

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OR STABILISÉES PAR DES CARBÈNES N-HÉTÉROCYCLIQUES À
L'AIDE D'UN CADRE ORGANIQUE COVALENT

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ(E)

COMME EXIGENCE PARTIELLE

MAITRISE EN CHIMIE

PAR

HICHEM GAMRAOUI

AOÛT 2024

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.12-2023). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers mon directeur de recherche, le Professeur Mohamed Siaj, qui m'a toujours accompagnée et soutenue tout au long de mes études à l'UQAM. Je vous remercie de me faire confiance. Je suis très reconnaissante d'avoir eu la chance d'être dirigée par un professeur spécialisé dans divers domaines et qui possède une grande expertise scientifique.

Également, je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à mon co-directeur, le Professeur Ali Nazemi, dont les conseils précieux et l'expertise ont joué un rôle crucial dans le succès de mon parcours. Mes recherches et mes activités académiques ont été grandement influencées par sa direction, ses commentaires perspicaces et son soutien constant.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Dr. Amir Khojastehnezhad pour ses précieux conseils et ses connaissances qui ont contribué à la réalisation d'une collaboration prometteuse.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Marilyne Bélanger-Bouliga pour ses conseils précieux et ses connaissances qui ont joué un rôle dans la réalisation de cette tâche.

Je remercie les membres du jury d'évaluation de ma thèse, le Pr. Guillaume Goubert et Pr. Abdelkrim Azzouz.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes collègues de laboratoire, avec qui j'ai partagé la majeure partie de mon temps au cours de ces années. Leur soutien quotidien et leur sens de l'humour ont rendu mes journées au Canada plus agréables. Un grand merci à vous tous.

Je suis reconnaissant envers tous mes amis Khaled, Ghizelane, Imane, Assala, Loveline, Nesrine, Najib, Hocine et Diep, qui ont été présents à mes côtés pendant ces précieux jours ordinaires.

L'avancement de la recherche serait impossible sans l'aide technique précieuse des professeurs Alexandre et Gwénaél, ainsi que grâce aux services de qualité offerts par l'atelier de chimie de Luc et Chantal. Je tiens également à remercier chaleureusement Pascale, Mylène et tous les techniciens du département de chimie de l'UQAM pour leur aimable et bienveillante assistance.

Je tiens à exprimer ma gratitude sincère envers ma chère famille, qui ont toujours eu confiance en moi, m'encouragé et ont été présent à mes côtés. Grâce à leur amour et à leur soutien indéfectible, j'ai réussi à parcourir ce chemin. À ma chère maman, mon cher père, mes frères et sœurs, ainsi qu'à mes neveux : je vous suis extrêmement reconnaissant et vous serai éternellement reconnaissant.

DÉDICACE

À ma mère, mon père et mes frères,

Ce travail de thèse est le fruit de nombreuses années d'efforts, de détermination et de sacrifices. Vous avez été mes piliers, ma source d'inspiration et de soutien inconditionnel tout au long de ce parcours académique. Vos encouragements, votre amour et votre confiance ont été mes motivations les plus précieuses.

À ma mère, pour ta patience infinie, ta force inébranlable et ton amour sans limites. Tu as toujours cru en moi et m'as encouragé à poursuivre mes rêves les plus fous. Ta présence bienveillante a illuminé chaque étape de ce voyage.

À mon père, pour ton soutien indéfectible, ta sagesse et tes conseils avisés. Tu as été mon exemple de dévouement, de persévérance et de travail acharné. Ta confiance en mes capacités m'a poussé à me dépasser chaque jour.

À mes frères, pour votre camaraderie, votre compréhension et votre amitié inébranlable. Vos encouragements constants et vos sourires ont été mes sources de joie et de réconfort tout au long de cette aventure.

À vous tous, je dédie humblement ce travail de thèse, en espérant qu'il puisse être une modeste expression de ma gratitude et de mon amour éternel. Avec tout mon amour et ma reconnaissance.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
DÉDICACE	iv
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	ix
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	xi
RÉSUMÉ.....	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCTION.....	15
1.1 Nanoparticules Métalliques.....	15
1.1.1 L’histoire et l’évolution des nanomatériaux	15
1.1.2 Les Nanoparticules d’Or.....	16
1.1.3 Les applications des nanoparticules et leurs propriétés	18
1.1.3.1 Les applications	18
1.1.3.2 Propriétés des nanoparticules métalliques	19
1.1.4 Synthèse des nanoparticules	20
1.1.5 Agent stabilisant	22
1.1.5.1 Types de ligands	22
1.1.5.2 Impact des ligands sur les propriétés du noyau métallique.....	25
1.1.5.3 Ligand conventionnel pour les métaux nobles.....	26
1.2 Carbène N-Hétérocyclique (NHC).....	27
1.2.1 Définition et Historique	27
1.2.2 Propriétés	29
1.2.3 Nanoparticules d’or stabilisées par des carbènes N-hétérocycliques.....	30
1.2.3.1 Échange de ligands	31
1.2.3.2 Réduction de complexes NHC-or(I) :.....	32
1.2.3.3 Déprotonation successive et réduction de complexes or(III) :.....	33
1.3 Cadres organiques covalents	33
1.3.1 Définition	33
1.3.2 Histoire et développements.....	33
1.3.3 Classification des COF	35
1.3.3.1 Dimensionnalité :.....	35
1.3.3.2 Topologie :.....	36
1.3.3.3 Types de monomères :	36
1.3.3.4 Méthodes de synthèse des COF	37
1.3.3.4.1 Synthèse solvothermique	38
1.3.3.4.2 Synthèse par micro-ondes.....	39

1.3.3.4.3 Synthèse ionothermique.....	40
1.3.3.4.4 Synthèse à température ambiante	40
1.3.4 Modification des COF.....	41
1.3.5 Application des COFs.....	43
1.4 Activité catalytique	44
1.4.1 Les réactions organiques.....	44
1.5 Objectifs.....	47
CHAPITRE 2 SIZE-CONTROLLED SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES WITHIN COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS: PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY	49
2.1 Introduction	49
2.1.1 Article en Révision (ACS Applied Nano Materials).....	49
2.2 Informations complémentaires.....	68
2.3 Contributions des auteurs.....	68
CONCLUSION	70
ANNEXE A Informations Complémentaires.....	71
BIBLIOGRAPHIE.....	92

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Règle à l'échelle nanométrique avec exemples réimprimées avec la permission de (Vupputuri, Tayebi et al. 2021) Copyright @ 2021 Journal of Nanoparticle Research.	15
Figure 1.2. Coupe de Lycurgue en a) lumière réfléchi et b) lumière transmise.(Freestone, Meeks et al. 2007).....	17
Figure 1.3. Les diverses applications des nanoparticules.....	18
Figure 1.4. la méthode "top-down" et la méthode "bottom-up". réimprimées avec la permission de (Brito, Belleli et al. 2019) Copyright @ 2019 Academia Brasileira.	21
Figure 1.5. a) Mode de stabilisation des NP b) ligands de couverture courants utilisés pour synthétiser des NPs. Réimprimé avec la permission de (Rossi, Fiorio et al. 2018) Copyright @ 2018 royal society of chemistry.	22
Figure 1.6 thiol- functionalized Polyethyleneglycol PEG. Réimprimé avec la permission de (Reznickova, Slavikova et al. 2019) Copyright @ 2019 d'Elsevier.	26
Figure 1.7 Couverture de surface des monocouches d'octadécane-thiol marquées au ³⁵ S sur l'or en fonction du temps d'immersion dans divers solvants purs à température ambiante : eau (*) ; hexane (+) ; éthanol (■) ; THF (▲) ; HClO ₄ aqueux 0,1M (□). Réimprimé avec la permission de (Schlenoff, Li and Ly 1995) Copyright @ 1995 American Chemical Society.....	27
Figure 1.8. Carbènes de a) Bertrand (Igau, Grutzmacher et al. 1988) et b) d'Arduengo (Arduengo III, Harlow and Kline 1991).	29
Figure 1.9. Les carbènes N-hétérocycliques, qui ont une grande affinité pour l'or, déplacent les groupes de sulfure de didodécyle pour créer des monocouches auto-assemblées à base de NHC. Réimprimé avec la permission de (Crudden, Horton et al. 2014) Copyright © 2014, Springer Nature Limited.....	31
Figure 1.10. Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par NHC par échange de ligands. Réimprimé avec la permission de (Hurst, Wilson et al. 2009) Copyright © 2009 Royal Society of Chemistry.....	32
Figure 1.11. la réduction de complexes NHC-Au(I). Réimprimé avec la permission de (Huang, Wang et al. 2009) Copyright ©2009 Royal Society of Chemistry.	32
Figure 1.12. la synthèse du premier COF, connu sous le nom de COF-1, grâce à une réaction de condensation du monomère acide 1,4-benzène-diboronique. Réimprimé avec la permission de (Cote, Benin et al. 2005) Copyright © 2005, The American Association for the Advancement of Science..	34
Figure 1.13. la synthèse du deuxième cadre organique covalent, le COF-5. Réimprimé avec la permission de (Cote, Benin et al. 2005) Copyright © 2005, The American Association for the Advancement of Science.....	35
Figure 1.14. Les types courants de COF et leurs structures. Réimprimé avec la permission de (Ali, Thebo et al. 2023) Copyright © 2019 The Royal Society of Chemistry	37

Figure 1.15. Schéma de la synthèse solvothermique avec des processus de lavage répétés ou des séparations centrifuges supplémentaires. Réimprimé avec la permission de (Kamal, Bustam et al. 2020) Copyright ©2020 Materials.....	38
Figure 1.16. Préparation du COF par la méthode des micro-ondes. Réimprimé avec la permission de (Ji, Guo et al. 2020) Copyright © 2020 Elsevier B.V.....	39
Figure 1.17. Représentation schématique du broyage mécano-chimique de TpPa-1 (MC), TpPa-2 (MC). Réimprimé avec la permission de (Biswal, Chandra et al. 2013) Copyright © 2013 American Chemical Society.	41
Figure 1.18. a) Synthèse du monomère TPDCA-NHC-Au b) Synthèse de NHC-AuX-COF et ses réactions catalytiques. Réimprimé avec la permission de (Li, Dong et al. 2020) Copyright © 2020 American Chemical Society.....	42
Figure 1.19. Procédure de synthèse de PB@Fe-COF@Au, montrant l'incorporation de Fe et Au. Réimprimé avec la permission de (Li, Gao et al. 2023) Copyright © 2023 American Chemical Society.....	43
Figure 1.20. Synthèse des NPs D'or et l'effet de la taille et la forme des NPs sur l'activité. Réimprimé avec la permission de (Zhu, Zhang et al. 2022) Copyright © 2022 Elsevier B.V.	45
Figure 1.21. Aperçu des ligands NHC des NHC@AuNP/AuNC catalytiquement actifs. Les exemples présentés représentent les catalyseurs NHC@AuNP/NC les plus actifs. Réimprimé avec la permission de (Eisen, Chin and Reithofer 2021) Copyright © 2021 Chemistry - An Asian Journal.	46
Figure 1.22. Illustration schématique de la procédure de synthèse des NPs Fe ₃ O ₄ @COF-Au structurées en cœur de coquille. Réimprimé avec la permission de (Xu, Shi et al. 2020) Copyright © 2019 Elsevier B.V.....	47

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

MeCN	Acetonitrile
NHC	N-heterocyclic carbene
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NP	Nanoparticule
MNP	Metalic Nanoparticule
DCM	Dichloromethane
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
EDX	Energy-dispersive X-ray
PEG	Polyethyleneglycol
PVA	Poly(vinyl alcohol)
PVP	Polyvinylpyrrolidone
RT	Room Temperature
THF	Tetrahydrofuran
COF	Covalent Organic Framework
MOF	Metal–organic framework
TEM	Transmission Electron Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis

UV-VIS	Ultraviolet-visible
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
DRX	X-ray powder diffraction
BET	Brunauer–Emmett–Teller
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
ICP	Inductively coupled plasma
AA	Acetic Acid

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

λ	Longueur d'onde
\mathfrak{D}	Dispersité
Mn	Poids moléculaire moyen en nombre
V	Volt
M	Mole/Litre
mM	Millimole/Litre
g	Gramme
mg	Milligramme
μg	Microgramme
L	Litre
mL	Millilitre
μL	Microlitre
nm	Nanomètre
mol	Mole
ppm	Parties par million (mg/L)
m^2/g	Mètre carré par gramme
kcal/mol	Kilocalorie par mole
Θ	Theta
mg L^{-1}	Mili gramm pro liter
nm	Nanometer
%	Pourcentage

RÉSUMÉ

Résumé

Les nanoparticules métalliques (MNPs) trouvent des applications étendues dans plusieurs domaines de la science et de la technologie. Au cours de la dernière décennie, les carbènes N-hétérocycliques (NHC) ont émergé comme des alternatives prometteuses aux thiols couramment utilisés pour stabiliser les NPs. La meilleure stabilité des NPs revêtues de NHC, due à une forte liaison métal-NHC, a alimenté leur utilisation croissante en nanomédecine et en catalyse. Dans le contexte de leur utilisation en catalyse, le développement de NPs avec une distribution de taille étroite sera avantageux pour améliorer leur activité catalytique. En parallèle, les structures organiques covalentes (COFs) se caractérisent par leur grande surface spécifique, leur forte porosité et leur taille de pore uniforme. Dans cette étude, Les résultats sur l'utilisation des COFs comme templates viables dans La synthèse des nanoparticules d'or (AuNPs) décorées de NHC, avec un contrôle précis de leur taille, est décrite. L'effet de l'incorporation du précurseur de complexe NHC-Au dans la structure COF, que ce soit pendant ou après la formation du COF, sur la taille et la distribution de taille des AuNPs résultantes a été systématiquement étudié dans le cadre de ce projet de recherche. L'utilisation des matériaux hybrides COF@NHC-AuNP résultants dans la réduction catalytique hétérogène du 4-nitrophénol a également été abordée.

Mots clés : Carbène N-hétérocyclique; Structures organiques covalentes; Nanocatalyseur; Nanoparticules d'or; Catalyse hétérogène.

ABSTRACT

Metallic nanoparticles (NPs) have found widespread applications in various fields of science and technology. Over the past decade, N-heterocyclic carbenes (NHCs) have emerged as promising alternatives to the commonly used thiols for stabilizing NPs. The enhanced stability of NPs coated with NHCs, due to a strong metal-NHC bond, has fueled their increasing use in nanomedicine and catalysis. In the context of their application in catalysis, the development of NPs with a narrow size distribution would be advantageous to enhance their catalytic activity. Meanwhile, covalent organic frameworks (COFs) are characterized by their large specific surface area, high porosity, and uniform pore size. In this study, we present our findings on the use of COFs as viable templates in the controlled size synthesis of NHC-decorated AuNPs. The effect of incorporating the NHC-Au complex precursor into the COF structure, either during or after COF formation, on the size and size distribution of the resultant AuNPs has been systematically investigated in this research project. The use of the resultant hybrid COF@NHC-AuNP materials in the heterogeneous catalytic reduction of 4-nitrophenol has also been presented herein.

Keywords: N-heterocyclic carbene; Covalent organic frameworks; Nanocatalyst; Gold nanoparticles; Heterogeneous catalysis.

INTRODUCTION

1.1 Nanoparticules Métalliques

1.1.1 L'histoire et l'évolution des nanomatériaux

Les nanoparticules désignent des éléments ayant une taille comprise entre 1 et 100 nm (Fig1.1). Leur taille exceptionnellement petite leur confère une surface considérablement plus grande que leur volume, leur donnant ainsi des propriétés électroniques distinctes de celles des substances traditionnelles en vrac. (Mohanraj and Chen 2006) L'intérêt croissant pour les nanotechnologies a entraîné une augmentation de la production et de l'utilisation des nanoparticules dans divers domaines industriels et commerciaux, en raison de leurs propriétés uniques. On retrouve ainsi des nanoparticules dans plusieurs secteurs tels que l'alimentation, la cosmétique, l'industrie biomédicale, la pharmaceutique, l'électronique et le secteur énergétique. (Khan, Saeed and Khan 2019)

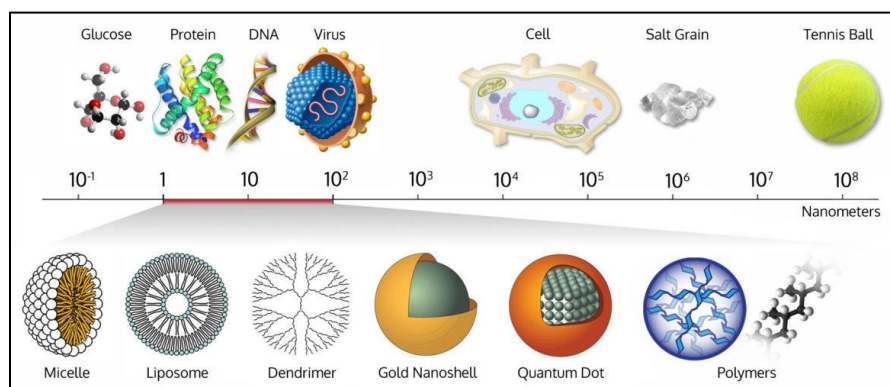


Figure 1.1. Règle à l'échelle nanométrique avec exemples réimprimées avec la permission de (Vupputuri, Tayebi et al. 2021) Copyright @ 2021 Journal of Nanoparticle Research.

