excitar utilitzant llum verda de l'espectre visible.

Les nanopartícules d'or com a fotocatalitzadors

S'han proposat nombroses aplicacions de les AuNP sobre la base del seu comportament plasmònic, com ara l'ús en medicina com a agents terapèutics [6], en sensors [4, 10] i en fotovoltaica [11]. Un altre dels camps en què s'està explorant l'aplicació de les seves propietats òptiques és el de la fotocatalisi [12-17]. De fet, la fotocatalisi amb AuNP ja ha estat investigada per a un ventall molt ampli de processos químics, que inclou diverses reaccions de reducció [18-20], oxidació [21-23], dissociació [24-26] i síntesi orgànica [27-29].

Més enllà de les seves propietats òptiques i de les condicions d'irradiació, en aplicar les AuNP a la fotocatalisi de reaccions químiques cal tenir en compte altres factors addicionals que determinaran l'eficiència final del procés. Tal com es discuteix a continuació, entre els més rellevants d'aquests factors es troben: a) el mecanisme específic d'acció de les nanopartícules; b) l'ús combinat amb altres (foto)catalitzadors, i c) l'estratègia emprada per garantir la interacció entre les AuNP i les molècules de reactius.

Mecanismes d'acció

Tal com es representa a la figura 2, hi ha tres mecanismes diferents mitjançant els quals les AuNP poden exercir l'activitat fotocatalítica: a) l'amplificació del camp electromagnètic incident; b) la injecció de càrregues (electrons o forats), i c) l'alliberament de calor per mitjà de l'anomenat *efecte foto-tèrmic* [12-17]. Tots aquests mecanismes (i algunes de les seves combinacions) ja han estat explotats en la fotocatalisi amb AuNP, de manera que s'ha evidenciat la versatilitat d'aquestes nanoestructures per induir una gran varietat de processos químics.

El primer d'aquests mecanismes, l'amplificació del camp electromagnètic incident, es basa en la capacitat del plasmó de les AuNP de dispersar la llum de determinades freqüències amb una gran eficiència [15]. Com si la NP es tractés d'una

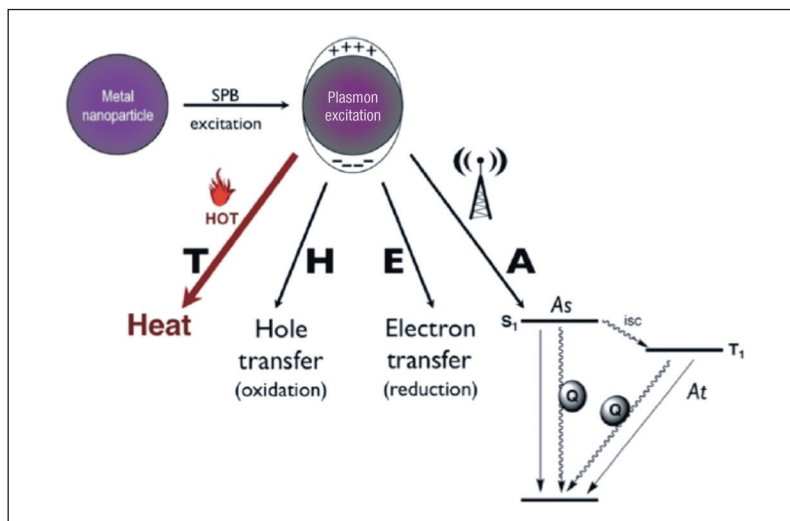


FIGURA 2. L'excitació plasmònica pot comportar un ventall d'efectes sobre les molècules que estiguin adsorbides, enllaçades o properes a la AuNP. En presència del receptor apropiat, es poden donar efectes d'amplificació del camp (A). Sota excitació plasmònica, la AuNP pot actuar com a donador (E) o acceptor d'electrons (H). La relaxació plasmònica també pot comportar l'alliberament de calor per part de la NP (T). Adaptat de [32] amb permís. Copyright 2011 American Chemical Society.

antena, la intensitat d'aquesta radiació dispersada és amplificada fins a diversos ordres de magnitud. Aquest procés, però, només afecta la seva component de camp proper, que correspon a les ones evanescentes que són generades a la superfície de les nanopartícules i la intensitat de les quals decau exponencialment amb la distància. Per tant, això implica que l'amplificació del camp de la radiació incident només es dona a distàncies molt curtes de la NP, de l'ordre únicament de desenes de nanòmetres.

Aquest mecanisme es pot aplicar per induir reaccions fotoquímiques on la transició òptica que inicia el procés sigui de molt baixa probabilitat i que, per tant, requereixi l'ús de fonts d'irradiació d'elevada intensitat per produir-se. En canvi, si les

molècules fotoactives es troben prop de AuNP, aquesta transició es veurà afavorida per l'amplificació del camp electromagnètic incident que s'hi produeix fins i tot en condicions de baixa intensitat d'irradiació. Un exemple d'aplicació d'aquest fenomen ha estat descrit per Misawa i els seus col·laboradors per tal d'induir un procés de fotopolimerització d'una reïna epoxi per absorència a dos fotons (TPA), un procés foto físic que es caracteritza per presentar una probabilitat molt baixa [30]. Amb aquest objectiu, es va dipositar la reïna i el corresponent fotoiniciador sobre una superfície recoberta amb nanoestructures d'or separades a distàncies de pocs nanòmetres entre si, a les interseccions entre les quals es produeixen efectes molts importants d'amplificació del camp incident (figura 3a). Això permet que, tot i irradiar amb llum no coherent de