L'étude et le développement des nanoparticules ont débuté avec l'invention du microscope électronique à transmission (TEM) en 1933 par les physiciens allemands Max Knoll et Ernst Ruska, (Ruska 1987) offrant ainsi la possibilité d'observer ces objets minuscules grâce aux progrès de la science (Vupputuri, Tayebi et al. 2021) des matériaux. Cette avancée a été suivie par l'invention du microscope à force atomique (AFM) à la fin du XXe siècle, permettant la visualisation de fractions de nanomètres, (Brar, Verma et al. 2010) Et son utilisation s'est développée depuis lors. En 2004, la production de nanoparticules était estimée à 2 000 tonnes par

an, avec des prévisions de hausse à 58 000 tonnes par an entre 2011 et 2020. En 2009, on comptait 1 015 produits commerciaux utilisant des nanoparticules. Aujourd'hui, la production mondiale atteint environ 300 000 tonnes par an, et plus de 2 000 produits incorporent des nanoparticules.(Kim, Park et al. 2010)

Les premières preuves de l'existence des nanotechnologies remontent à environ 2 000 ans avant où des nanoparticules d'argent et d'or ont été utilisées pour créer de magnifiques vitraux en raison de leurs propriétés optiques uniques.(Daniel and Astruc 2004) Les Romains croyaient qu'il était possible de créer un élixir de vie à base d'or soluble qui pouvait guérir de nombreux maux et augmenter les capacités mentales et physiques.(van Albada and Schreck 1987) Les nanomatériaux issus de nanoparticules sont désormais considérés comme une catégorie distincte de matériaux. Les nanoparticules métalliques ont suscité un vif intérêt scientifique en raison de leur conductivité élevée, contrairement aux nanoparticules d'oxydes métalliques.(Lewis 1993) Les nanoparticules métalliques ne sont pas formées par des liaisons chimiques entre les atomes de métal au sein d'une structure continue, mais sont plutôt des particules individuelles dont la taille varie de 1 à 100 nm. Les nanoparticules métalliques (MNPs) présentent des caractéristiques très distinctes de celles du métal en vrac. Elles montrent principalement une densité d'énergie dégénérée, avec des niveaux d'énergie électroniques plus rapprochés en raison de leur petite taille, ainsi qu'un rapport surface/volume élevé. En revanche, les métaux macroscopiques ont des niveaux d'énergie plus étalés, offrant aux électrons une plus grande variété de niveaux distincts disponibles..(Ozin, Arsenault and Nanochemistry 2005, Chen, Cai et al. 2006)

1.1.2 Les Nanoparticules d'Or

Il est fort probable que la coupe de Lycurgue soit l'exemple le plus connu de l'utilisation de l'or colloïdal dans l'histoire, illustrant comment des nanoparticules d'or en suspension dans un liquide créent des effets visuels uniques, tandis que ces nanoparticules peuvent également exister sous diverses autres formes et conditions. (Figure 1.2). Effectivement, la coupe, qui renferme une combinaison de nanoparticules d'argent et d'or, semble verte lorsqu'elle est observée à la lumière réfléchie (comme la lumière du jour), mais rouge à la lumière transmise (comme la lumière rasante).(Barber and Freestone 1990) Ce phénomène est dû à la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), qui modifie l'absorption et la diffusion de la lumière par les nanoparticules en

solution. La LSPR dépend des caractéristiques des nanoparticules et des conditions d'observation, ce qui peut entraîner des variations de couleur observées.



Figure 1.2. Coupe de Lycurgue en a) lumière réfléchiée et b) lumière transmise.(Freestone, Meeks et al. 2007)

Les nanoparticules d'or ont émergé comme des composants fascinants et polyvalents dans une gamme diversifiée d'applications scientifiques, technologiques et médicales au cours des dernières décennies. Leur taille, réduite à l'échelle nanométrique, confère à ces structures un ensemble unique de propriétés physiques, optiques et chimiques qui les distinguent des particules d'or conventionnelles. Cette singularité les rend extrêmement attrayantes pour la recherche et le développement dans divers domaines, allant de la nanotechnologie et de la catalyse à la médecine et à la biologie.(Sardar, Funston et al. 2009, Das, Shim et al. 2011) Les propriétés des nanoparticules d'or dépendent fortement de leur taille, de leur forme et de leur structure cristalline.(Zhu, Zhang et al. 2022) À l'échelle nanométrique, les effets quantiques dominent, ce qui peut modifier significativement les propriétés physiques et chimiques de l'or par rapport à sa forme solide. Par exemple, la plasmonique de surface localisée (LSPR), qui est responsable de la couleur caractéristique des nanoparticules d'or, est grandement influencée par leur taille et leur forme.(Amendola, Pilot et al. 2017) De plus, la réactivité chimique, la conductivité électrique et thermique, ainsi que la stabilité des nanoparticules d'or sont toutes influencées par ces paramètres. Par conséquent, la manipulation précise de la taille et de la forme des nanoparticules d'or est essentielle pour ajuster et optimiser leurs propriétés pour des applications spécifiques dans des domaines tels que la catalyse, la biologie et la photonique.(Woźniak, Malankowska et al. 2017)

1.1.3 Les applications des nanoparticules et leurs propriétés

1.1.3.1 Les applications

Les nanoparticules métalliques, notamment les nanoparticules d'or, sont des acteurs polyvalents et indispensables dans une multitude de domaines (Figure 1.3). En médecine, elles sont employées pour l'imagerie diagnostique, la thérapie ciblée et la délivrance de médicaments, offrant ainsi des solutions prometteuses pour le traitement du cancer et d'autres maladies. (Giljohann, Seferos et al. 2020) Leur utilisation en biologie en tant qu'outils de visualisation et de manipulation de biomolécules, de cellules et de tissus favorise les avancées dans la recherche biomédicale. (Cabuzu, Cirja et al. 2015) Dans le domaine de la catalyse, elles agissent comme des catalyseurs efficaces pour diverses réactions chimiques, (Grisel, Weststrate et al. 2002) tandis qu'en électronique et en photonique, elles sont utilisées dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques avancés tels que des capteurs chimiques et des cellules solaires. (Bougrini 2016) Ces nanoparticules jouent également un rôle essentiel dans la dépollution environnementale, contribuant à la dégradation des contaminants organiques et inorganiques dans les sols et les eaux, ainsi qu'au traitement des eaux usées. (Blosi, Brigliadori et al. 2022) De plus, elles sont impliquées dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau, (Mendez-Medrano, Kowalska et al. 2016) ouvrant ainsi la voie à des solutions énergétiques durables. En somme, les nanoparticules métalliques représentent un pilier crucial de la recherche et du développement de nouvelles technologies et applications innovantes, avec des impacts significatifs dans de nombreux domaines.

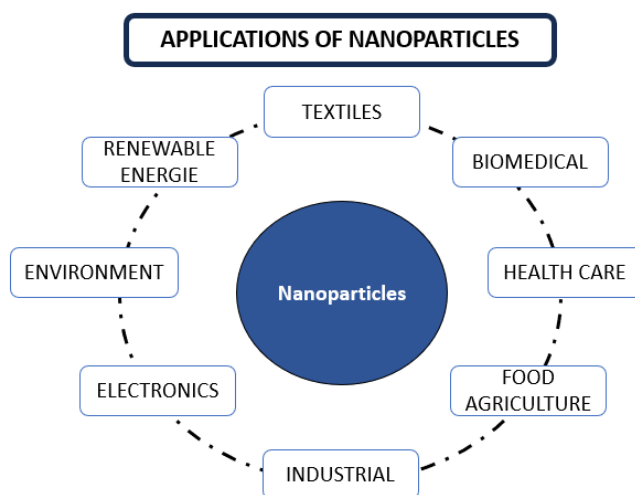


Figure 1.3. Les diverses applications des nanoparticules

1.1.3.2 Propriétés des nanoparticules métalliques

- Surface spécifique élevée

Le rapport surface/volume des nanoparticules a un impact important sur leurs caractéristiques. En raison de leur surface élevée par rapport à leur volume, les nanoparticules présentent une réactivité chimique plus élevée que les particules de taille plus grande. L'état volumique des matériaux inertes se transforme en réactifs lorsqu'ils sont réduits à l'échelle nanométrique.(Monteiller, Tran et al. 2007, Wani, Ganguly et al. 2011) Prenons l'exemple des nanoparticules d'or recouvertes de citrate qui génèrent la réduction du 4-nitrophénol, tandis que la constante de vitesse augmente presque huit fois lorsque la taille des particules diminue.(Panigrahi, Basu et al. 2007) De cette façon, les nanoparticules jouent un rôle essentiel en augmentant la réactivité chimique et en favorisant la création de matériaux aux propriétés modulables, ce qui ouvre la voie à de nombreuses applications novatrices dans divers secteurs.(Zhu and Xu 2016)

- Propriétés électroniques et optiques

Les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules sont étroitement liées, où l'interaction des photons incidents avec les électrons entraîne une excitation collective connue sous le nom de résonance plasmonique de surface localisée (LSPR). La longueur d'onde de crête du spectre LSPR est influencée par des facteurs tels que l'espacement interparticulaire, la taille et la forme des nanoparticules.(Eustis and El-Sayed 2006) Ces caractéristiques électroniques et optiques des nanoparticules sont exploitées dans diverses applications, notamment dans le développement de filtres optiques et de capteurs, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités dans les domaines de la détection et de l'analyse.

- Propriétés magnétiques

Les nanoparticules présentent des propriétés magnétiques influencées par leur composition, taille et forme. Elles peuvent être superparamagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques. Leur utilisation est diverse : en médecine pour l'imagerie par résonance magnétique et la thérapie, en électronique pour le stockage de données et les capteurs.(Hernando,

de la Venta et al. 2005) Contrôler ces propriétés à l'échelle nanométrique ouvre des perspectives pour de nouveaux matériaux et dispositifs.(Drbohlavova, Hrdy et al. 2009)

- Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nanoparticules dépendent de leur taille, de leur forme et de leur structure. À l'échelle nanométrique, elles peuvent présenter une résistance accrue, une ductilité limitée et une fragilité plus élevée par rapport à des matériaux de taille plus importante.(Goryaeva, Fusco et al. 2019) Ces caractéristiques influencent leur utilisation dans diverses applications, telles que le renforcement des matériaux composites et la fabrication de revêtements résistants à l'usure. Comprendre et maîtriser ces propriétés est essentiel pour exploiter pleinement le potentiel des nanoparticules dans divers domaines.(Guo, Xie and Luo 2013)

- Propriétés thermiques

En raison de la grande surface des nanoparticules, il y a un transfert de chaleur à la surface des particules, ce qui explique pourquoi les nanoparticules métalliques ont des conductivités thermiques supérieures à celles des fluides solides. La suspension est plus stable grâce à sa surface large.(Lee, Choi et al. 1999) Dernièrement, il a été confirmé que les nanofluides contenant des nanoparticules de CuO ou d'Al₂O₃ dans l'eau ou l'éthylène ont une conductivité thermique élevée.(Cao, Jin and Mirkin 2002)

1.1.4 Synthèse des nanoparticules

Deux approches principales peuvent être utilisées pour synthétiser les nanoparticules : la méthode "top-down" et la méthode "bottom-up"(Figure 1.4) .(Dhand, Dwivedi et al. 2015)

L'approche « top-down » consiste à générer des nanoparticules en diminuant la taille des matériaux à partir d'une structure plus vaste.(Meyers, Mishra and Benson 2006) Il est possible d'accomplir cela en utilisant des méthodes comme la lithographie, la gravure ionique ou le broyage mécanique. Ce processus consiste à décomposer les matériaux de départ en particules plus petites jusqu'à ce qu'elles atteignent la taille désirée,(Duan, Fernández-Domínguez et al. 2012) Par exemple, dans la lithographie, des motifs sont gravés sur une surface à l'échelle nanométrique, puis ces motifs sont

transférés sur le matériau pour créer les nanoparticules.(Chen, Chu et al. 2004) On recourt fréquemment à cette méthode afin de générer des nanoparticules de taille uniforme, mais cela peut demander des équipements chers et des conditions de traitement particulières.

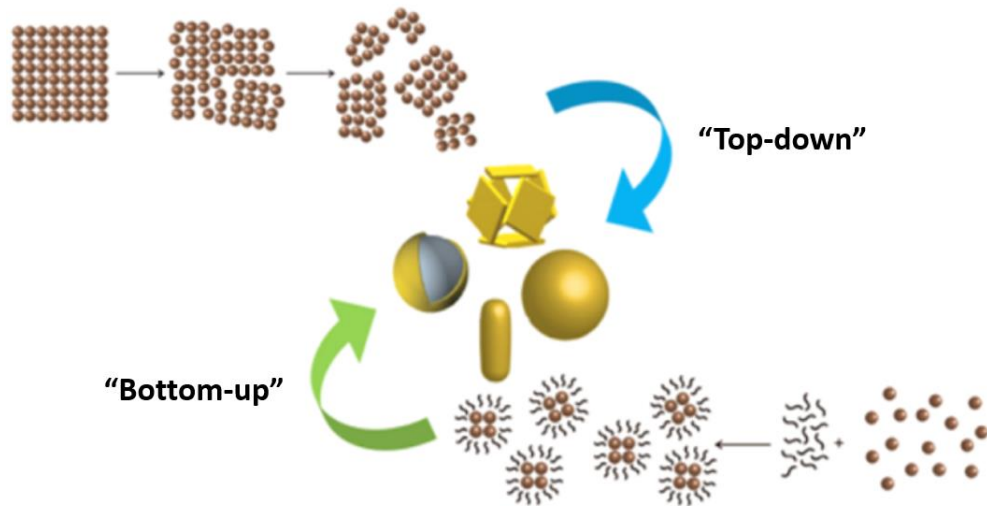


Figure 1.4. la méthode "top-down" et la méthode "bottom-up". réimprimées avec la permission de (Brito, Belleti et al. 2019) Copyright @ 2019 Academia Brasileira.

D'un autre côté, la méthode "bottom-up" consiste à fabriquer des nanoparticules à partir d'éléments ou de molécules plus simples. Il est possible d'accomplir cela en utilisant des techniques comme la synthèse chimique, la précipitation ou la réduction chimique.(Sau and Rogach 2012) Au cours de cette procédure, les composants sont assemblés atome par atome ou molécule par molécule afin de créer les nanoparticules souhaitées. La taille, la forme et les propriétés des nanoparticules produites peuvent souvent être maîtrisées plus précisément grâce à cette méthode, mais cela peut être plus complexe et demander des réactifs spécifiques. Parmi les nombreuses techniques "bottom-up" disponibles, on trouve le sol-gel, l'hydrolyse, le dépôt chimique en phase vapeur, la réduction électrochimique, la décomposition thermique, ainsi que les approches vertes/biologiques. (Karimadom and Kornweitz 2021) Chacune de ces méthodes offre des avantages et des limitations en termes de contrôle de la taille, de la forme et des propriétés des nanoparticules produites, permettant ainsi de choisir la méthode la plus adaptée en fonction des exigences spécifiques de l'application.

1.1.5 Agent stabilisant

un agent de stabilisation est une substance ou un composé utilisé pour empêcher l'agrégation ou l'agglomération des nanoparticules. Ces agents sont ajoutés lors du processus de synthèse ou de dispersion pour fournir un revêtement protecteur autour des nanoparticules, les empêchant de s'agglutiner ensemble. Ils peuvent être des tensioactifs, des polymères, des ligands ou des matériaux inorganiques, selon le type de nanoparticules et l'application spécifique. Leur sélection et leur optimisation sont essentielles pour garantir la stabilité, la dispersibilité et la fonctionnalité des nanoparticules dans diverses applications. (Kang, Buchman et al. 2018)

1.1.5.1 Types de ligands

L'importance des stabilisateurs dans les colloïdes réside dans leur capacité à empêcher non seulement l'agrégation des nanoparticules, mais aussi à réguler leurs propriétés et à intervenir même lors de la synthèse, ce qui a un impact sur la taille et la forme des nanoparticules résultant. Il est donc essentiel d'envisager avec soin le choix des ligands de recouvrement en fonction des nanoparticules préparées et de l'objectif d'utilisation. Les thiols, les amines, les carboxylates et les polymères sont des ligands couramment employés. Les interactions des agents stabilisants à la surface des colloïdes peuvent être classées selon la force de coordination. Les plus fortes interactions sont celles des thiols avec l'or, qui impliquent une liaison chimique directe avec le métal. À l'autre extrémité, les interactions les plus faibles sont les interactions électrostatiques.

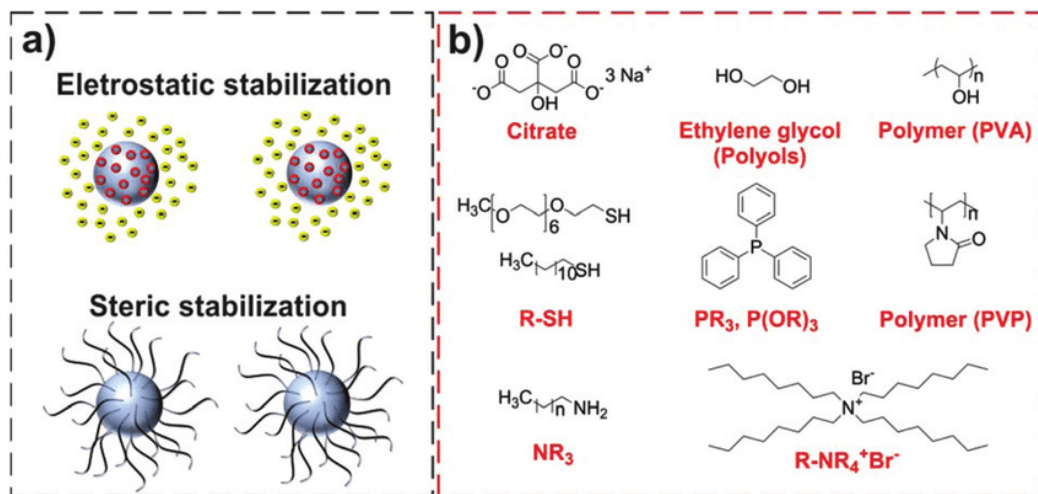


Figure 1.5. a) Mode de stabilisation des NP b) ligands de couverture courants utilisés pour synthétiser des NPs. Réimprimé avec la permission de (Rossi, Fiorio et al. 2018) Copyright © 2018 royal society of chemistry.

En parallèle, nous identifions deux modes de stabilisation des colloïdes, l'électrostatique et le stérique (Figure 1.5. a),(Marzun, Streich et al. 2014) qui sont déterminés par la structure des ligands utilisés. Dans le mode électrostatique, les ligands interagissent avec la surface des nanoparticules par des interactions électrostatiques, tandis que dans le mode stérique, les ligands (Figure 1.5. b) forment une barrière physique qui empêche les nanoparticules de s'agglomérer en occupant l'espace autour d'elles. Ces deux modes de stabilisation sont essentiels pour maintenir la dispersion homogène des nanoparticules et influencer leurs propriétés dans différentes applications.(Ott and Finke 2007)

- Polyalcools

Les polyalcools, tels que le polyéthylène glycol (PEG) et le polyvinylalcool (PVA), sont également utilisés comme ligands dans la stabilisation des nanoparticules. Leur structure hydrophile favorise la dispersion des nanoparticules dans des milieux aqueux et aide à prévenir leur agrégation en formant une couche protectrice autour des particules. Les polyalcools peuvent également influencer les propriétés de surface des nanoparticules, ce qui est crucial pour des applications telles que la délivrance ciblée de médicaments et les tests biologiques.

- Peptides

Les peptides, en raison de leur spécificité de liaison et de leur capacité à former des complexes stables avec divers métaux, sont utilisés comme ligands pour stabiliser les nanoparticules. Ils permettent un contrôle précis de la taille et de la forme des nanoparticules, en plus d'offrir des possibilités de fonctionnalisation pour des applications biomédicales, telles que la détection ciblée et la thérapie génique. Les interactions spécifiques entre les peptides et les nanoparticules peuvent également moduler les propriétés optiques et électroniques des systèmes nanoparticulaires.

- Ligands à base de thiols

Les ligands à base de thiols sont des molécules organiques qui comportent un groupe fonctionnel thiol (-SH). Ces ligands sont souvent utilisés pour stabiliser les nanoparticules métalliques, en particulier celles à base d'or et d'argent.(Schreiber, Eberhardt et al. 1998, Shankar, Dao et al. 2012)

Les groupes thiols ont une forte affinité pour la surface des nanoparticules métalliques, formant des liaisons chimiques robustes avec les atomes de métal à la surface. Cette interaction thiol-métal crée une couche protectrice autour des nanoparticules, empêchant leur agrégation et leur offrant une stabilité colloïdale.(Grönbeck, Curioni and Andreoni 2000, Tielens and Santos 2010) Les ligands à base de thiols peuvent être modifiés chimiquement pour contrôler leurs propriétés et leur affinité avec les nanoparticules, ce qui en fait des outils précieux pour la conception et la modification de nanoparticules dans diverses applications.

- Ligands à base d'amine

Les ligands à base d'amines sont couramment utilisés pour stabiliser les nanoparticules, notamment les nanoparticules métalliques telles que l'or et le fer. Bien que leur interaction soit estimée comme étant plus faible que celle des liaisons thiol-or, les amines jouent toujours un rôle de stabilisateurs dans de nombreuses études en raison de leurs avantages spécifiques.(Moreno, Ibañez et al. 2011, Cueto-Díaz, Suárez-García et al. 2022) Ces composés courants interagissent principalement avec le cœur métallique via la paire d'électrons libres de l'atome d'azote. Certains chercheurs ont même utilisé des solvants contenant de l'azote, comme le DMF ou le formamide, en tant qu'agents de stabilisation, simplifiant ainsi le processus et laissant une surface "nue" plus accessible des nanoparticules pour la catalyse.(Yamamoto, Yano et al. 2012) Cette approche offre une méthode efficace pour stabiliser les nanoparticules tout en facilitant leur utilisation dans diverses applications, notamment en catalyse, biologie et nanomédecine.

- Carboxylates (citrate)

Les ligands, tels que le citrate, jouent un rôle crucial dans la stabilisation des nanoparticules métalliques. Le citrate se fixant à leur surface crée une couche de protection qui empêche l'accumulation des nanoparticules. Malgré sa faible ampleur et sa dépendance au pH,(Dinkel, Braunschweig and Peukert 2016) la liaison permet des interactions avec d'autres ligands tels que les thiolates et les amines, ce qui renforce la stabilité des nanoparticules.(Feng, Xing et al. 2010) Non seulement cette méthode est employée pour les nanoparticules d'or, mais également pour celles d'argent.(Dong, Ji et al. 2009) Les nanoparticules stabilisées par le citrate sont déjà disponibles sur le marché, ce qui permet de les transformer chimiquement pour différents usages.

- Polymères

Aussi les polymères peuvent être utilisés comme agents de stabilisation et pour assurer une dispersion homogène des nanoparticules, (Corbierre, Cameron et al. 2001) Les polymères peuvent potentiellement conférer des modes de stabilisation stérique et électrostatique par physisorption ou chimisorption de groupes fonctionnels à la surface des NP. (Grubbs 2007) L'avantage des polymères qu'ils offrent également une grande flexibilité en termes de conception et de modification, ce qui permet de créer des nanoparticules avec des propriétés spécifiques pour différentes applications.

Dans de nombreux systèmes colloïdaux, les macromolécules jouent un rôle de stabilisateurs ou d'espaces efficaces. Comme le polyéthylène glycol, le polyvinylalcool et le Polyvinylpyrrolidone sont des matériaux biocompatibles, biodégradables et non toxiques, (Schulz, Vossmeier et al. 2013, Koczkur, Mourdikoudis et al. 2015) il est donc intéressant d'utiliser ces échafaudages dans la biomédecine et d'autres matériaux durables.

1.1.5.2 Impact des ligands sur les propriétés du noyau métallique

Les ligands, en se liant à la surface des nanoparticules, modifient leurs propriétés chimiques, jouant un rôle crucial dans des domaines tels que la catalyse. Cependant, cette liaison peut également entraver l'activité catalytique en bloquant les sites actifs des nanoparticules. Cette compétition entre les ligands et les réactifs peut limiter l'efficacité des réactions chimiques à la surface des nanoparticules métalliques. La compétition entre les ligands de recouvrement et les réactifs limite l'accès des réactifs aux surfaces métalliques où les réactions chimiques se déroulent, entraînant ainsi une réduction du taux de conversion par rapport aux nanoparticules non recouvertes. (Haider, Urakawa et al. 2009, Ibrahim, Garcia et al. 2016) Toutefois, cette compétition peut être utilisée de manière avantageuse pour contrôler sélectivement les réactions et améliorer la sélectivité des produits désirés. (Schrader, Warneke et al. 2015) De plus, en ajustant la structure électronique à l'interface métal-ligand, il est possible de favoriser l'activation et l'amélioration de la sélectivité des réactions.

Les systèmes complexes des nanoparticules métalliques fonctionnelles sont déterminés par leur taille, leur forme et leur composition. Afin de les adapter à des applications particulières, il est crucial de bien comprendre ces facteurs afin de créer des nanoparticules qui répondent aux besoins spécifiques.

1.1.5.3 Ligand conventionnel pour les métaux nobles

Comme déjà mentionné parmi les ligands conventionnellement utilisés pour revêtir ces nanoparticules, on trouve les citrates, les thiols, les amines et les composés hydroxyles. Les choix de ligands dépendent souvent des applications spécifiques visées, chacun offrant des avantages uniques en termes de stabilité et de fonctionnalité des nanoparticules.

Les thiols sont considérés comme les ligands les plus efficaces pour les métaux nobles en raison de leur forte affinité pour la surface métallique. Les groupes thiol (-SH) ont une forte tendance à former des liaisons chimiques avec les atomes de métal, ce qui assure une liaison robuste et stable entre le ligand et la nanoparticule. Cette interaction confère aux thiols un pouvoir de stabilisation élevé, empêchant ainsi l'agrégation des nanoparticules et garantissant leur dispersion homogène en solution. De plus, les thiols offrent une grande flexibilité en termes de fonctionnalisation, permettant aux chercheurs de concevoir des nanoparticules avec des propriétés spécifiques pour diverses applications. (Hao, Lu et al. 2020)

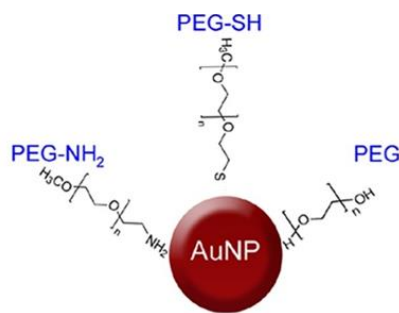


Figure 1.6 thiol- functionalized Polyethylenglycol PEG. Réimprimé avec la permission de (Reznickova, Slavikova et al. 2019) Copyright @ 2019 d'Elsevier.

En outre, les ligands à base de polyéthylène glycol (PEG) fonctionnalisés sont également largement utilisés, en raison de leur hydrophilicité et de leur biocompatibilité. Parmi eux, les ligands à base de thiols fonctionnalisés PEG (Figure 1.6) sont considérés comme les plus puissants pour stabiliser les nanoparticules d'or en raison de l'affinité forte entre le soufre et les atomes d'or. (Kalarickal, Rimmer et al. 2007, Reznickova, Slavikova et al. 2019)

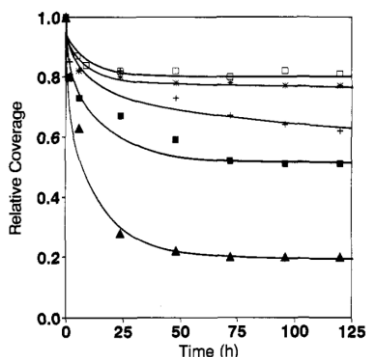


Figure 1.7 Couverture de surface des monocouches d'octadécane-thiol marquées au ^{35}S sur l'or en fonction du temps d'immersion dans divers solvants purs à température ambiante : eau (*) ; hexane (+) ; éthanol (■) ; THF (▲) ; HClO₄ aqueux 0,1M (□). Réimprimé avec la permission de (Schlenoff, Li and Ly 1995) Copyright © 1995 American Chemical Society.

Malgré l'efficacité des nanoparticules stabilisées par des thiols pour stabiliser les matériaux, leur instabilité face à l'oxydation (Tarbell 1961, Schlenoff, Li and Ly 1995) et dans des conditions difficiles, (Simas, Pereira et al. 2009) telles que des variations extrêmes de pH ou des températures élevées, ainsi que dans des milieux biologiques, est un défi majeur. (Montalti, Prodi et al. 2003, Caragheorghopol and Chechik 2008) En effet, la présence de thiols comme le glutathion peut conduire au remplacement des thiols à la surface des nanoparticules, compromettant ainsi leur stabilité.

1.2 Carbène N-Hétérocyclique (NHC)

1.2.1 Définition et Historique

Les carbènes hétérocycliques N (NHC) sont des composés organiques caractérisés par leur nature riche en électrons et leur caractère de donneurs σ neutres. Leur structure comprend un atome de carbone divalent avec une paire d'électrons solitaires, souvent adjacente à au moins un atome d'azote dans la structure en anneau, ce qui confère aux NHC une stabilité accrue par rapport à leurs analogues acycliques. (Hopkinson, Richter et al. 2014) Grâce à leur forte basicité et à leur caractère

nucléophile, les NHC peuvent former des liaisons fortes avec les métaux de transition, ce qui les rend des ligands précieux en chimie de coordination et en catalyse organométallique. De plus, la diversité des NHCs disponibles, résultant de la variabilité des tailles et des structures d'anneaux ainsi que des substituants possibles, offre un potentiel considérable pour une gamme étendue d'applications en synthèse organique et en catalyse. Les NHCs sont souvent décrits comme des "espèces hétérocycliques contenant un carbone de carbène et au moins un azote dans la structure de l'anneau". Les carbènes sont des composés neutres contenant un atome de carbone divalent avec une couche de valence de six électrons. En raison de leur couche de valence incomplète, ils étaient autrefois considérés comme des espèces très réactives, (Cruden and Allen 2004) trop sensibles pour être isolées. Cette perception a évolué, permettant maintenant l'utilisation des NHCs comme ligands précieux dans diverses applications. (Sau, Hota et al. 2020, Bellotti, Koy et al. 2021)

Les N-Heterocyclic Carbenes (NHCs) ont émergé dans les années 1980 avec la caractérisation spectroscopique du premier carbène, stabilisé par des substituants de phosphore et de silicium adjacents, suivi de la synthèse du premier NHC "emboîtable" quelques années plus tard. Leur rôle crucial en chimie de coordination et en catalyse organométallique a été rapidement reconnu, offrant une alternative précieuse aux ligands traditionnels tels que les phosphines. Leurs propriétés uniques, notamment leur tendance à former des liaisons plus courtes et plus fortes avec les métaux, (Hopkinson, Richter et al. 2014) en ont fait des candidats prometteurs pour une large gamme d'applications catalytiques. (Eisen, Chin and Reithofer 2021) Des exemples notables incluent le catalyseur de Grubbs de deuxième génération, un complexe NHC-Ru, utilisé dans les réactions de métathèse d'oléfines, (Scholl, Ding et al. 1999) ainsi que les complexes NHC-Au qui suscitent un intérêt croissant pour leurs possibles applications médicales, montrant une activité anticancéreuse supérieure à certains traitements existants. Cependant, les NHCs sont connus pour leur nature électrophile et représentent uniquement un intermédiaire instable. Malgré cela, de nombreuses études ambitieuses ont tenté d'isoler ce composé intéressant. Pendant les années 1960, des efforts significatifs de Wanzlick et Schikora sur les études de NHCs ont été reconnus, mais ils n'ont pas réussi à isoler leur intermédiaire. En 1968, la première synthèse directe d'un complexe NHC-métal de transition, Bis(1,3-diphénylimidazolium)mercure di-perchlorate, a été documentée. (Wanzlick and Schönherr 1968) Près de 20 ans plus tard, Bertrand a annoncé la première acétylène-phospha carbénique isolable en 1988 (Figure 1.8.a). (Igau, Grutzmacher et al.

1988) Trois ans plus tard, en 1991, la percée pour les NHCs a été marquée par Arduengo et al (Figure 1.8.b).(Arduengo III, Harlow and Kline 1991) lorsqu'ils ont réussi à isoler le premier carbène, le 1,3-di(adamantyl)imidazol-2-ylidène (IAd), sous forme de solide cristallin incolore. Cette étude a établi un jalon important pour l'épanouissement des sciences liées aux NHCs. Depuis ce premier NHC isolable, de nombreux autres types de NHCs ont également été isolés avec succès.(Lavallo, Canac et al. 2005, Aldeco-Perez, Rosenthal et al. 2009, Hudnall and Bielawski 2009)

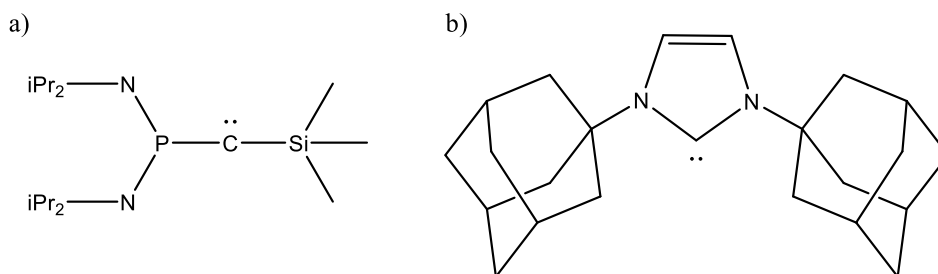


Figure 1.8. Carbènes de a) Bertrand (Igau, Grutzmacher et al. 1988) et b) d'Arduengo (Arduengo III, Harlow and Kline 1991).

Les applications des NHCs se sont également développées dans différents domaines. Surtout en 2005, le prix Nobel de chimie a été attribué à Grubbs pour son catalyseur de deuxième génération pour la métathèse des oléfines qui contenait un NHC en tant que ligand stabilisant. L'utilisation de NHC comme ligand dans les catalyseurs de deuxième génération a considérablement amélioré la réactivité catalytique,(Hopkinson, Richter et al. 2014) grâce à la formation d'un centre NHC-ruthénium plus électronique. Cette innovation a ouvert la voie à une multitude d'applications en chimie moderne, notamment dans la coordination avec les métaux de transition, les éléments du bloc p, et les organocatalyseurs. De plus, les NHC ont trouvé des applications prometteuses en science des matériaux, comme la stabilisation des nanoclusters d'iridium et des nanoparticules d'or.