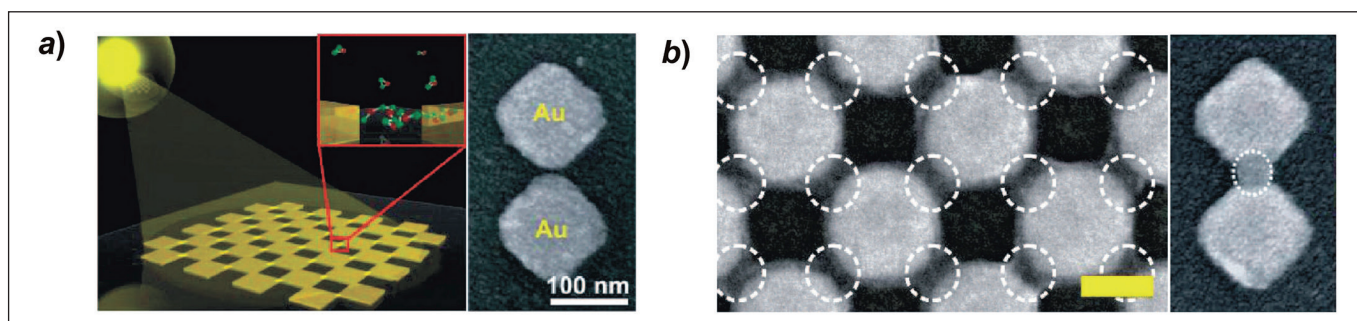


FIGURA 3. a) Esquerra: esquema del fotocatalitzador utilitzat, que consisteix en un patró de nanoestructures d'or de secció quadrada (aresta ~100 nm) dipositades sobre un substrat de vidre. Dreta: imatge de microscòpia electrònica d'escombratge (SEM) d'un parell de nanoestructures d'or separades per un espai de 5,6 nm abans d'irradiar. b) Imatges de SEM del fotocatalitzador després de 3 h d'exposició a la radiació ($I = 600\text{-}1\,000\text{ nm}$). Les regions on s'ha produït la polimerització s'emfatitzen amb cercles discontinus. Adaptat de [30] amb permís. Copyright 2008 American Chemical Society.

baixa intensitat de $\lambda = 600\text{--}1000\text{ nm}$, molècules de fotoiniciador properes a aquestes interseccions experimentin el procés de TPA i indueixin la polimerització a l'espai entre NP (figura 3b). Cal aclarir que, tot i que les AuNP esfèriques absorbeixen i dispersen llum visible, el seu espectre d'extinció pot desplaçar-se cap a la regió de l'infraroig i modificar-ne la morfologia, com en aquest cas.

El segon dels mecanismes fotocatalítics de les AuNP implica la injecció d'un electró (o d'un forat) d'alta energia generat durant l'excitació del plasmó a una altra espècie, de manera que en produeix la reducció (o l'oxidació). Evidentment, això requereix que aquesta espècie es trobi en contacte amb la superfície de les nanopartícules. Un exemple interessant d'aquest tipus de mecanisme és la reacció d'oxidació d'alcohols sec-fenilètics i benzílics descrita per Scaiano i els seus col·laboradors (figura 4a, [31]). En aquest estudi, es van irradiar els alcohols seleccionats amb llum visible i en presència de AuNP col·loïdals i peròxid d'hidrogen per obtenir acetofenona i benzaldehid amb rendiments de fins al 50 % amb radiació polsada (figura 4b) i fins al 95 % amb radiació contínua. El mecanisme proposat per a aquest procés s'inicia amb la transferència d'un electró des de la superfície de les AuNP al peròxid d'hidrogen per produir un anió i un radical hidroxil, el qual acaba generant un radical peròxid com a espècie oxidant de l'alcohol corresponent. El producte resultant d'aquesta oxidació regenera el fotocatalitzador injectant-li un electró abans de convertir-se en el compost carbonílic final (figura 4c).

Finalment, el tercer mecanisme mitjançant el qual les AuNP poden exercir la seva activitat fotocatalítica és l'anomenat *efecte fototèrmic*. Aquest efecte és degut a la via de relaxació principal de la LSPR excitada, que es produeix mitjançant col·lisions entre el núvol electrònic oscil·lant i el nucli de la NP a través d'interaccions electró-fonó. Això genera calor de forma homogènia a l'entorn de la partícula que es propaga al medi que l'envolta. Tot i que a nivell macroscòpic la calor alliberada només condueix a increments tèrmics del sistema on es troben les AuNP molt reduïts, a distàncies nanomètriques de la superfície es poden assolir temperatures de fins a centenars de graus centígrads [15, 32]. Per tant, aquest augment local tan considerable de la temperatura es pot explotar per induir tèrmicament una reacció química. Un exemple que evidencia aquest procés és la descomposició fotocatalítica de peròxid de dicumil descrita per Scaiano i els seus col·laboradors [32]. En aquest estudi, es va aconseguir la descomposició tèrmica d'aquest substrat en presència de AuNP i irradiació amb llum visible (figura 5).

Fotocatàlisi directa vs ús d'altres (foto)catalitzadors

Independentment de quin sigui el mecanisme d'acció de les AuNP en un procés fotocatalític, aquestes nanoestructures poden actuar sobre les molècules de reactius de dues maneres diferents: a) directament i, per tant, intervenint com a únic

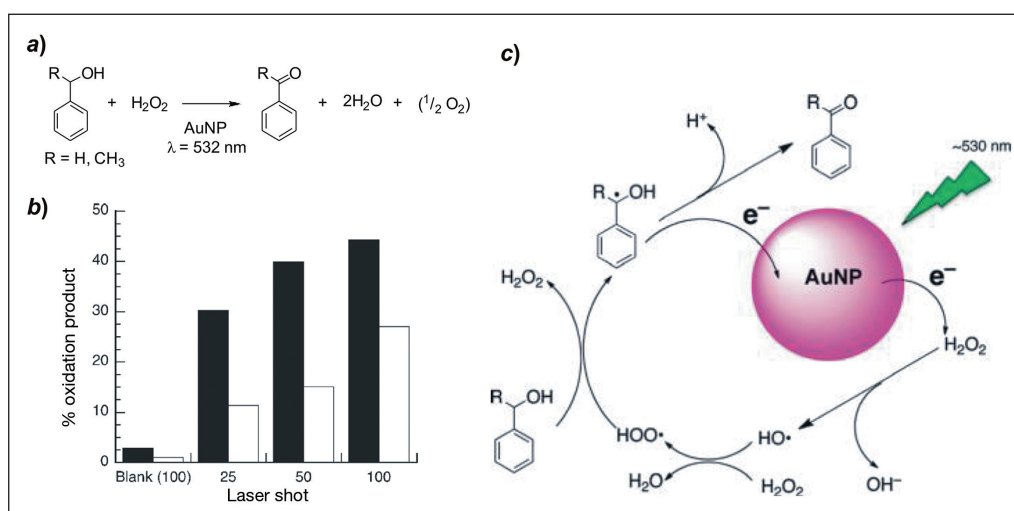


FIGURA 4. a) Reacció d'oxidació d'alcohols benzílics mitjançada per excitació plasmònica ($\lambda = 532\text{ nm}$) amb AuNP en presència de H_2O_2 . b) Gràfic de barres que il·lustra el percentatge de conversió a benzaldehid (blanc) i a acetofenona (negre) a partir dels alcohols sec-fenilètic (R = CH₃) i benzílic (R = H). c) Mecanisme proposat per a la fotooxidació d'aquests alcohols en presència d'una AuNP. Adaptat de [31] amb permís. Copyright 2011 American Chemical Society.

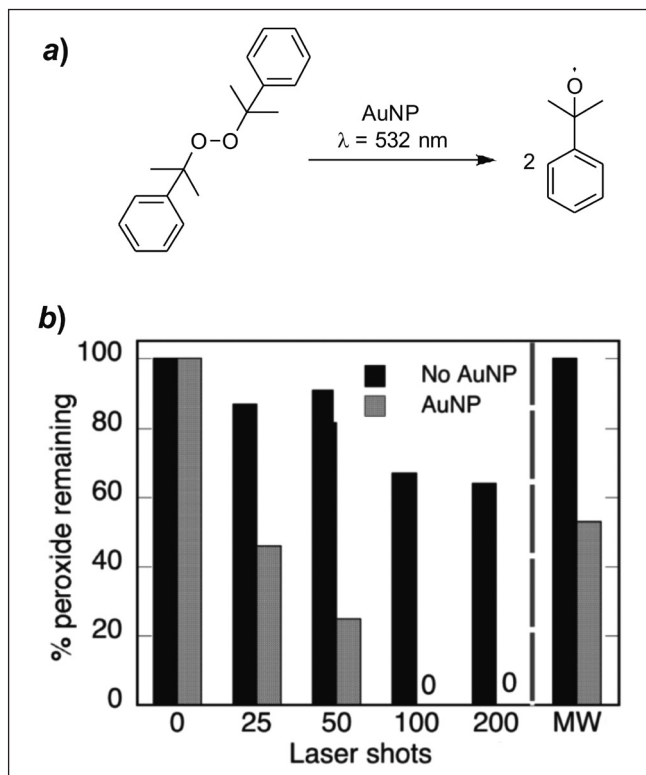


FIGURA 5. a) Reacció de dissociació del peròxid de dicumil després d'irradiar amb llum làser pulsada a $\lambda = 532 \text{ nm}$ en presència de AuNP. b) Percentatge de substrat no reaccionat respecte al nombre de polsos de llum làser aplicats a solucions 1 mM de peròxid de dicumil en H_2O amb un 5 % de metanol. Adaptat de [32] amb permís. Copyright 2011 American Chemical Society.

catalitzador de la reacció (fotocatàlisi directa); b) cooperant amb altres (foto)catalitzadors per tal d'induir finalment el procés químic desitjat. En aquest segon cas, la funció de les AuNP pot ser molt diversa, depenent de quina és la reacció que es vol dur a terme i quins són els altres (foto)catalitzadors

utilitzats. Per exemple, les AuNP es poden usar per escalfar localment el medi de reacció per efecte fototèrmic i, així, accelerar l'acció de la resta dels (foto)catalitzadors que hi intervenen. En altres situacions, les AuNP es poden utilitzar per injectar càrregues (electrons o forats) sobre un altre catalitzador per irradiació amb llum, i així activar un procés redox induït per aquesta segona espècie. Aquest és el cas de l'exemple representat a la figura 6a-b, en què es fotocatalitza la reacció de generació de H_2 a partir d'aigua mitjançant nanoestructures de Au de forma cilíndrica («nanorods» d'or) funcionalitzades en els extrems amb nanopartícules de Pt (Pt@AuNR) [20]. En excitar amb llum visible i infraroja aquest sistema i produir-se l'absorció de radiació per part del plasmó superficial de les nanoestructures d'or, els electrons d'alta energia generats són transferits i acumulats a les nanopartícules de platí, i es dona lloc d'aquesta manera a una separació de càrregues dins del fotocatalitzador. Això activa, d'una banda, la reducció d'aigua a H_2 sobre les nanopartícules de Pt, és a dir, la reacció desitjada, mentre que la superfície d'or deficient en electrons oxida les molècules de metanol presents en el medi per regenerar el catalitzador. És important remarcar que aquest efecte fotocatalític requereix la presència del cocatalitzador de Pt, ja que, en eliminar-lo, no s'observa la producció de H_2 (figura 6c).

Tal com demostra aquest exemple, l'activitat fotocatalítica de les AuNP pot expandir-se a un nombre de reaccions més gran amb l'ús combinat d'altres espècies. Tot i així, i per simplicitat, a partir d'ara tan sols tractarem aquells casos en què les nanoestructures d'or actuen com a únics catalitzadors del procés.