1.2.2 Propriétés

Les N-Heterocyclic Carbenes (NHCs) sont également influencés par des effets électroniques et stériques, qui jouent un rôle crucial dans leurs propriétés et leurs réactivités.(Cavallo, Correa et al. 2005) Les effets électroniques déterminent la polarisation des liaisons chimiques entre le carbone

du carbène et les atomes adjacents, affectant ainsi la force et la nature des interactions avec d'autres espèces chimiques. Les effets stériques, quant à eux, sont liés à la taille et à la forme des substituants autour de l'atome de carbone du carbène, ce qui peut influencer la géométrie moléculaire et l'accès aux sites réactifs.(Dorta, Stevens et al. 2005, Hopkinson and Glorius 2018) En ce qui concerne leur nucléophilicité, les NHCs agissent généralement comme des espèces nucléophiles fortes en raison de la présence de la paire d'électrons libres sur l'atome de carbone du carbène.(Levens, An et al. 2016) Cette nucléophilicité leur permet de former des liaisons covalentes avec divers électrophiles, tels que les ions métalliques, les composés organiques et les réactifs électrophiles. Cette capacité de réaction avec une large gamme de composés en fait des réactifs polyvalents et précieux dans de nombreuses transformations chimiques.(Feroci, Chiarotto et al. 2016, Hopkinson and Glorius 2018)

1.2.3 Nanoparticules d'or stabilisées par des carbènes N-hétérocycliques

Malgré trois décennies d'exploration des NHCs en chimie moléculaire, leur intégration dans le domaine de la chimie des matériaux est intervenue plus tardivement. En 2005, une étude de RMN d'échange D/H menée par Finke et ses collègues a suggéré la présence potentielle de NHCs à la surface de nanoparticules métalliques.(Ott, Cline et al. 2005) Depuis lors, les NHCs ont été largement utilisés pour coordonner divers types de nanoparticules métalliques, notamment Pt,(Baquero, Tricard et al. 2014) Pd,(Asensio, Tricard et al. 2017) Ru,(Lara, Rivada - Wheelaghan et al. 2011) Ag(Lee, Vasam et al. 2006) et Au,(Vignolle and Tilley 2009) ainsi que pour leur organisation sur des surfaces métalliques en vrac. Dans ce contexte, une attention particulière a été accordée à l'Or, qui sera le principal sujet d'étude de ce projet.

Les nanoparticules d'or qui sont stabilisées par des NHC ont une stabilité supérieure à celle des thiols.(Crudden, Horton et al. 2016) Il existe quelques études soulignant la stabilité des ligands NHC par rapport aux thiols, où l'échange de ligand sur une surface d'or se fait en faveur des NHC, elles peuvent supporter différentes conditions agressives, rester stables dans des solvants bouillants, des milieux acides et basiques, et même lorsqu'elles sont exposées à des substances chimiques telles que le peroxyde d'hydrogène (Figure 1.9).(Crudden, Horton et al. 2014, Qi, Ma et al. 2018) En outre, elles maintiennent leur stabilité électrochimique et mécanique, également une bonne résistance aux ultrasons, ce qui les rend attractives et ce qui élargit encore leur potentiel

d'application. De plus, leur faible toxicité en fait des candidats prometteurs pour des applications biologiques et médicales.

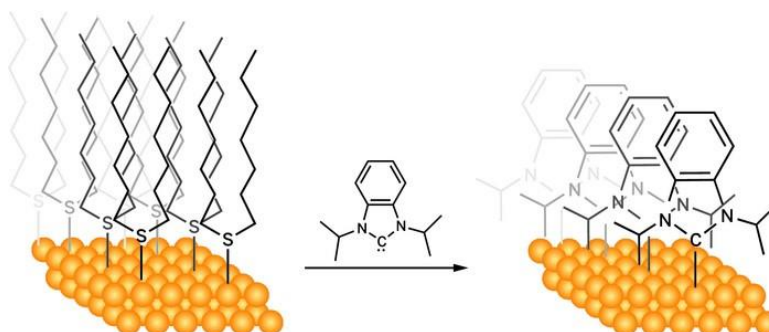


Figure 1.9. Les carbènes N-hétérocycliques, qui ont une grande affinité pour l'or, déplacent les groupes de sulfure de didodécyle pour créer des monocouches auto-assemblées à base de NHC. Réimprimé avec la permission de (Crudden, Horton et al. 2014) Copyright © 2014, Springer Nature Limited.

Les trois principales méthodes de synthèse pour obtenir des nanoparticules d'or stabilisées par des NHC sont présentées ci-dessous. La première repose sur l'échange de ligands sacrificiels par les NHC à la surface de nanoparticules déjà formées. La deuxième implique la réduction des complexes NHC-or(I), tandis que la troisième méthode consiste en la déprotonation successive et la réduction d'un complexe or(III).

1.2.3.1 Échange de ligands

Dans cette méthode, les NHCs remplacent les ligands sacrificiels déjà présents à la surface des nanoparticules d'or. Les nanoparticules d'or sont d'abord synthétisées avec des ligands temporaires, puis ces ligands sont échangés avec des NHCs, qui offrent une meilleure stabilité à long terme.

En 2009, Hurst et al. ont décrit le premier exemple de nanoparticules d'or stabilisées par des NHC. Ils ont utilisé un échange de ligands pour synthétiser ces nanoparticules (Figure 1.10), (Hurst, Wilson et al. 2009) en remplaçant les thioéthers faiblement liés à leur surface par du 1,3-ditertbutylimidazol-2-ylidène (ditBu-Imd). La méthode a été réalisée dans une boîte sèche en raison de la sensibilité des NHC à l'humidité, mais une fois l'échange effectué, les nanoparticules obtenues étaient manipulables dans l'air. La confirmation de l'échange a été faite par spectroscopie

photoélectronique des rayons X, où le pic correspondant au soufre a disparu tandis que celui de l'azote est apparu.

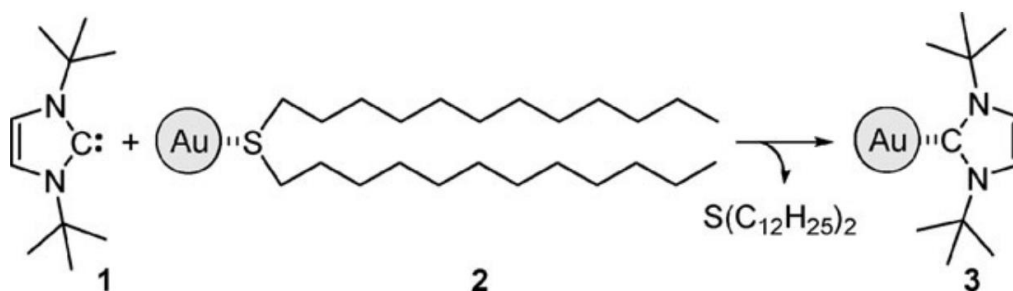


Figure 1.10. Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par NHC par échange de ligands. Réimprimé avec la permission de (Hurst, Wilson et al. 2009) Copyright © 2009 Royal Society of Chemistry.

1.2.3.2 Réduction de complexes NHC-or(I) :

Cette approche implique la réduction de complexes contenant de l'or(I) et des NHCs pour former directement les nanoparticules d'or stabilisées par des NHCs. Les complexes NHC-or(I) sont réduits chimiquement pour produire les nanoparticules d'or. Deux articles ont décrit cette technique presque simultanément en 2009. Le premier, de Huang et al., se concentrait sur la réduction de complexes NHC-Au-Cl a et a brièvement mentionné la synthèse des nanoparticules (Figure 1.11),(Huang, Wang et al. 2009) sans caractériser leur surface. Le second article, de Vignolle et Tilley, était axé sur la synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des NHC et est généralement considéré comme le pionnier de cette méthode.(Vignolle and Tilley 2009)

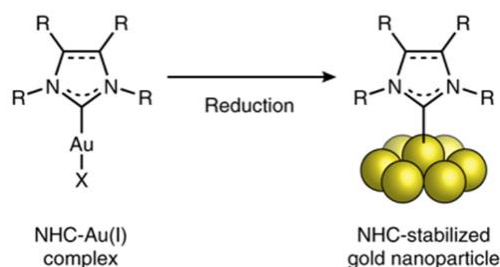


Figure 1.11. la réduction de complexes NHC-Au(I). Réimprimé avec la permission de (Huang, Wang et al. 2009) Copyright ©2009 Royal Society of Chemistry.

1.2.3.3 Déprotonation successive et réduction de complexes or(III) :

Dans cette méthode, des complexes d'or(III) contenant des ligands sont d'abord déprotonés successivement pour former des espèces d'or(III) actives. Ensuite, ces complexes sont réduits pour produire les nanoparticules d'or stabilisées par des NHCs. Serpell et al. ont réalisé cette méthode de synthèse en 2013, obtenant des nanoparticules d'or et de palladium stabilisées par des NHC.(Serpell, Cookson et al. 2013) Les complexes de départ sont obtenus par échange anionique biphasique entre les sels d'imidazolium et HAuCl_4 ou K_2PdCl_4 . L'étude a comparé les sels d'imidazolium bis-n-propyl, bis-n-hexyl et bis-tert-butyl d'or et de palladium tétrahalogénate, montrant des comportements légèrement différents pour l'or et le palladium.

Ces trois approches offrent différentes voies pour synthétiser des nanoparticules d'or stabilisées par des NHCs, chacune avec ses propres avantages et inconvénients en termes de simplicité, rendement et contrôle de la taille des particules.

1.3 Cadres organiques covalents

1.3.1 Définition

Les cadres organiques covalents (COF) sont des matériaux organiques cristallins formés par la liaison covalente de leurs unités constitutives, créant ainsi une structure poreuse à la fois bidimensionnelle et tridimensionnelle. Composés de blocs de construction constitués d'éléments légers tels que le bore, l'hydrogène, le carbone et l'oxygène, ils présentent une porosité permanente élevée grâce à leur structure nanoporeuse. Les COF peuvent se présenter sous forme de cristaux 3D composés de feuilles 2D, analogues au graphite/graphène, offrant ainsi une grande stabilité chimique et thermique. Cette caractéristique les rend utiles dans divers domaines tels que le stockage de gaz, la catalyse, la séparation de molécules et l'électronique.(Feng, Ding and Jiang 2012, Bisbey and Dichtel 2017, Beuerle and Gole 2018)

1.3.2 Histoire et développements

Les matériaux poreux, également désignés comme des matériaux à pores ouverts, présentent des structures internes comportant des vides ou des pores de diverses tailles et formes. Les zéolithes,(Ma, Tong et al. 2000) par exemple, des aluminosilicates poreux également désignés sous le nom de tamis moléculaires, ont été particulièrement influentes dans la société jusqu'à présent.

Par ailleurs, de nouveaux matériaux poreux ont émergé au cours des dernières années, notamment les polymères poreux, les structures métallo-organiques (MOF), et les cadres organiques covalents (COF). Les cadres organiques covalents (COF) ont suscité un grand intérêt chez les chercheurs depuis leur première synthèse. Le premier COF, connu sous le nom de COF-1, a été synthétisé par Yaghi et son équipe en 2005 grâce à une réaction de condensation du monomère acide 1,4-benzènediboronique, convergent les molécules d'acide boronique et éliminant les molécules d'eau pour former un anneau boroxine planaire à six chaînons (Figure 1.12). Yaghi et ses collaborateurs ont également démontré un deuxième cadre organique covalent, le COF-5, qui comporte deux monomères, l'acide 1,4-benzènediboronic et l'hexahydroxytriphenylène, et est formé par réaction de déshydratation des acides boroniques et des diols, aboutissant à un anneau ester borate à cinq chaînons (Figure 1.13). (Cote, Benin et al. 2005) Depuis lors, l'intérêt pour les COF n'a cessé de croître, avec des progrès notables dans leur conception, leur synthèse et leurs applications. (Machado, Serra et al. 2021)

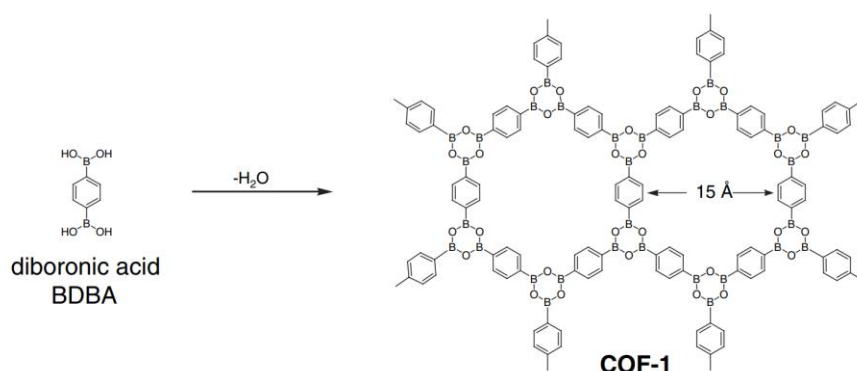


Figure 1.12. la synthèse du premier COF, connu sous le nom de COF-1, grâce à une réaction de condensation du monomère acide 1,4-benzènediboronique. Réimprimé avec la permission de (Cote, Benin et al. 2005) Copyright © 2005, The American Association for the Advancement of Science.

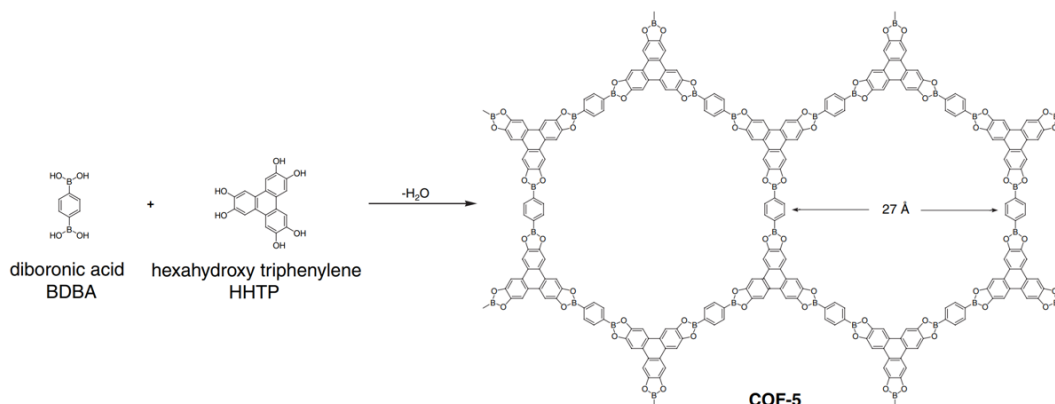


Figure 1.13. la synthèse du deuxième cadre organique covalent, le COF-5. Réimprimé avec la permission de (Cote, Benin et al. 2005) Copyright © 2005, The American Association for the Advancement of Science

Étant donné que la structure de base d'un COF constitue un réseau périodique, la conception de nouveaux COF peut commencer par déterminer la dimensionnalité souhaitée de ces systèmes, soit 2D ou 3D, avec une recherche sur les deux types de COF également vaste. (Lohse and Bein 2018) Les réseaux s'étendant dans deux dimensions sont finalement limités aux liaisons covalentes planes et ont généralement un empilement π - π offrant une interaction intermoléculaire attractive entre les plans en couches. (Cao, Li et al. 2019) Un réseau en 3D se construit dans toutes les directions, ce qui donne une morphologie plus isotrope, le réseau géométrique le plus courant adopté pour cette structure étant le tétraèdre. (Ma and Scott 2018) Aujourd'hui, ces matériaux suscitent toujours un vif intérêt en tant que candidats prometteurs pour une multitude d'applications dans divers domaines scientifiques et technologiques.