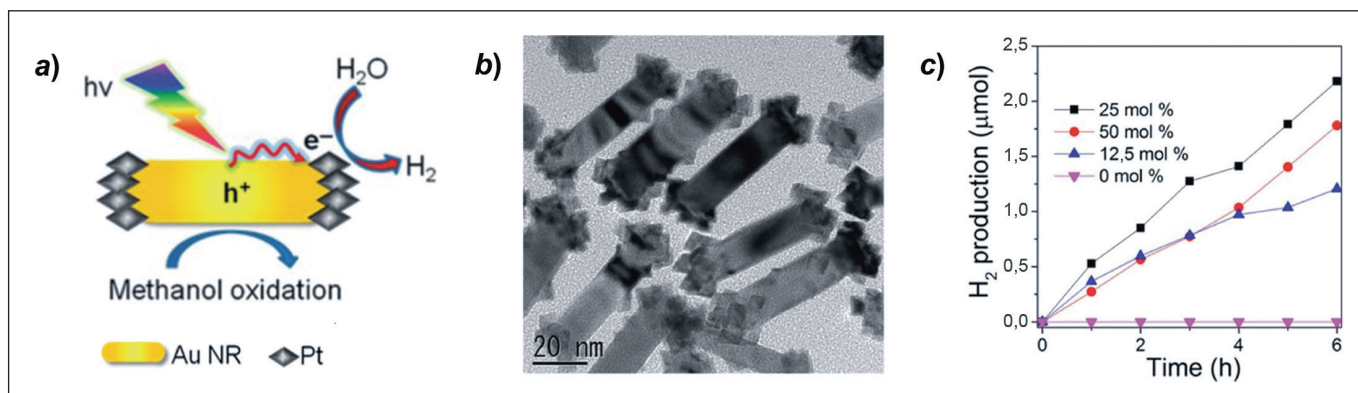


FIGURA 6. a) Generació de H_2 en barreges aqua: metanol a temperatura ambient utilitzant irradiació contínua amb llum visible ($\lambda = 460\text{-}820 \text{ nm}$) i «nanorods» d'or (longitud $\sim 50 \text{ nm}$, diàmetre $\sim 13 \text{ nm}$) funcionalitzats als extrems amb nanopartícules piramidals de Pt (aresta $\sim 7 \text{ nm}$) com a fotocatalitzadors. b) Imatge de microscòpia electrònica de transmissió (TEM) dels fotocatalitzadors emprats. c) Producció de H_2 sota irradiació contínua per a fotocatalitzadors amb diferent contingut de Pt (0-25 mol %). Adaptat de [20] amb permís. Copyright 2014 American Chemical Society.

Estratègies d'ús

Tal com s'ha comentat, els tres mecanismes descrits amb anterioritat per a l'activitat fotocatalítica intrínseca de les AuNP presenten una característica comuna: els seus efectes són altament locals, ja que l'amplificació del camp electromagnètic, la generació de calor fotoinduída i la transferència de càrregues només es produeixen a distàncies nanomètriques respecte de la superfície de les nanoestructures plasmòniques [12-17]. En conseqüència, aquests mecanismes només són efectius quan s'assoleixen separacions molt petites entre les nanopartícules i les molècules de reactius. Per tant, aquestes separacions han de ser minimitzades, si es vol optimitzar l'activitat fotocatalítica de les AuNP.

Per tal d'assolir aquest objectiu, s'han desenvolupat diverses estratègies [12-17]. En el cas més senzill, la fotocatalisi es realitza mitjançant AuNP col·loïdals que no es troben envoltades d'estabilitzants, les anomenades *nanopartícules d'or «nues»*, per a les quals l'apropament dels reactius fins a la superfície està controlat simplement per processos de difusió. Per exemple, aquesta estratègia ha estat utilitzada per Scaiano i els seus col·laboradors en els estudis fotocatalítics de diverses reaccions químiques [17], com és el cas de la reducció de la resazurina en presència d'hidroxilamina per generar el compost fluorescent resorufina (figura 7a, [19]). Tal com s'observa a la figura 7b-c, l'ús de AuNP «nues» d'uns 13 nm de diàmetre permet dur a terme aquesta reacció de manera gairebé quantitativa a temperatura ambient i sota irradiació amb llum visible.

Tot i que l'absència de lligands estabilitzants al voltant de les AuNP de l'exemple anterior permet una aproximació màxima de les molècules de reactius a la superfície, aquesta estratègia comporta un desavantatge important: l'estabilitat davant l'agregació d'aquestes nanopartícules és molt baixa, la qual cosa en dificulta la separació de la mescla de reacció i el reciclatge posterior. Per tal d'evitar aquest inconvenient, s'ha desenvolupat una altra metodologia diferent, que consisteix a dipositar les AuNP «nues» sobre suports inerts. Aquest és el cas, per exemple, de les AuNP suportades sobre nanopartícules de SiO₂ (AuNP@SiO₂) i utilitzades per catalitzar la reacció d'amidació entre el benzaldehyd i la morfolina mitjançant excitació amb llum visible (figura 8a-b, [28]). Tal com es mostra a la figura 8c, aquesta reacció pot tenir lloc de manera gairebé quantitativa i selectiva a temperatura ambient, gràcies a l'efecte fotocatalític de les nanoestructures plasmòniques