1.3.3 Classification des COF

La classification des COF peut être basée sur plusieurs critères, notamment leur dimensionnalité, leur topologie, leur symétrie, et les types de monomères utilisés. Voici une classification générale :

1.3.3.1 Dimensionnalité :

- COF 2D : Les COF 2D sont des structures planes qui se forment en couches, avec des interactions π - π entre ces plans. Ils ont généralement une épaisseur très mince par rapport à leur étendue en surface. Ces COF sont souvent utilisés dans des applications telles que la séparation et l'adsorption de molécules. (Zhao, Liu et al. 2021)

- COF 3D : Les COF 3D présentent une structure tridimensionnelle, où les liaisons s'étendent dans toutes les directions de l'espace. Ils offrent une plus grande variété d'applications en raison de leur complexité structurale et de leur plus grande porosité, ce qui les rend efficaces pour le stockage, la catalyse et d'autres applications avancées.(Gui, Lin et al. 2020)

1.3.3.2 Topologie :

La topologie des COF se réfère à la manière dont les monomères sont connectés pour former des pores et des canaux à l'intérieur du matériau. Cette topologie peut influencer les propriétés d'adsorption, de séparation et de réactivité des COF. Les principales topologies comprennent des structures hexagonales, tétraédriques, cubiques, etc.(Li, Sheng et al. 2021)

1.3.3.3 Types de monomères :

- Les COF contenant du bore :

Les COFs contenant du bore, également connus sous le nom de COFs boronés, constituent une classe de COFs qui intègre des atomes de bore dans leur structure. Le bore, un élément chimique polyvalent, peut former des liaisons chimiques variées, telles que les liaisons boroxine ou les liaisons ester boronate. Ces COFs présentent une grande photoconductivité, une cristallinité élevée et une stabilité thermique, ce qui en fait des matériaux attrayants pour diverses applications. Cependant, leur sensibilité à l'humidité limite souvent leurs utilisations.(Machado, Serra et al. 2021)

- COFs à base de triazine

Les structures covalentes à base de triazine (CTFs) sont une catégorie spéciale de COFs qui utilise des liaisons de triazine ultra-stables. Les CTFs ont une cristallinité plus faible, mais une stabilité plus élevée que les COFs à base de bore. Le premier FCT a été fabriqué par Thomas et ses collaborateurs par cyclotrimérisation du monomère nitrile 1,4-dicyanobenzène (DCB).(Kuhn, Antonietti and Thomas 2008)

- COFs liés à l'imine

Les COF de type imine sont fabriqués par la condensation de polyaldéhydes avec des polyamines, offrant une stabilité supérieure à celle des COF à liaison ester boronique, en raison de leur résistance accrue à l'hydrolyse.(Machado, Serra et al. 2021) Le premier COF de ce type, nommé COF -300,(Uribe-Romo, Hunt et al. 2009) a été synthétisé par Uribe-Romo et ses collègues. La structure révèle également plusieurs autres formes cristallines enchevêtrées, attribuées à la longueur de liaison entre les deux atomes de carbone sp^3 du tétrammine. Comme d'autres COF, le COF-300 présente une insolubilité dans l'eau et les solvants organiques courants, une porosité élevée avec des pores de 0,72 nm de diamètre, et une stabilité thermique allant jusqu'à 490 °C.(Uribe-Romo, Hunt et al. 2009, Qian, Feng et al. 2022)

- COFs liés à l'imide

Le troisième type de COFs repose sur la formation d'imide en réaction. En 2014, Yan et ses collègues ont réalisé les premiers COF liés à l'imide.(Fang, Zhuang et al. 2014) Ces différentes catégories de COFs offrent une surface spécifique élevée et une stabilité thermique exceptionnelle, ce qui leur confère des applications prometteuses.(Zhang, Huang et al. 2020)

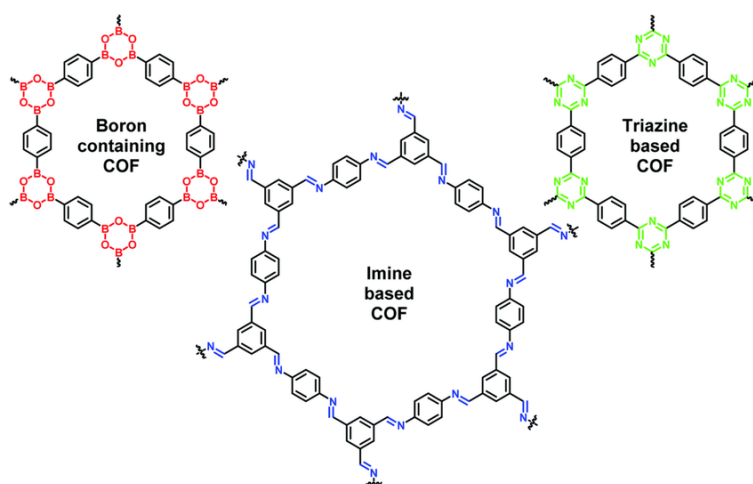


Figure 1.14. Les types courants de COF et leurs structures. Réimprimé avec la permission de (Ali, Thebo et al. 2023) Copyright © 2019 The Royal Society of Chemistry

1.3.3.4 Méthodes de synthèse des COF

Les COF peuvent être conçus en choisissant soigneusement les monomères et les conditions synthétiques telles que la température, la pression et la présence de catalyseur. Les méthodes de

synthèse incluent la solvothermale, les micro-ondes, l'ionothermale et la synthèse à température ambiante. Ces méthodes visent à produire des COF chimiquement stables, hautement poreux et cristallins, tout en réduisant le temps de réaction et en augmentant le rendement du produit. (Li, Yang et al. 2020)

1.3.3.4.1 Synthèse solvothermique

Sachant que la première COF a été développée par la méthode solvothermale, cette méthode solvothermale (Figure 1.15), largement utilisée pour la synthèse des COF, implique la dissolution des monomères dans des solvants et leur placement dans un tube, suivi de cycles de dégazage et d'une chauffe à température élevée pendant un laps de temps défini. Le produit résultant est récupéré, lavé et séché pour obtenir du COF solide en poudre. Les conditions de réaction telles que la solubilité, la vitesse de réaction et la qualité du solvant sont critiques. Cependant, cette méthode nécessite une température élevée et un temps de réaction prolongé, ce qui peut représenter un défi pour les nouveaux chercheurs. Bien que la méthode solvothermale offre une solubilité accrue des précurseurs grâce à la température de réaction élevée, sa faible vitesse de réaction et la nécessité d'environ trois jours de réaction sont des inconvénients. De plus, la capacité limitée à traiter de grandes quantités de matière rend difficile l'échelle de production. Malgré ces limitations, cette méthode reste attrayante en raison de son rendement élevé et de la cristallinité élevée des produits obtenus.

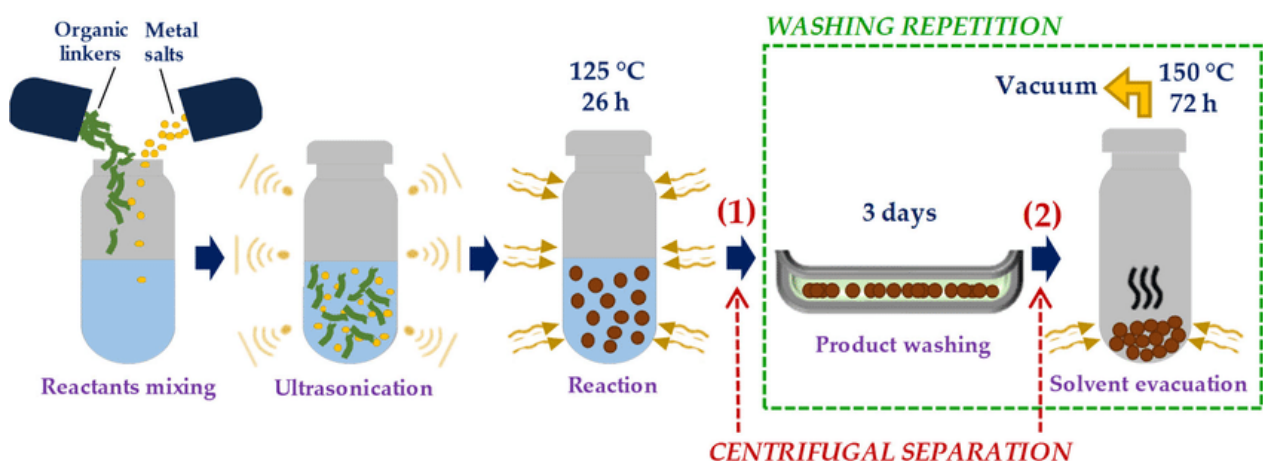


Figure 1.15. Schéma de la synthèse solvothermique avec des processus de lavage répétés ou des séparations centrifuges supplémentaires. Réimprimé avec la permission de (Kamal, Bustam et al. 2020) Copyright ©2020 Materials.

1.3.3.4.2 Synthèse par micro-ondes

Comme évoqué précédemment, la méthode solvothermale, bien que couramment utilisée, est chronophage, nécessitant généralement trois jours pour achever la réaction. Par conséquent, une alternative est recherchée pour réduire ce délai. Les réacteurs à micro-ondes (Figure 1.16), sont reconnus pour leur capacité à accélérer les réactions chimiques, produisant ainsi des composés organiques de manière plus rapide et plus propre, (Kappe 2004) avec des rendements accrus. Le chauffage assisté par micro-ondes, une méthode établie depuis plusieurs années, s'avère être un choix efficace pour la synthèse des COFs. Cette technique a été utilisée pour la première fois par Cooper et ses collaborateurs en 2009. (Campbell, Clowes et al. 2009) Comparée à la méthode solvothermale, elle offre plusieurs avantages significatifs : réduction considérable du temps de réaction, possibilité de production à grande échelle, et élimination des étapes préparatoires telles que le dégazage et le scellement par flamme. De plus, elle est plus respectueuse de l'environnement et économique en énergie, représentant ainsi une option prometteuse pour l'industrialisation des COFs.

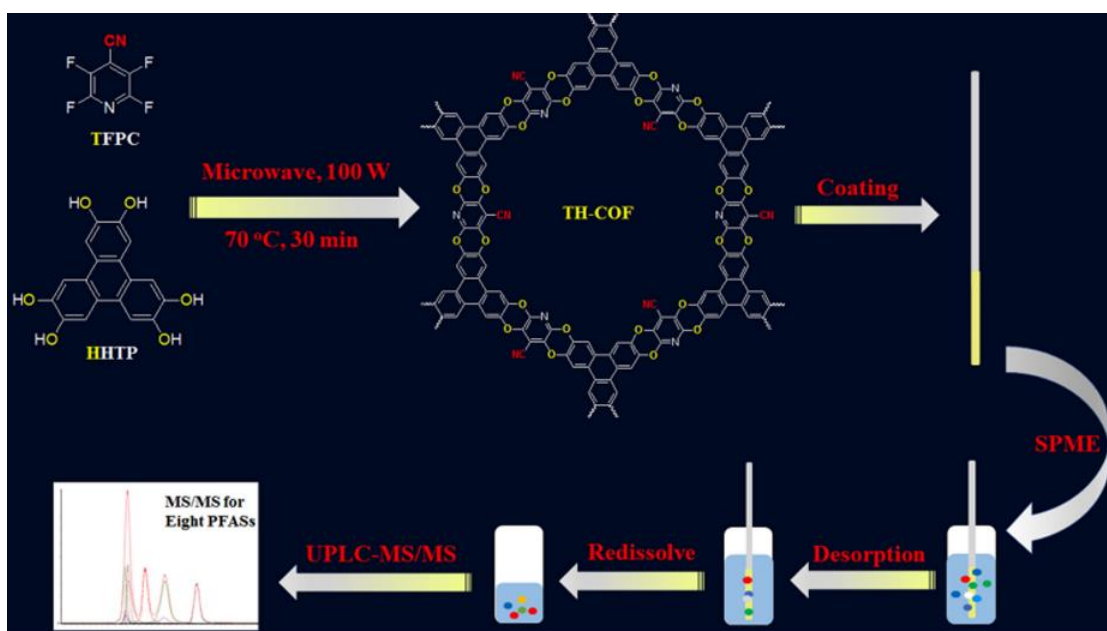


Figure 1.16. Préparation du COF par la méthode des micro-ondes. Réimprimé avec la permission de (Ji, Guo et al. 2020) Copyright © 2020 Elsevier B.V.

1.3.3.4.3 Synthèse ionothermique

La méthode ionothermale repose sur l'utilisation de liquides ioniques ou de matériaux fondus comme solvants dans un environnement réactionnel à l'état ionique. Contrairement à la méthode solvothermale, elle peut être réalisée à pression atmosphérique et nécessite moins de temps. Les liquides ioniques agissent à la fois comme solvants et catalyseurs, accélérant la réaction et produisant des COFs à haute performance.(Li, Yang et al. 2020) Le premier COF obtenu par la méthode ionothermale a été exploré par Thomas et ses collègues en 2007.(Kuhn, Antonietti and Thomas 2008) Dans cette approche, un liquide ionique, tel que le chlorure de zinc fondu à 400 °C, agit comme solvant fonctionnel pour catalyser la cyclotrimerisation des unités de construction de nitrile aromatique (1,4-dicyanobenzène), conduisant à la formation de structures covalentes basées sur les triazines (CTFs) avec une haute cristallinité et stabilité. Cependant, la température élevée de réaction limite la gamme de monomères utilisables pour la synthèse des COFs, et à ce jour, seul un petit nombre de COFs peuvent être synthétisés selon cette méthode.

1.3.3.4.4 Synthèse à température ambiante

Bien que la plupart des COFs soient traditionnellement synthétisés à haute température par réaction solvothermale, des avancées récentes ont démontré la faisabilité de la production à température ambiante et sous pression atmosphérique. Deux approches alternatives à température ambiante, le broyage mécano-chimique (Figure 1.17) (Biswal, Chandra et al. 2013) et la synthèse rapide en solution gagnent en popularité en raison de leur rapidité et de leur respect de l'environnement. L'utilisation innovante de triflates métalliques comme catalyseurs par Dichtel et son équipe a permis d'améliorer la qualité des COFs, réduisant ainsi le temps de réaction à seulement 10 minutes et éliminant le besoin de conditions de réaction exigeantes.(Collection 1917) De plus, les liquides ioniques ont été efficacement adoptés comme solvants, accélérant encore le processus de synthèse.(Matsumoto, Valentino et al. 2018) Ces avancées ouvrent des perspectives prometteuses pour une production à grande échelle. Malgré ses avantages, le broyage mécano-chimique pose encore des défis en termes de cristallinité et de porosité des COFs, nécessitant ainsi des recherches complémentaires pour surmonter ces obstacles.

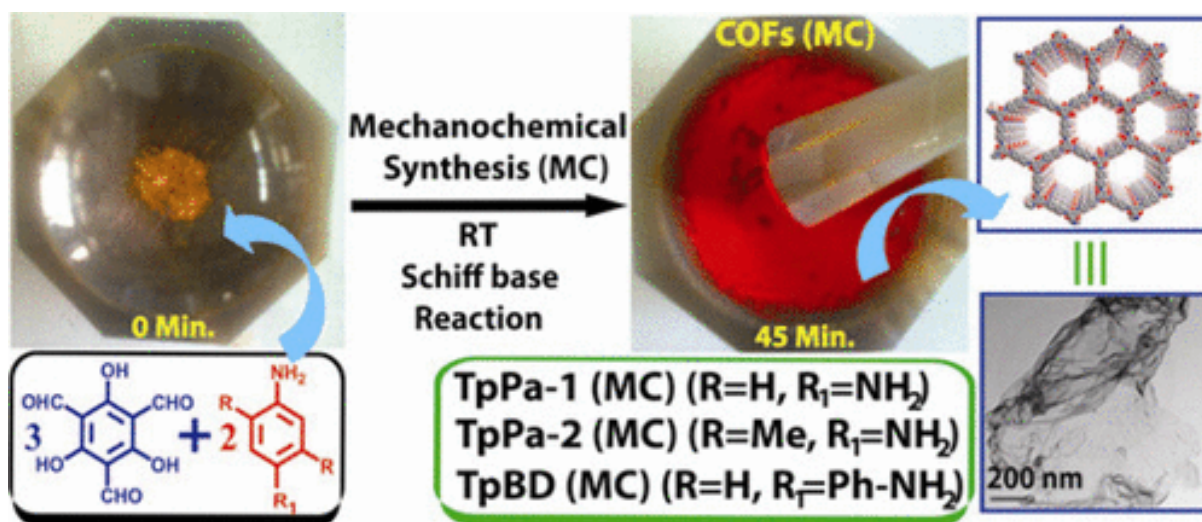
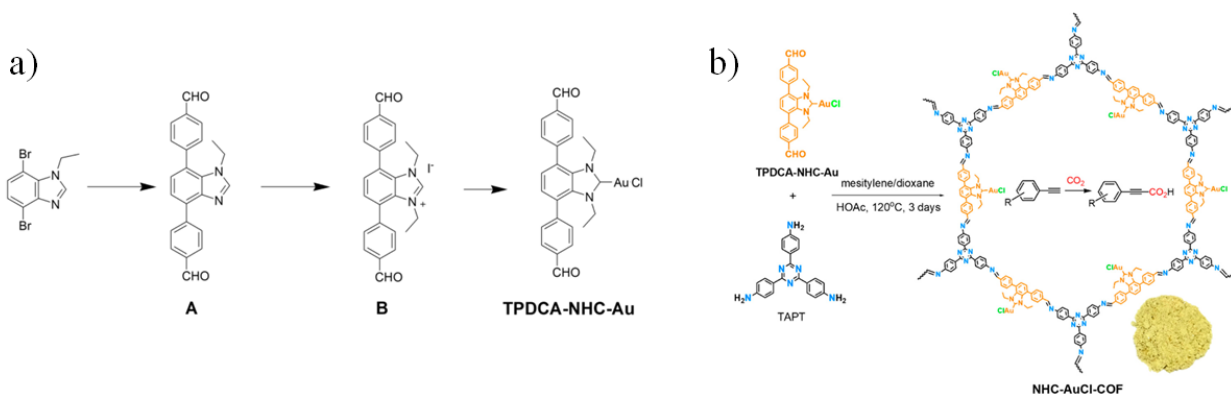


Figure 1.17. Représentation schématique du broyage mécano-chimique de TpPa-1 (MC), TpPa-2 (MC). Réimprimé avec la permission de (Biswal, Chandra et al. 2013) Copyright © 2013 American Chemical Society.

1.3.4 Modification des COF

La modification des COFs (cadres organiques covalents) est un processus clé qui vise à altérer leurs propriétés structurales, chimiques et physiques pour répondre à des besoins spécifiques ou améliorer leurs performances dans diverses applications. Cette modification peut être effectuée à différents stades, y compris avant la formation des COFs, pendant la synthèse, ou même après leur formation, dans ce qu'on appelle la modification post-synthétique.

Avant la formation des COFs, la modification peut impliquer la conception de monomères avec des fonctionnalités spécifiques qui seront incorporées dans la structure finale du COF. Pendant la synthèse, les conditions réactionnelles peuvent être ajustées pour contrôler la morphologie, la porosité et la cristallinité des COFs. Récemment, Yue Li et ses collaborateurs ont démontré qu'un cadre organique covalent (COF) impliquant le complexe métallique à carbène N-hétérocyclique (NHC-M) peut être préparé par la polymérisation directe du monomère NHC-M avec son homologue dans des conditions solvothermiques. Le COF ainsi obtenu peut être un catalyseur réutilisable hautement actif pour promouvoir séparément la carboxylation de l'alcynyle terminal avec le CO₂ et l'hydratation de l'alcynyle dans des conditions douces (Figure 1.18). (Li, Dong et al. 2020)



Cependant, c'est la modification post-synthétique qui offre le plus grand potentiel pour ajuster finement les propriétés des COFs une fois qu'ils ont été formés. Cette approche permet une diversité de techniques, telles que la greffe chimique, la liaison de molécules supplémentaires, la fonctionnalisation de groupes fonctionnels, ainsi que la formation de liaisons covalentes ou non covalentes avec des composés spécifiques. Ces méthodes permettent d'introduire une gamme variée de fonctionnalités dans les COFs, telles que des groupes réactifs, des sites catalytiques, des centres métalliques, des ligands spécifiques, voire même des polymères et des nanoparticules. (Segura, Royuela and Ramos 2019) Par ailleurs, la métallation post-synthétique des COFs permet d'introduire des sites actifs métalliques dans les catalyseurs en exploitant la forte coordination entre les ligands organiques et les ions métalliques (Figure 1.19). Grâce à la modularité des COFs, divers blocs de construction moléculaires peuvent être incorporés comme ligands, assurant ainsi une distribution uniforme dans la structure. Cette interaction entre les ligands et les sites actifs métalliques isole efficacement ces sites au niveau moléculaire. En post-traitant les COFs avec des sels d'ions appropriés, divers ions inorganiques peuvent être incorporés Ca, (Yang, Faheem et al. 2018) Ti, (Wang, Jiao et al. 2017) Cu, (Liu, Ma et al. 2016) Zn, (Li, Feng et al. 2017) Pd, (Leng, Peng et al. 2016) exploitant ainsi les interactions métal-ligand.

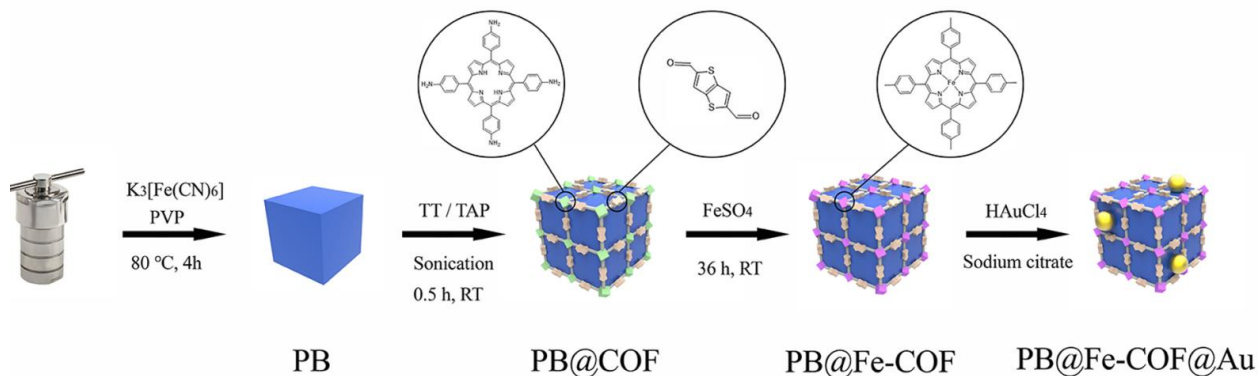


Figure 1.19. Procédure de synthèse de PB@Fe-COF@Au, montrant l'incorporation de Fe et Au.

Réimprimé avec la permission de (Li, Gao et al. 2023) Copyright © 2023 American Chemical Society.

Les modifications apportées aux COFs ont ouvert la voie à des avancées significatives dans de nombreux domaines de la science des matériaux et de la technologie, et elles ont considérablement enrichi leurs applications, qui s'étendent à divers domaines.

1.3.5 Application des COFs

Les applications des COFs sont diverses et couvrent différents domaines, notamment le stockage et la libération de gaz, (Furukawa and Yaghi 2009) la séparation chimique sélective, (Banerjee, Simon et al. 2016) la catalyse, (Ding, Gao et al. 2011) la capture de polluants, (Mellah, Fernandes et al. 2018) les dispositifs électroniques et optiques, (Wang, Dong et al. 2017) ainsi que la médecine. (Yan, Guan et al. 2019, Bhunia, Deo and Gaharwar 2020) Ces matériaux présentent un potentiel prometteur dans chacun de ces domaines en raison de leur structure poreuse unique, de leur fonctionnalité chimique ajustable et de leur grande surface spécifique. Dans le stockage et la libération de gaz, les COFs offrent des capacités d'adsorption élevées et une sélectivité accrue, les rendant adaptés aux applications telles que le stockage de gaz naturel, le stockage d'hydrogène pour les piles à combustible et la capture de dioxyde de carbone. Dans la séparation chimique sélective, les COFs peuvent être conçus pour adsorber sélectivement des molécules ou des ions spécifiques, ce qui permet des applications dans les processus de purification et la remédiation environnementale. Du point de vue catalytique, les COFs peuvent servir de catalyseurs hétérogènes efficaces pour diverses réactions chimiques, y compris les transformations organiques et la dégradation des polluants. De plus, leurs propriétés électroniques et optiques en font des candidats prometteurs pour les dispositifs électroniques, les capteurs et les applications optoélectroniques.

En médecine, les COFs montrent un potentiel pour la délivrance de médicaments, les agents d'imagerie et les applications thérapeutiques en raison de leur biocompatibilité et de leur capacité à encapsuler des agents thérapeutiques.(Ding and Wang 2013, Wang, Wang et al. 2020) Globalement, les applications diverses des COFs mettent en lumière leur polyvalence et leur impact potentiel dans divers domaines de la science et de la technologie.

1.4 Activité catalytique

L'activité catalytique se réfère à la capacité d'un catalyseur à accélérer une réaction chimique spécifique. Elle est mesurée par diverses méthodes expérimentales telles que la cinétique de la réaction, la conversion des réactifs, ou la sélectivité des produits formés. L'activité catalytique dépend de plusieurs facteurs, y compris la structure du catalyseur, sa surface active, sa composition chimique et ses propriétés électroniques.(Zhu, Zhang et al. 2022) Concernant les applications catalytiques, elles font référence aux divers domaines où la catalyse est utilisée pour favoriser des réactions spécifiques. Ces domaines sont vastes et incluent la chimie organique, la synthèse de produits pharmaceutiques, la production de carburants, la chimie fine, la production de polymères, la production d'énergie, et bien d'autres encore. Dans cette partie, nous nous concentrerons sur les réactions organiques et le rôle des COFs et NHC-Au NPs.

1.4.1 Les réactions organiques

Les réactions organiques sont fondamentales dans divers domaines comme la chimie, la pharmacologie, la biologie et l'industrie. Elles impliquent la transformation de composés chimiques organiques à travers une variété de réactions telles que la substitution, l'addition, l'élimination et le réarrangement. Leurs applications sont vastes, allant de la synthèse de produits pharmaceutiques à la fabrication de produits chimiques, de matériaux polymères et de produits agrochimiques. Ces réactions sont également cruciales pour la conception de médicaments,(Hall 2006) de produits agricoles et de matériaux avancés, ainsi que pour la recherche en chimie verte axée sur des processus chimiques plus durables et respectueux de l'environnement.(Nagendrappa 2002)

Les cadres organiques covalents (COFs) et les nanoparticules d'or (Au NPs) stabilisées par les carbènes de type N-hétérocyclique (NHC) ont émergé comme des catalyseurs efficaces pour de

nombreuses réactions organiques. Leur structure poreuse et leur surface active offrent un environnement propice à l'adsorption de substrats réactifs et à la catalyse de réactions spécifiques. Ces matériaux catalytiques peuvent être utilisés dans une gamme variée de réactions organiques, telles que les réactions de couplage croisé, les réactions d'hydrogénation, (Kaufhold, Petermann et al. 2015, Wang, Liu et al. 2021) les réactions d'oxydation et bien d'autres encore. (Lu, Liu et al. 2019, De Risi, Brandolese et al. 2023)

Les nanoparticules d'or (AuNPs) se distinguent comme l'un des matériaux les plus prometteurs en tant que catalyseurs pour diverses réactions organiques, Les AuNPs présentent une grande surface spécifique, une excellente stabilité chimique et une activité catalytique élevée, ce qui en fait des candidats idéaux pour accélérer les réactions organiques. Leur taille nanométrique leur permet de fournir une interaction intense avec les réactifs, favorisant ainsi la cinétique des réactions. (Li, Li et al. 2020) Récemment, Qiaoya Zhu et ses collègues ont synthétisé des nanoparticules d'or (AuNPs) en utilisant la chitosane à la fois comme agent réducteur et stabilisant. Leurs travaux ont également démontré que les activités catalytiques des AuNPs fraîchement préparées dépendent directement de leur taille, de leur morphologie et de la nature de l'agent réducteur et du stabilisant (Figure 1.20). (Zhu, Zhang et al. 2022)

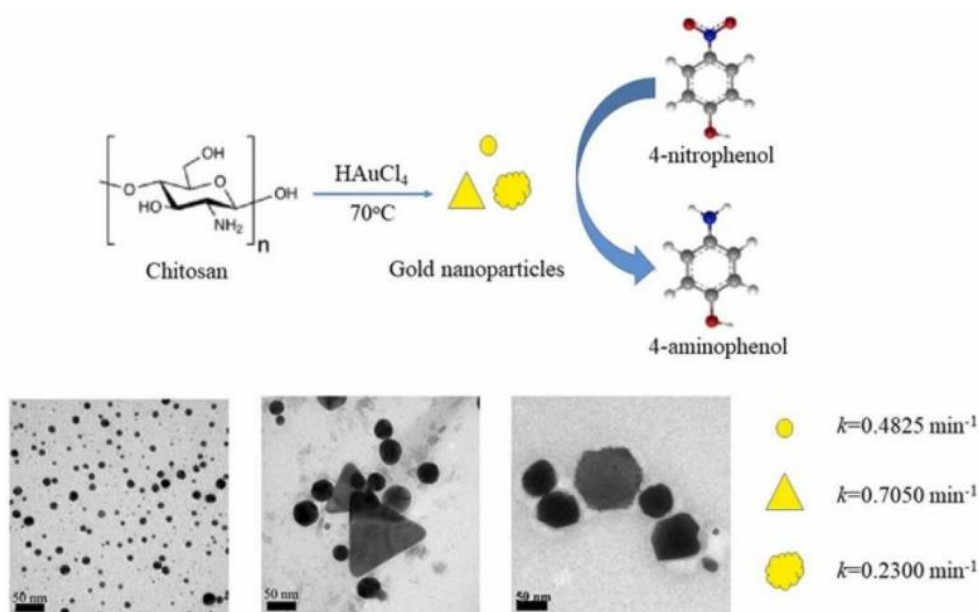


Figure 1.20. Synthèse des NPs D'or et l'effet de la taille et la forme des NPs sur l'activité. Réimprimé avec la permission de (Zhu, Zhang et al. 2022) Copyright © 2022 Elsevier B.V.

En outre, les AuNPs peuvent être fonctionnalisées avec différents ligands pour améliorer leur sélectivité et leur activité catalytique, plus particulièrement avec les N-hétérocycliques Carbènes (NHC) comme ligand (Figure 1.21). (Nolan 2011, Gou, Liu et al. 2020, Eisen, Chin and Reithofer 2021)

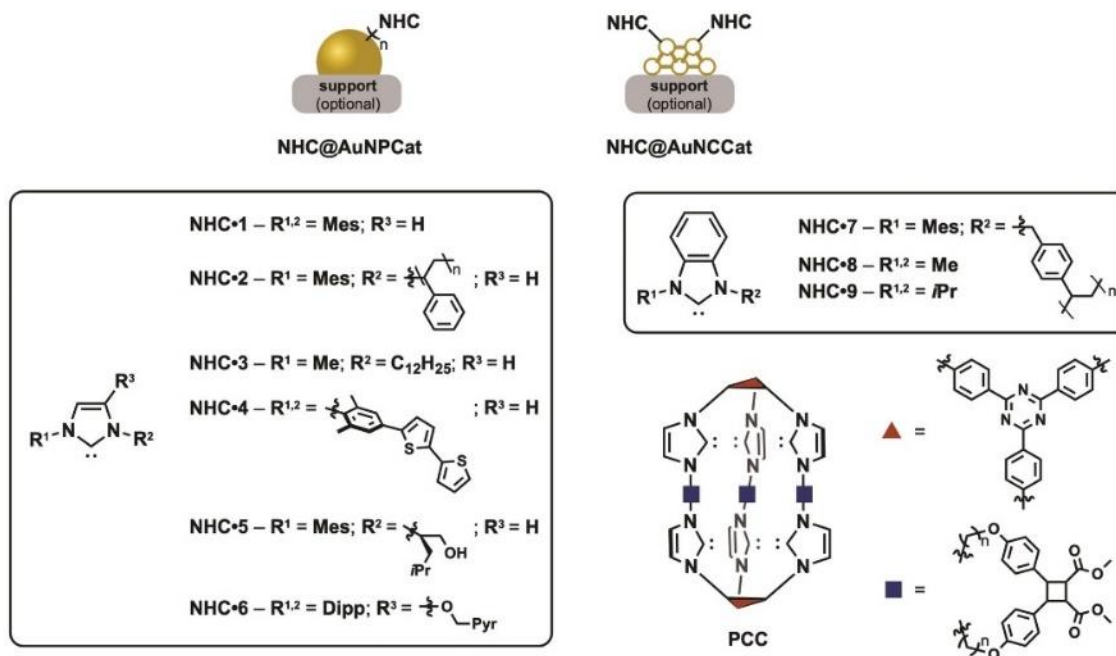


Figure 1.21. Aperçu des ligands NHC des NHC@AuNP/AuNC catalytiquement actifs. Les exemples présentés représentent les catalyseurs NHC@AuNP/NC les plus actifs. Réimprimé avec la permission de (Eisen, Chin and Reithofer 2021) Copyright © 2021 Chemistry - An Asian Journal.

Concernant les COF, ils ont été largement utilisés dans diverses réactions organiques, en particulier dans les réactions de Suzuki, (Ding, Gao et al. 2011) la réduction de nitrophénol. En 2014, Pradip et al. ont synthétisé des nanoparticules d'or (Au(0)) immobilisées dans un cadre organique covalent (COF) stable via la méthode d'infiltration en solution. Le catalyseur Au(0)@TpPa-1 ainsi synthétisé présente une recyclabilité élevée et une réactivité supérieure pour la réduction de nitrophénol par rapport à $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Pachfule, Kandambeth et al. 2014) Un autre travail réalisé en 2020 a montré qu'une structure cœur-coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@COF}$ (TAPB-DMTP) a été construite et utilisée comme support pour l'immobilisation de nanoparticules d'or ultrafines pour la première fois. Les nanoparticules d'or (4.0 nm) ont été synthétisées in situ via la méthode de post-réduction

avec NaBH_4 et immobilisées de manière homogène dans les coquilles de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$. Le matériau nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-Au}$ résultant présente des activités catalytiques remarquables, de bonnes stabilités thermique et chimique, ainsi qu'une séparabilité magnétique pratique dans la réduction du 4-nitrophénol (4-NP) et du bleu de méthylène (MB) avec NaBH_4 comme agent de réduction (Figure 1.22).(Xu, Shi et al. 2020)

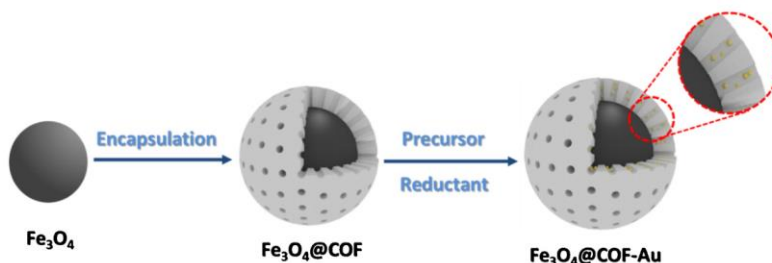


Figure 1.22. Illustration schématique de la procédure de synthèse des NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-Au}$ structurées en cœur de coquille. Réimprimé avec la permission de (Xu, Shi et al. 2020) Copyright © 2019 Elsevier B.V.

1.5 Objectifs

Différents défis se posent lors de la synthèse de COFs hautement cristallins et poreux, ce qui requiert une attention particulière et des solutions novatrices. L'intégration de groupes fonctionnels ou de molécules invitées pour des applications spécifiques sans compromettre la cristallinité représente un défi majeur. Il est crucial de développer des méthodologies synthétiques, des techniques de purification et de mieux comprendre les relations structure-propriété. La stabilité des nanoparticules est également essentielle, les nanoparticules fonctionnalisées par NHC ayant montré une meilleure durabilité que celles à base de thiol ou d'amine. De plus, la taille et la forme des nanoparticules influencent directement leurs propriétés et activités catalytiques.

L'objectif principal de ce travail est le développement et la caractérisation d'un nouveau matériau hybride combinant un cadre organique covalent, un N-Hétérocyclique carbène, et des nanoparticules d'or, destiné à servir de catalyseur pour la réduction du nitrophénol. Après avoir préparé un COF à haute cristallinité et porosité, ce matériau jouera le rôle de support et d'hôte. Nous synthétiserons également un complexe d'or NHC-Au, que nous introduirons dans les pores du COF par diverses approches. Ce projet met en avant l'importance des nanoparticules d'or à taille régulière pour optimiser les performances catalytiques, tout en visant le développement de catalyseurs hétérogènes recyclables et respectueux de l'environnement. En démontrant l'efficacité

de ce catalyseur dans la réduction du nitrophénol, nous soulignons non seulement son potentiel pour cette réaction modèle mais aussi ses applications possibles dans divers domaines de la chimie et de l'environnement.