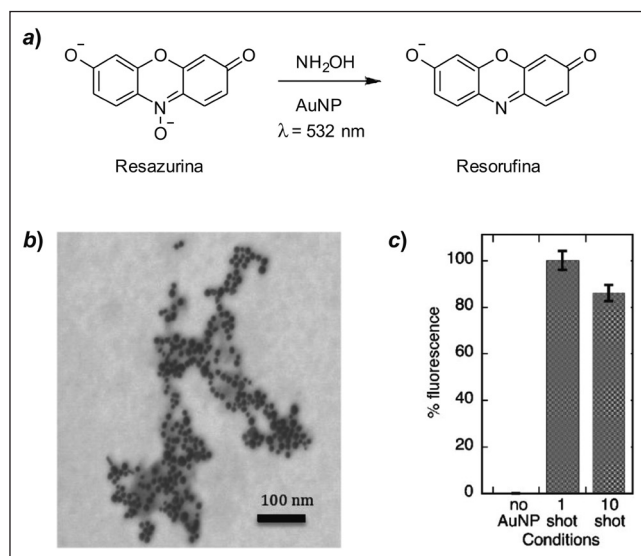


FIGURA 7. a) Reducció de la resazurina a resorufina en presència d'hidroxilamina i AuNP, a temperatura ambient i amb irradiació amb llum verda pulsada ($\lambda = 532$ nm). b) Imatge de TEM de les AuNP emprades (diàmetre ~ 13 nm). c) Conversió de la reacció de reducció en absència de fotocatalitzador (no AuNP) i en presència de AuNP i amb irradiació amb 1 pols (1 shot) i 10 polsos (10 shot) de llum verda. La conversió del procés s'expressa com l'increment relatiu del senyal de fluorescència mesurat respecte del 100 % de resorufina. Adaptat de [19] amb el permís de la Royal Society of Chemistry.

emprades, que permeten multiplicar per un factor de 4 la conversió obtinguda a aquestes condicions en absència d'irradiació. A més a més, i a causa de l'ús d'un suport que estabilitza les nanopartícules d'or fotoactives, el catalitzador pot ser reutilitzat durant diversos cicles sense observar una disminució significativa de la seva eficiència.

Malgrat els avantatges, l'ancoratge de AuNP sobre suports inerts disminueix la quantitat de superfície de catalitzador exposada al medi de reacció respecte del cas de les nanopartícules col·loïdals lliures i, per tant, hauria de conduir a una activitat catalítica menor per massa de catalitzador utilitzada. D'altra banda, l'apropament dels substrats a les nanoestructures fotocatalítiques suportades continua depenent majoritàriament dels processos de difusió en solució, tot i que, en funció de la naturalesa del suport utilitzat, aquest pot ajudar a fixar molècules de reactius a la proximitat de les AuNP ancorades.

Una estratègia alternativa que permet minimitzar encara més la separació AuNP-reactiu i, per tant, l'eficiència fotocatalítica consisteix a unir directament les molècules de substrat a la superfície de les nanopartícules. Per aconseguir aquest objectiu, cal que aquestes molècules presentin grups terminals que assegurin la quimiosorció sobre les AuNP abans d'iniciar el

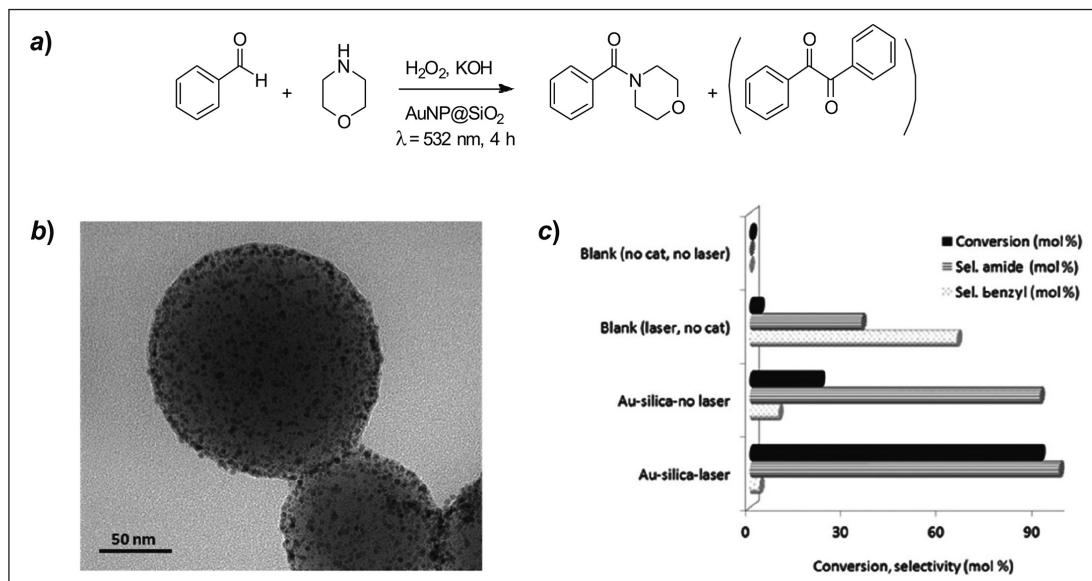


FIGURA 8. a) Reacció d'amidació entre el benzaldehid i la morfolina fotocatalitzada per AuNP@SiO₂ a temperatura ambient i sota irradiació amb llum verda contínua (λ = 532 nm). A les condicions emprades, el dibenzoil es pot generar com a subproducte. b) Imatge de TEM del fotocatalitzador emprat, que consisteix en AuNP de ~2 nm de diàmetre suportades sobre nanopartícules de SiO₂ de ~150 nm de diàmetre. c) Conversió i selectivitat de la reacció d'amidació en absència i en presència de fotocatalitzador i irradiació. Adaptat de [28] amb el permís de la Royal Society of Chemistry.

procés de fotocatalisi. Un exemple d'aquesta metodologia ha estat descrit per Branda i els seus col·laboradors, que van unir una molècula fluorescent de fluoresceïna a AuNP col·loïdals mitjançant un enllaç sulfur i utilitzant un grup pont que conté un cicloadducte provinent d'una reacció de Diels-Alder entre unitats de furan i maleïmida (figura 9a-b, [25]). En irradiar aquest sistema amb llum visible, l'efecte fototèrmic causat induïx el procés de dissociació d'aquest cicloadducte via reacció de retro-Diels-Alder, la qual cosa allibera les unitats de fluoresceïna al medi amb una gran eficiència (figures 9a i 9c). En aquest cas, però, i a diferència de les estratègies en què els reactius s'apropen a les AuNP per difusió, l'abast del procés és molt limitat, ja que només es pot fer reaccionar la petita quantitat de molècules de substrat que estan inicialment quimiosorbides sobre les nanopartícules.