CHAPITRE 2

SIZE-CONTROLLED SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES WITHIN COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS: PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY

2.1 Introduction

Dans cette partie, nous nous sommes concentrés sur le développement et la caractérisation d'un nouveau matériau hybride combinant un cadre organique covalent, N-Hétérocyclique carbène et des nanoparticules d'or. Ce composite a été utilisé comme catalyseur pour la réduction du nitrophénol.

2.1.1 Article en Révision (ACS Applied Nano Materials)

Covalent Organic Framework-Templated *N*-Heterocyclic Carbene- Functionalized Gold Nanoparticles : Preparation and Catalytic Activity

Hichem Gamraoui, Amir Khojastehnezhad, Marilyne Bélanger-Bouliga, Ali Nazemi*, and Mohamed Siaj*

Department of Chemistry, University of Quebec at Montreal, Montreal, QC H3C3P8, Canada

Abstract

Herein, a hybrid material based on covalent organic framework (COF) and *N*-heterocyclic carbene (NHC)-functionalized gold nanoparticles (AuNPs) was developed. The synthesis starts with the formation of an NHC-Au(I) complex, serving as the precursor for AuNPs. This compound was either entrapped within the pores of the COF during its assembly (Method 1) or incorporated inside its pores after its formation (Method 2). Our results demonstrate that Method 1 yields AuNPs smaller than those produced by Method 2. Electron microscopy analysis confirmed the successful embedding of AuNPs into the COF, with well-distributed nanoparticles of smaller than 5 nm for Method 1 and larger, agglomerated AuNPs (over 5 nm) for Method 2. Additionally, nitrogen adsorption-desorption isotherms (BET analysis) indicated a significant reduction

in surface area after gold integration, decreasing from an initial 1885 m²/g to 1106 m²/g and 910 m²/g for the two methods, respectively. The synthesized heterogeneous AuNP catalysts effectively facilitated the reduction of nitrophenol at ambient temperature, exhibiting rapid and efficient catalysis. Notably, the smaller AuNPs embedded within the COF showed enhanced catalytic performance compared to the larger nanoparticles.

Keywords: *N*-heterocyclic carbene; Covalent organic frameworks; Nanocatalyst; Gold nanoparticles; Heterogeneous catalysis

1. Introduction

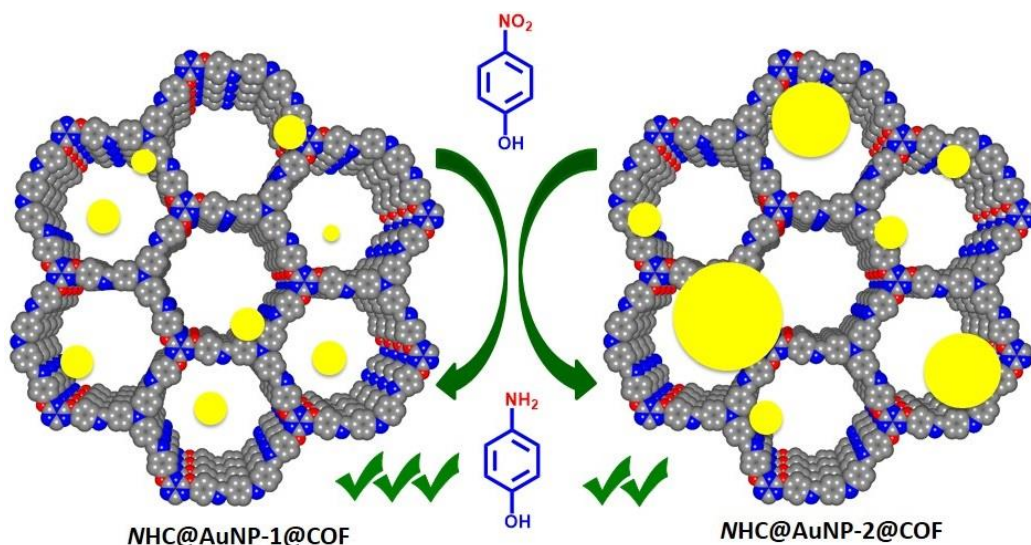
Green catalysts for chemical transformations have drawn significant attention because of their capacity to reduce the financial burden and environmental impact.(Sheldon 2008, Eshghi, Khojastehnezhad et al. 2015, Sheldon 2017) Due to their enhanced activity and selectivity in a variety of chemical transformations, catalysts based on noble metals, such as gold, are frequently employed. However, their high cost and/or toxicity renders them unsuitable as green catalysis.(Mitsudome and Kaneda 2013, Lu, Li et al. 2021, Sharma, Mehara and Das 2022) Thus, in order to improve the stability of such metal nanoparticles (NPs), while preserving their catalytic activity, researchers have established numerous approaches to heterogenize metal NPs.(Zhang, Shao et al. 2011, Ghadamyari, Shiri et al. 2019, Bera, Banerjee and Samanta 2023, Bazmi, Gong et al. 2024) One approach to accomplish this goal is by employing heterogeneous supports, such as covalent organic frameworks (COFs).(Chun, Park et al. 2012, Lee, Choi et al. 2012, Chun, Kang et al. 2014, Khojastehnezhad, Rajabzadeh et al. 2023)

Porous and crystalline organic materials, known as Covalent Organic Frameworks (COFs), are connected through covalent bonds between light elements.(Rejali, Dinari and Wang 2023) These materials are distinguished by their large specific surface area, high porosity, ability to form predesigned structures, efficient electron transfer, and robust thermal and chemical stability. namely, COFs that utilize imine bonds offer enhanced crystallinity and chemical stability compared to other systems, owing to their high nitrogen content and the reversible nature of the reactions. This reversibility helps in correcting structural defects during the crystallization process.(Kang, Peng et al. 2016, Lu, Hu et al. 2017, Wang, Wang et al. 2017) As a result of these properties, COFs perform exceptionally well as heterogeneous platforms for catalytic applications.(Li, Chen et al. 2019, Daliran, Oveisi et al. 2022, Khojastehnezhad, Gamraoui et al. 2023) Furthermore, the activity

of COFs as solid supports can be substantially enhanced through post-synthetic techniques and ligand modifications.(Segura, Royuela and Ramos 2019, Khojastehnezhad, Moeinpour et al. 2023, Liu, Yang et al. 2023)

During the past few decades, gold NPs (AuNPs) have found various biomedical and catalytic applications.(Sperling, Gil et al. 2008) In the context of their applications in various catalytic transformations, the morphology, shape, size, type of support, and preparation techniques all have significant impacts on their catalytic performance.(Damasceno, Maroneze et al. 2016, Gao, Zhang et al. 2016, Kusumawati, Nishio-Hamane and Sasaki 2018, Zhu, Zhang et al. 2022) Sulfur-based compounds have been generally employed as ligands to functionalize and stabilize inorganic materials, including AuNPs.(Vericat, Vela et al. 2010) Recently, *N*-Heterocyclic carbenes (NHCs) have emerged as new worthwhile alternatives to impart function and stability to such inorganic materials.(Zhukhovitskiy, MacLeod and Johnson 2015, Engel, Fritz and Ravoo 2017, Smith, Narouz et al. 2019, Kaur, Thimes et al. 2022) This is mainly because, as reported for NHC–Au(I) species, the NHC-metal bond energies approximately twice that of the metal-S bond.(Crudden, Horton et al. 2016) We have recently used these new ligands to stabilize different metals NPs including Ag- and AuNPs and generate active catalysts for catalytic degradation of common organic environmental contaminants.(Bélanger-Bouliga, Mahious et al. 2021, Nguyen, Bélanger-Bouliga et al. 2021, Bélanger-Bouliga, Kihal et al. 2023, Nguyen, Shultz et al. 2023) To attain our objective of developing greener, highly active, and easily recyclable NHC-functionalized AuNP-based catalysts (NHC@AuNPs), It is hypothesized that (1) the well-defined pores of COFs should provide an ideal platform to control and access small AuNPs and (2) COFs should act as reasonable solid support to generate AuNPs@COF hybrid materials (denoted as NHC@AuNP@COF) with facile recovery and recyclability. Therefore, in this study, an imine-linked COF with high crystallinity and porosity was used to synthesize the target hybrid material. To do so, initially an NHC@Au(I) complex was prepared. This compound was incorporated into the COF pores either during its assembly (Method 1) or after its formation (Method 2). After the reduction of this complex in both these methods to generate AuNPs, our results show that the simultaneous synthesis of AuNPs within the COF structure during assembly (Method 1) produces significantly smaller and better-dispersed nanoparticles compared to introducing AuNPs after the COF has been assembled (Method 2). The resulting heterogeneous NHC@AuNP@COF hybrid materials were able to catalyze the reduction of nitrophenol, as an example of a common environmental

contaminant to aminophenol under ambient conditions and short reaction time. Furthermore, we found that smaller-sized AuNPs immobilized into the COF provided better catalytic performance compared to their larger analog (**Scheme 1**).



Scheme 1. Catalytic reduction of nitrophenol to aminophenol in the presence of *NHC@AuNP-1@COF* and *NHC@AuNP-2@COF*.

2. Results and Discussion

Synthesis of *NHC* compound (**1**) was carried *via* the condensation reaction between benzimidazole and bromododecane in the presence of KOH, in DMSO at room temperature. Then, the compound (**1**) is reacted with another bromododecane to produce compound (**2**) and finally from the reaction of compound (**2**) with chlorodimethyl sulfide gold(I) in the presence of K_2CO_3 in acetone, the *NHC@Au(I)* complex is formed (**Scheme S1**). Preparation of AuNPs is performed by the reduction reaction of metal ions in the presence of a reducing agent like $NaBH_4$. Various methods for size-controlled synthesis of NPs have been reported such as controlling the temperature of the reaction, pH of the solution, concentration and the ratio between metal sources and reducing agent, and the use and the type of stabilizing agents including dendrimers, surfactants, ionic liquids and polymers. (Petkov, Stock and Bein 2005, Zanella, Sandoval et al. 2006, Briñas, Hu et al. 2008, Vanecht, Binnemans et al. 2011, Lo, Yu et al. 2013) Herein, an imine-based COF was employed to synthesize AuNPs of two different sizes, which were stabilized and functionalized with *N*-heterocyclic carbenes (*NHCs*) using two synthetic approaches (**Scheme S2**). We observed

differences in the size of the AuNPs produced by the two methods. From the first method, it was found that the resulting AuNPs are located within the pores and between the layers of the COF, resulting in high dispersion of *NHC@AuNPs*. Consequently, after the reduction reaction, the size of the AuNPs is smaller (1-5 nm) compared to the second method (1-100 nm), where most of the *NHC@AuNPs* are located only on the surface of the COF, providing more space for growth. In addition, more agglomerated nanoparticles were observed for those obtained via Method 2 presumably due to incomplete incorporation of the NHC-Au-complex into the COF. Overall, Method 1 generated smaller *NHC@AuNPs* which were better dispersed within the COF's structure. The structures of COFs and *NHC@AuNP@COF* were characterized using various techniques, including Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction analysis (XRD), nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analyses.

2.1. Material Characterization

2.1.1. TEM and SEM analyses

Microscopic analysis was employed to assess the morphology and size of the synthesized materials. According to **Figures 1a-c** and **Figure S7**, both the prepared TPT-PDA COF and the AuNPs exhibit excellent crystalline structures, with the AuNPs displaying spherical morphology and they have sizes between 3 to 8 nm (**Figures S10a** and **S11a**). TEM and TEM mapping images of *NHC@AuNP-1@COF* (**Figures 1d-f**, **Figures S10** and **S11**) and *NHC@AuNP-2@COF* (**Figures 1g-i**, **Figures S10** and **S11**) confirmed the dispersed immobilization of AuNPs within the COF. These images also illustrated the variation in sizes of AuNPs synthesized using the two different methods. AuNPs synthesized using the first method were consistently between 1 to 5 nm in size, whereas those from the second method were between 1 to 100 nm (**Figures S10** and **S12**). We hypothesize that in the first method, the *NHC@Au*-complexes are confined between the layers and within the cavities of the COF, limiting their growth space due to chelation interactions which restrict the size and distribution of the AuNPs. In contrast, in the second method, the complexes predominantly reside on the COF surface where chelation interactions are less restrictive, providing ample space for growth and resulting in larger AuNPs. Furthermore, TEM studies confirmed varying levels of AuNP loading into the COFs, from low to high (**Figure S13**). EDX analysis corroborated these findings, showing different abundances and distributions of AuNPs in

NHC@AuNP-1@COF, with weight percentages of 0.75, 1.10, and 1.26 for low, medium, and high loadings, respectively (**Figures S14**). ICP analysis was conducted to validate the Au content in the samples, revealing that *NHC@AuNP-1@COF* with medium complex loading contains 0.9 wt% Au, which is in agreement with the EDX results.

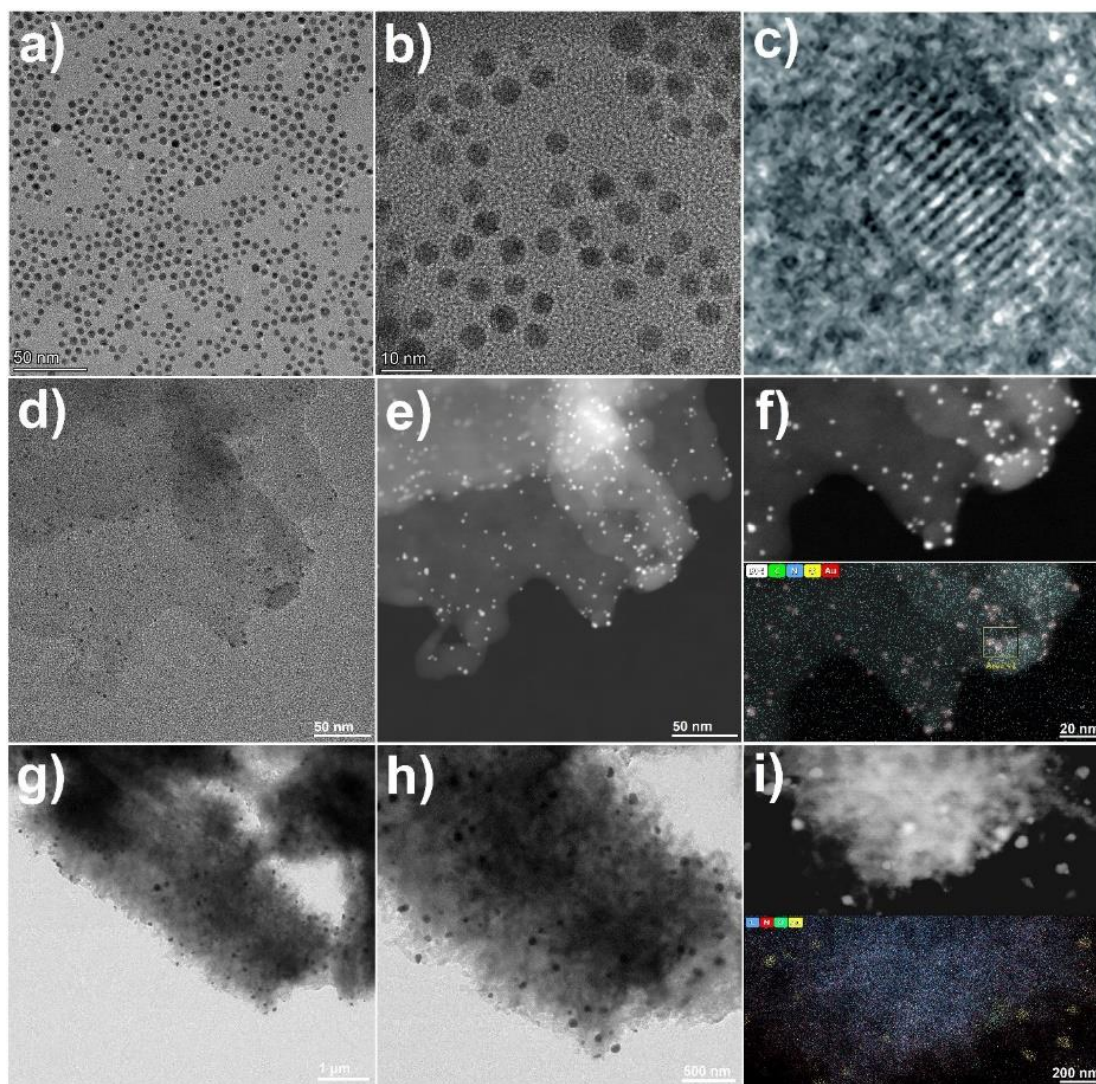


Fig. 1. TEM images of AuNPs (a-c), TEM and TEM mapping images of *MHC@AuNP-1@COF* (d-f), and *MHC@AuNP-2@COF* with medium AuNPs loading (g-i).

2.1.2. XRD BET, TGA Analyses

Powder X-ray diffraction (PXRD) studies were conducted to analyze the crystallinity of the prepared materials. As illustrated in **Figures 2a** and **2b**, the TPT-PDA COF exhibits distinct crystal planes of (100), (110), (200), and (210), with corresponding PXRD diffraction peaks at 2.7°, 4.7°, 8.7°, and 10.7°, respectively.