Una nova estratègia per a l'ús de nanopartícules d'or com a fotocatalitzadors: aproximació supramolecular

Al nostre grup de recerca hem desenvolupat recentment una nova metodologia per millorar l'activitat fotocatalítica de les

AuNP, la qual es fonamenta en el fet d'augmentar l'eficiència de l'apropament dels reactius a la superfície de les nanopartícules tot superant els inconvenients de les estratègies que s'acaben de descriure [33]. Aquesta metodologia es basa a funcionalitzar les nanopartícules d'or amb amfitrions supramoleculares que siguin capaços de formar complexos amfitrió-hoste relativament làbils amb els reactius i productes de la reacció que es vol catalitzar (figura 10). Això hauria de permetre: a) afavorir que les molècules de substrat difonguin cap a la superfície de les AuNP, on formaran el corresponent complex supramolecular i, per tant, romandran durant un període de temps prou llarg per experimentar la reacció fotocatalitzada; b) si els complexos amfitrió-reactiu i amfitrió-producte són prou làbils, s'acabaran dissociant i lliuraran molècules de substrat no reaccionades i de producte formades al medi i, el que és més important, permetran l'entrada de noves molècules de reactiu per expandir l'abast del procés; c) augmentar l'estabilitat de les AuNP per tal de garantir-ne la recuperació i el reciclatge, ja que els amfitrions supramoleculares quimiosorbits sobre la superfície actuaran com a estabilitzants.

Fins al moment, aquesta metodologia ha estat assajada amb èxit per reaccions unimoleculares d'isomerització utilitzant derivats de ciclodextrina com a amfitrions supramoleculares [33], que consisteixen en oligosacàrids cíclics capaços de formar

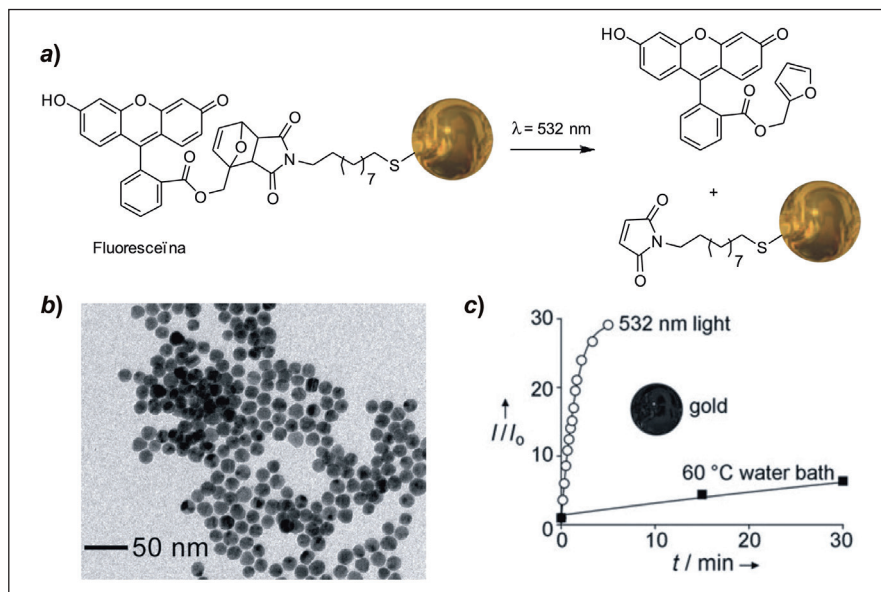


FIGURA 9. a) Reacció de retro-Diels-Alder del cicloadducte format per una unitat de furan i una de maleïmida, induïda a temperatura ambient per l'efecte fototèrmic produït sota irradiació amb llum verda polsada ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Aquest procés allibera la molècula de fluoresceïna que inicialment es trobava quimiosorbida sobre el fotocatalitzador, de manera que evita l'efecte de desactivació de la seva emissió per part de les AuNP i condueix a un augment de la intensitat de la fluorescència generada. b) Imatge de TEM de les AuNP utilitzades (diàmetre $\sim 16 \text{ nm}$). c) Evolució temporal de la reacció de retro-Diels-Alder sota irradiació contínua amb llum visible, la qual es pot monitorar en funció de l'augment de la fluorescència observat per a la mostra. Com a referència, també es representa el comportament del sistema a les fosques i sotmès a escalfament directe per induir la reacció tèrmica de dissociació. Adaptat de [25] amb permís. Copyright 2009 Wiley-VCH.

complexos d'inclusió amb un gran nombre de molècules orgàniques i amb constants d'associació entre moderades i baixes [34]. Com que la mida de la cavitat interna i els grups funcionals terminals de les ciclodextrines poden ser modulats amb facilitat, aquesta estratègia es podria estendre amb facilitat a altres tipus de reaccions en el futur.

Conclusions

Entre els diversos camps que s'han proposat per explotar les propietats plasmòniques especials de les nanopartícules d'or, l'ús en fotocatalisi és un dels que ha despertat l'interès de la comunitat científica en els darrers anys. Tal com es descriu en aquest article, això no només és degut a la capacitat d'aquestes nanoestructures de respondre a la irradiació amb llum visible i infraroja, sinó també a la gran versatilitat que mostren com a fotocatalitzadors, ja que: a) presenten diversos mecanismes d'acció basats en efectes fototèrmics, d'amplificació del camp electromagnètic incident i/o d'injecció de càrregues; b) poden actuar directament o en combinació amb altres (foto)catalitzadors, i c) poden utilitzar-se en suspensió col·loï-

dal o suportades sobre altres substrats. En aquest context, el nostre grup ha introduït recentment una nova estratègia basada en la química supramolecular per tal de millorar l'activitat fotocatalítica de les nanopartícules d'or.

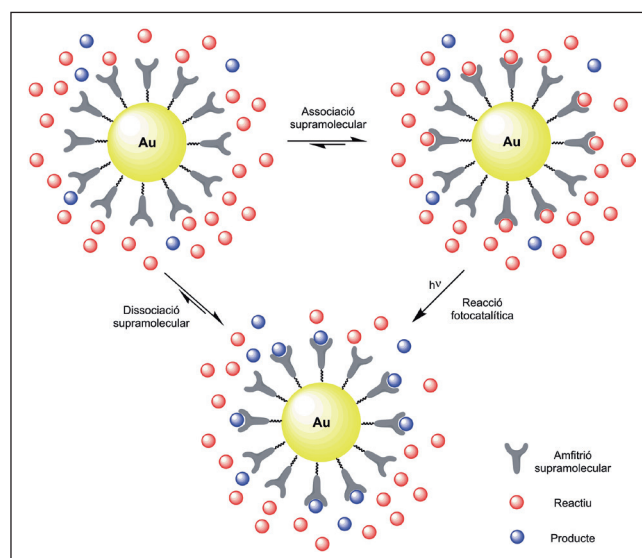


FIGURA 10. Esquema de l'aproximació supramolecular desenvolupada per augmentar l'eficiència fotocatalítica de AuNP.

Agraïments

La recerca del nostre grup en el camp de la fotocatalisi amb nanopartícules d'or està finançada pel Ministeri d'Economia i Competitivitat (projectes CTQ2012-30853 i CTQ2015-65439-R) i per la Universitat Autònoma de Barcelona (beca predoctoral de Marc Padilla).

Referències

- [1] CAO, G. *Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, properties and applications*. Londres: Imperial College Press, 2004.
- [2] RODUNER, E. «Size matters: why nanomaterials are different». *Chem. Soc. Rev.*, núm. 35 (2006), p. 583-592.
- [3] BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANA, R.; EL-SAYED, M. A. «Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes». *Chem. Rev.*, núm. 105 (2005), p. 1025-1102.
- [4] SEPÚLVEDA, B.; ANGELOMÉ, P. C.; LECHUGA, L. M.; LIZ-MARZÁN, L. M. «LSPR-based nanobiosensors». *Nano Today*, núm. 4 (2009), p. 244-251.
- [5] HUANG, X.; JAIN, P. K.; EL-SAYED, I. H. «Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles». *Lasers Med. Sci.*, núm. 23 (2008), p. 217-228.
- [6] LOVE, J. C.; ESTROFF, L. A.; KRIEBEL, J. K.; NUZZO, R. G.; WHITESIDES, G. M. «Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology». *Chem. Rev.*, núm. 105 (2005), p. 1103-1170.
- [7] THOMPSON, D. T. «Using gold nanoparticles for catalysis». *Nano Today*, núm. 2 (2007), p. 40-43.
- [8] BISWAS, A.; WUANG, T.; BIRIS, A. P. «Single metal nanoparticle spectroscopy: optical characterization of individual nanosystems for biomedical applications». *Nanoscale*, núm. 2 (2010), p. 1560-1572.
- [9] KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. «The optical properties of gold nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment». *J. Phys. Chem. B*, núm. 107 (2003), p. 668-677.
- [10] SAHA, K.; AGASTI, S. S.; KIM, C.; LI, X.; ROTELLO, V. M. «Gold nanoparticles in chemical and biological sensing». *Chem. Rev.*, núm. 112 (2012), p. 2739-2779.
- [11] YANG, Y.; FENG, S.; LI, M.; WU, Z.; FANG, X.; WANG, F.; GENG, D.; YANG, T.; LI, X.; SUN, B.; GAO, X. «Structure, absorption and optical performance of organic solar cells improved by gold nanoparticles in buffer layers». *ACS Appl. Mater. Interfaces*, núm. 7 (2015), p. 24430-24437.
- [12] WATANABE, K.; MENZEL, D.; NILLIUS, N.; FREUND, H.-J. «Photochemistry on metal nanoparticles». *Chem. Rev.*, núm. 106 (2006), p. 4301-4320.
- [13] ZHOU, X.; LIU, G.; YU, J.; FAN, W. «Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under visible light». *J. Mater. Chem.*, núm. 22 (2012), p. 21337-21354.
- [14] WANG, C.; ASTRUC, D. «Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion». *Chem. Soc. Rev.*, núm. 43 (2014), p. 7188-7216.
- [15] BAFFOU, G.; QUINDANT, R. «Nanoplasmics for chemistry». *Chem. Soc. Rev.*, núm. 43 (2014), p. 3898-3907.
- [16] LINIC, S.; ASLAM, U.; BOERIGTER, C.; MORABITO, M. «Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles». *Nat. Mater.*, núm. 14 (2015), p. 567-576.
- [17] SCAIANO, J. C.; NETTO-FERREIRA, J. C.; ALARCON, E.; BILLONE, P.; BUENO-ALEJO, C. J.; CRITES, C.-O. L.; DECAN, M.; FASCIANI, C.; GONZÁLEZ-BÉJAR, M.; HALLETT-TAPLEY, G.; GRENIER, M.; MCGILVRAY, K. L.; PACIONI, N. L.; PARDOE, A.; RENÉ-BOISNEUF, L.; SCHWARTZ-NARBONNE, R.; SILVERO, M. J.; STAMPLECOSKIE, K. G.; WEE, T.-L. «Tuning plasmon transitions and their applications in organic photochemistry». *Pure Appl. Chem.*, núm. 83 (2011), p. 913-930.
- [18] ZHU, H.; KE, X.; YANG, X.; SARINA, S.; LIU, H. «Reduction of nitroaromatic compounds on supported gold nanoparticles by visible and ultraviolet light». *Angew. Chem. Int. Ed.*, núm. 49 (2010), p. 9657-9661.
- [19] 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». *Catal. Sci. Technol.*, núm. 1 (2011), p. 1506-1511.
- [20] 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». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 136 (2014), p. 6870-6873.
- [21] 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». *Angew. Chem. Int. Ed.*, núm. 47 (2008), p. 5353-5356.
- [22] WEE, T.-L.; SCHMIDT, L. C.; SCAIANO, J. C. «Photooxidation of 9-anthraldehyde catalyzed by gold nanoparticles: solution and single nanoparticle studies using fluorescence lifetime imaging». *J. Phys. Chem. C*, núm. 116 (2012), p. 24373-24379.
- [23] XIAO, Q.; LIU, Z.; BO, A.; ZAVAHIR, S.; SARINA, S.; BOTTLE, S.; RICHES, J. D.; ZHU, H. «Catalytic transformation of aliphatic alcohols to corresponding esters in O₂ under neutral conditions

- using visible-light irradiation». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 137 (2015), p. 1956-1966.
- [24] ADLEMAN, J. R.; BOYD, D. A.; GOODWIN, D. G.; PSALTIS, D. «Heterogenous catalysis mediated by plasmon heating». *Nano Lett.*, núm. 9 (2009), p. 4417-4423.
- [25] 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». *Angew. Chem. Int. Ed.*, núm. 48 (2009), p. 4166-4169.
- [26] MUKHERJEE, S.; ZHOU, L.; GOODMAN, A. M.; LARGE, N.; AYALA-OROZCO, C.; ZHANG, Y.; NORDLANDER, P.; HALAS, N. J. «Hot-electron-induced dissociation of H₂ on gold nanoparticles supported on SiO₂». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 136 (2014), p. 64-67.
- [27] WANG, F.; LI, C.; CHEN, H.; JANG, R.; SUN, L.-D.; LI, Q.; WANG, J.; YU, J. C.; YAN, C.-H. «Plasmonic harvesting of light energy for Suzuki coupling reactions». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 135 (2013), p. 5588-5601.
- [28] PINEDA, A.; GÓMEZ, L.; BALU, A. M.; SEBASTIÁN, V.; OJEDA, M.; ARRUEBO, M.; ROMERO, A. A.; SANTAMARÍA, J.; LUQUE, R. «Laser-driven heterogeneous catalysis: efficient amide formation catalysed by Au/SiO₂ systems». *Green Chem.*, núm. 15 (2013), p. 2043-2049.
- [29] ZHANG, X.; KE, X.; DU, A.; ZHU, H. «Plasmonic nanostructures to enhance catalytic performance of zeolites under visible light». *Sci. Rep.*, núm. 4 (2014), p. 3805.
- [30] UENO, K.; JUODKACIS, S.; SHIBUYA, T.; YOKOTA, Y.; MIZEIKIS, V.; SASAKI, K.; MISAWA, H. «Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 130 (2008), p. 6928-6929.
- [31] HALLET-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». *J. Phys. Chem. C*, núm. 115 (2011), p. 10784-10790.
- [32] 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». *Org. Lett.*, núm. 13 (2011), p. 204-207.
- [33] PADILLA-BARRIENTO, M.; PECCATI, F.; BOURDELANDE, J. L.; SOLANS, X.; GUIRADO, G.; SODUPE, M.; HERNANDO, J. «Enhanced photocatalytic activity of gold nanoparticles driven by supramolecular host-guest chemistry». *Chem. Commun.* [En revisió]
- [34] REKHARSKY, M. V.; INOUE, Y. «Complexation thermodynamics of cyclodextrins». *Chem. Rev.*, núm. 98 (1998), p. 1875-1917.



M. Padilla



J. L. Bourdelande



J. Hernando

Marc Padilla va néixer a Lleida l'any 1985. És llicenciat en biologia (2011) i química (2012) per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), on va cursar un màster després d'haver realitzat una estada Erasmus de nou mesos a la Universitat Masaryk de Brno (República Txeca), en el grup de Fotoquímica Orgànica. Actualment realitza la tesi doctoral a la UAB en el camp de la fotocatalisi amb nanopartícules d'or.

José Luis Bourdelande és llicenciat en química (1978) per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), on actualment és catedràtic de química orgànica (2006). Va fer la tesi doctoral en el camp de la derivatització de polímers (1981) i una estada postdoctoral a la Universitat d'Alberta a Edmonton (Canadà, 1983-1985) en el camp de la fotoquímica, en el qual continua treballant després d'haver implementat a la UAB la tècnica de l'absorció transitòria resolta en el temps a l'escala dels nanosegons.

Jordi Hernando va néixer a Barcelona l'any 1974. És llicenciat en química per la Universitat de Barcelona, on va realitzar la tesi doctoral en el camp de la cinètica i la dinàmica de reaccions químiques (2000). Després de fer una estada postdoctoral a la Universitat de Twente (Països Baixos), es va incorporar al Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona com a investigador Ramón y Cajal (2004). Actualment és professor agregat d'aquesta universitat i la seva activitat de recerca se centra en la síntesi de molècules i materials fotoactius i la seva caracterització a nivell macro- i nanoscòpic.