5.4°, and 7.2° respectively.(Dutta and Patra 2021) After the immobilization of *NHC@AuNPs* into the COF, two new peaks corresponding to the AuNPs appeared at 38.2° and 44.4°. These peaks were attributed to the crystalline planes of (111) and (200), respectively,(Song, Satheeshkumar et al. 2014) confirming the successful incorporation of AuNPs into the TPT-PDA COF, as shown in the black PXRD pattern of **Figure 2b**.(Nguyen, Bélanger-Bouliga et al. 2021) High surface area and porosity are key properties of COFs. Therefore, N₂ adsorption-desorption analysis was employed to evaluate these characteristics in the prepared samples (**Figure 2c**). All samples, including pristine TPT-PDA COF, *NHC@AuNP-1@COF*, and *NHC@AuNP-2@COF* with medium complex loading, exhibited cylindrical-like pore channels and sharp N₂ uptake at low pressures, characterized by H1 hysteresis loops and type-IV isotherms(Thommes, Kaneko et al. 2015, Dutta and Patra 2021) These materials displayed BET surface areas of 1885, 1106, and 910 m²/g, respectively (**Figure S15**). The observed reduction in BET surface area for *NHC@AuNP-1@COF* and *NHC@AuNP-2@COF* is attributed to the inclusion of AuNPs into the structure of the COF. Moreover, the significant difference in BET surface area between TPT-PDA COF and *NHC@AuNP-2@COF* suggests that a larger number of AuNPs are present on the surface of *NHC@AuNP-2@COF* compared to *NHC@AuNP-1@COF*. Additionally, the pore size and pore volume of these samples were 2.88, 2.35, and 2.51 nm (pore size), and 1.05, 0.55, and 0.70 cm³/g (pore volume), respectively (**Figure S16**). The decreases in pore capacity are linked to the inclusion of AuNPs into the pores of the TPT-PDA COF, with more pronounced reductions in *NHC@AuNP-1@COF*, suggesting that smaller AuNPs in this sample may penetrate the cavities of the COF, reducing both pore size and volume more significantly.(Kumar, Pillai et al. 2021, Nouruzi, Dinari et al. 2022) Thermogravimetric analysis was performed to assess the chemical stability of the synthesized materials. As shown in **Figure 2d**, both TPT-PDA COF and *NHC@AuNP-1@COF* remain stable up to 400 °C. This analysis also revealed that the pristine COF decomposes completely at 650 °C (**Figure 2d**, red curve), whereas *NHC@AuNP-1@COF* shows about 98% weight loss, with the remaining 2.0 % possibly attributed to the AuNPs (**Figure 2d**, black curve).(Zhang, Tian et al. 2023) Moreover, FT-IR analysis was conducted to identify the organic functional groups in the samples (**Figure S17**). This analysis indicated the emergence of a new adsorption peak at 1620 cm⁻¹ correspond to the imine functional group and also disappearance of both adsorption peaks related to amine in PDA and carbonyl functional groups in the TPT at around 3400 and 1600 cm⁻¹ which approved the successful preparation of COF (**Figure S17a**).(Zhang,

Zheng et al. 2019) The IR spectrum of $NHC@Au$ - complex@COF showed two bands corresponding to the sp^3 C-H functional groups at around 2900 cm^{-1} , confirming the effective immobilization of $NHC@Au(I)$ complex into the COF (**Figure S17b**).

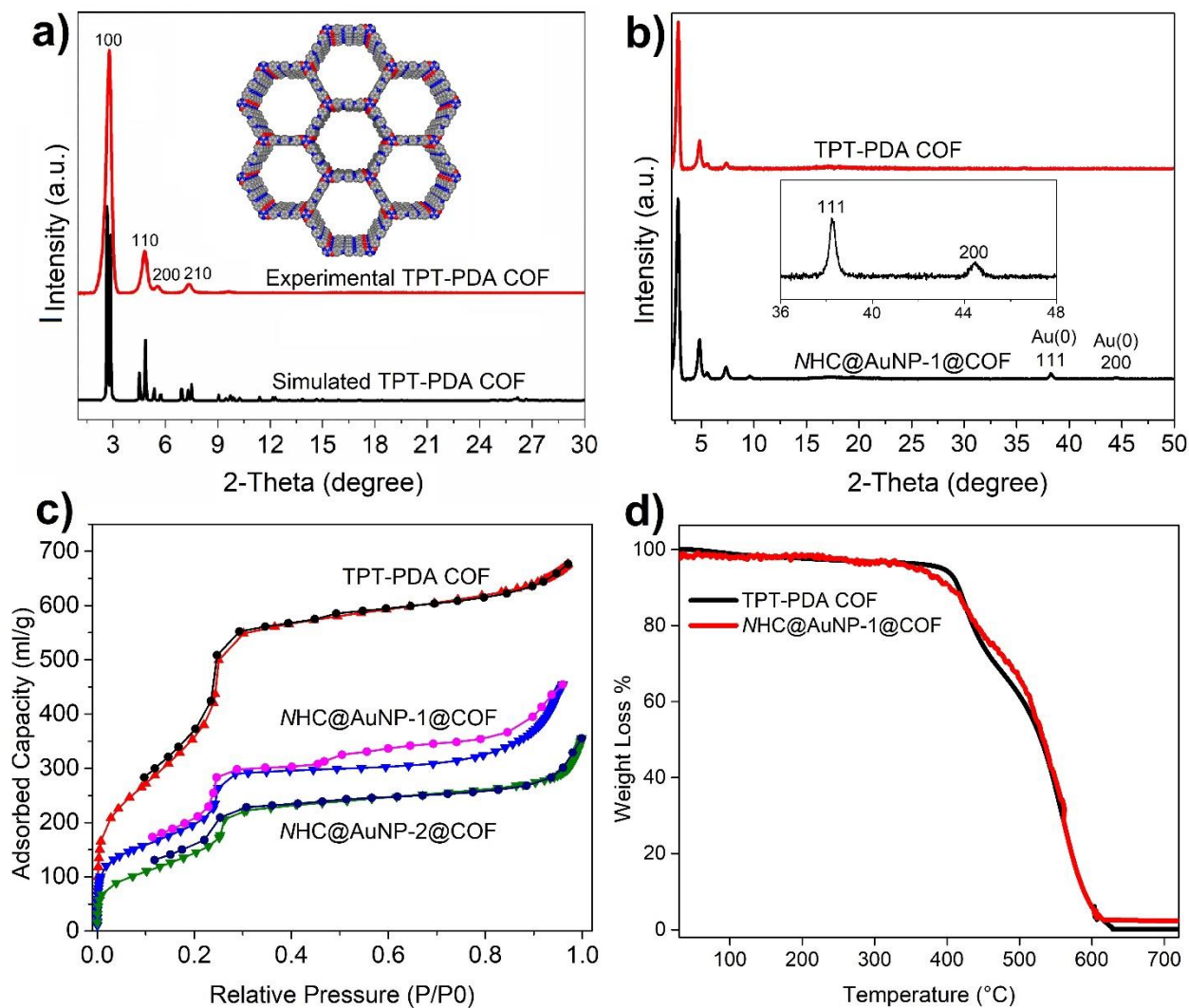


Fig. 2. Experimental and simulated PXRD patterns of TPT-PDA COF (a), PXRD patterns of TPT-PDA COF and $NHC@AuNP-1@COF$ with medium complex loading (b), N_2 adsorption-desorption isotherms of TPT-PDA COF, $NHC@AuNP-1@COF$ and $NHC@AuNP-2@COF$ with medium complex loading (c), TGA curves of TPT-PDA COF and $NHC@AuNP-1@COF$ with medium complex loading (d).

2.1.3. Solid State ^{13}C CP-MAS NMR Analysis

^{13}C cross polarized magic angle spinning (CP-MAS) solid-state NMR analysis was employed to monitor the functionalization of COF with NHC -Au-complex. This analysis provided insights into

the chemical structures of TPT-PDA COF and $NHC@Au$ -complex@COF (**Figure 3**). The solid ^{13}C NMR spectrum of TPT-PDA COF displayed seven distinct carbon peaks at 122, 130, 136, 149, 154, 165, and 174 ppm, aligning with the literature and confirming the successful formation of the pristine COF (**Figure 3a**). (Zhang, Zheng et al. 2019) After the immobilization of the $NHC@Au(I)$ complex into the COF at a low concentration (COF to $NHC@Au(I)$ complex with mass ratio of 20:1), not all peaks associated with the complex were observable (**Figure 3b**). Consequently, a higher concentration of the complex (COF to $NHC@Au(I)$ complex with mass ratio of 50:50) was used to detect all peaks of the complex (**Figure 3c**). As shown in **Figure 3c**, new peaks in the aliphatic region from 10 to 50 ppm and two peaks in the aromatic region at 114 and 180 ppm, were observed which are attributed to the aliphatic chain and aromatic part of the $NHC@Au(I)$ complex, respectively, matching well with the solution ^{13}C NMR data (**Figure S6**). Aromatic carbons corresponding to the benzimidazole ring overlapped with the COF's peaks in the 120-135 ppm range (**Figure 3c**). (Nguyen, Bélanger-Bouliga et al. 2021, Bélanger-Bouliga, Kihal et al. 2023, Nguyen, Shultz et al. 2023) Interestingly, all peaks related to aliphatic chains of $NHC@Au(I)$ complex were detectable in the ^{13}C solid NMR spectrum of $NHC@Au$ -complex@COF, albeit at lower intensities. However, the peak corresponding to the carbon connected to the gold in the imidazole ring was not detected (**Figure 3b**). This peak is often observed at lower intensities, compared to others which makes it harder to detect.

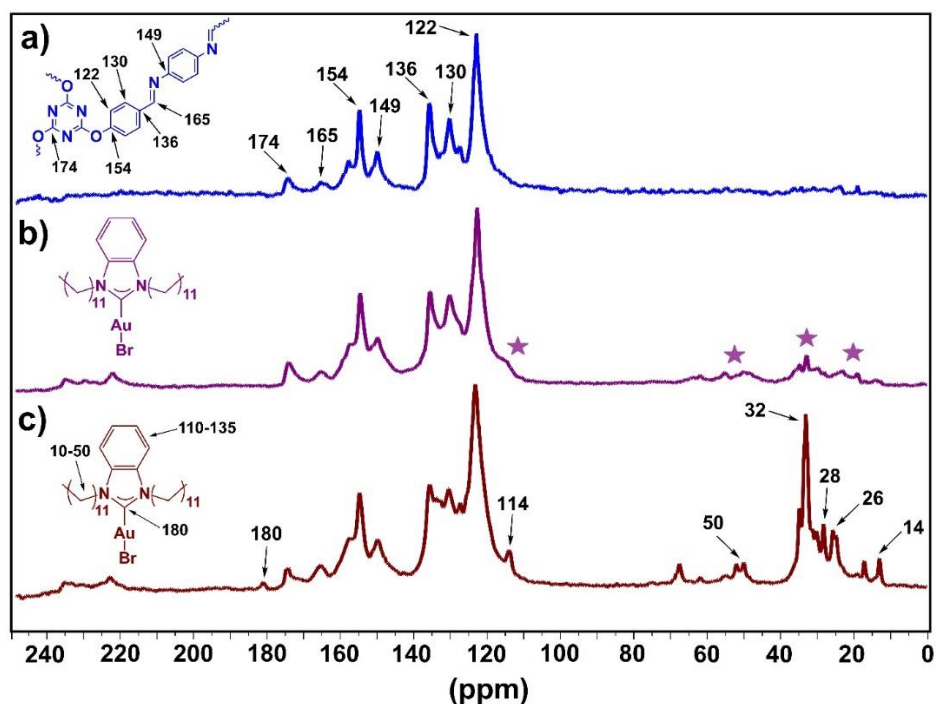


Fig. 3. ^{13}C CP/MAS NMR spectra of TPT-PDA COF (**a**), $\text{NHC@Au-complex@COF}$ (COF to NHC@Au(I) complex with mass ratio of 20:1) (**b**), and $\text{NHC@Au-complex@COF}$ (COF to NHC@Au(I) complex with mass ratio of 50:50) (**c**).

2.1.4. XPS Analysis

To evaluate the overall electronic structure, bonding, and composition of the materials, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed. **Figures 4a** and **4b** display the XPS survey spectra of the NHC@Au(I) complex and $\text{NHC@Au-complex@COF}$, respectively. After incorporating the NHC@Au(I) complex into the COF, a new peak related to O1s and an enhanced peak corresponding to N1s were observed, confirming the successful immobilization of the NHC@Au(I) complex into the COF. This is significant as the NHC@Au(I) complex itself does not contain any oxygen, and the nitrogen content in the complex is relatively low compared to the COF, which contains many oxygen and nitrogen atoms. Furthermore, after the reduction of $\text{NHC@Au-complex@COF}$ to NHC@AuNP-1@COF , the high-resolution XPS curve of Au4f revealed new double peaks with binding energies of 83.11 and 87.05 eV, attributed to the Au(0) of 4f_{7/2} and 4f_{5/2}, respectively. However, smaller peaks corresponding to Au(I) were still present in the spectrum, indicating that not all Au(I) had been reduced to Au(0) (**Figures 4d-f**). This observation is corroborated by the persistence of bromine peaks in the XPS survey of NHC@AuNP-1@COF (**Figure 4c**), suggesting incomplete reduction of some Au(I) to Au(0). Additionally, the high-resolution XPS curves of C1s and N1s for these materials were studied (**Fig. S18**). According to the results, the XPS curves of C1s for $\text{NHC@Au-complex@COF}$ and NHC@AuNP-1@COF showed peaks corresponding to both the COF (N-(C-O)=N and C-O) and the complex (C-N and C=C) at binding energies of 288.8, 286.5, 285.7 and 284.7 eV, respectively. Furthermore, the XPS curves of N1s for these materials exhibited a new peak at a binding energy of 401 eV, associated with the imidazole ring, confirming the successful incorporation of the Au complex within the COF (**Fig. S18**). (Nguyen, Bélanger-Bouliga et al. 2021, Afshari, Dinari et al. 2022) XPS analysis for the material prepared using method 2 (NHC@AuNP-2@COF) was also conducted, revealing similarities to NHC@AuNP-1@COF . Both Au(I) and Au(0) peaks were observed; however, the intensities of the Au(0) peaks were higher than those of Au(I). This indicates that a significant amount of Au(I) was reduced to Au(0), which is consistent with previous reports (**Fig. S19**). (Young, Sauer et al. 2019, Nguyen, Bélanger-Bouliga et al. 2021) Nonetheless, these results confirm the formation of NHC@AuNPs within the pores of the COF. (Nguyen, Bélanger-Bouliga et al. 2021)

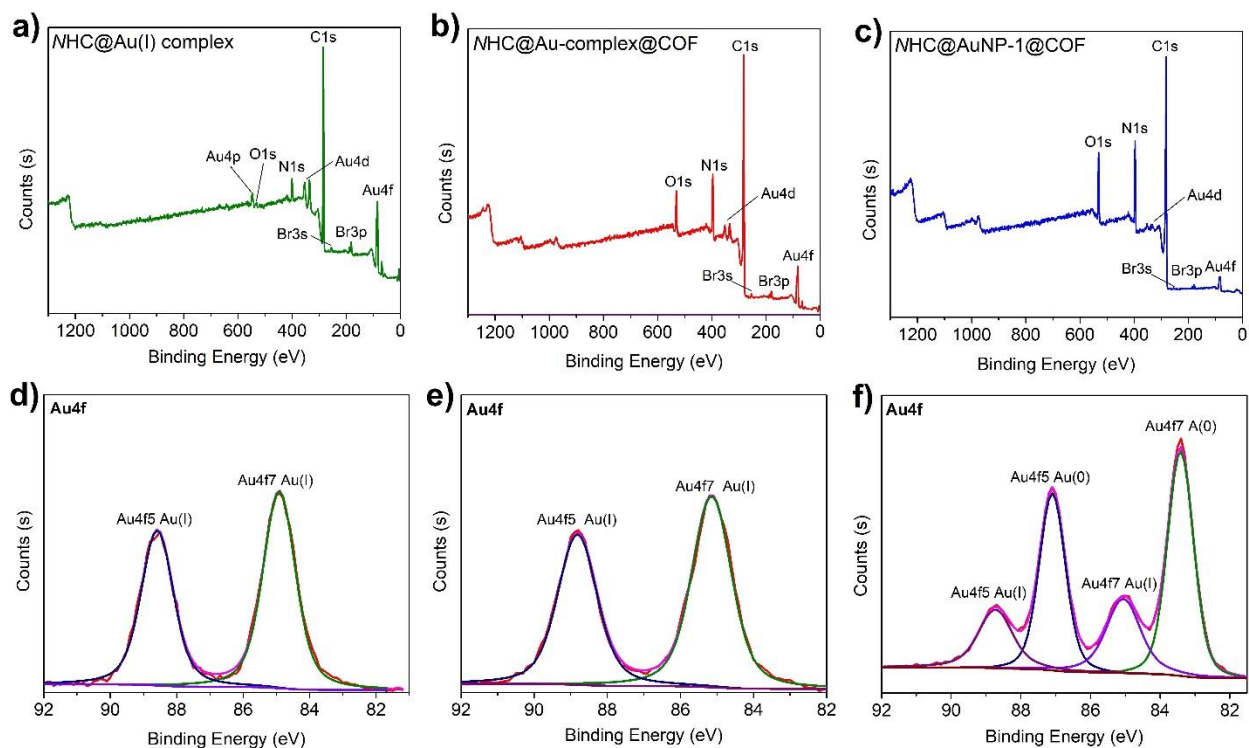


Fig. 4. XPS survey of *NHC*-Au(I) complex (a), *NHC*@Au-complex@COF (b) and *NHC*@AuNP-1@COF (c), high-resolution XPS spectrum of Au4f for *NHC*@Au-complex@COF (d), high-resolution XPS spectrum of Au4f for *NHC*@Au-complex@COF (e) and high-resolution XPS spectrum of Au4f for *NHC*@AuNP-1@COF (f).

2.2. Application in Catalysis

2.2.1. Investigation of Catalyst Performance

After the preparation and characterization of different AuNPs immobilized into the COF, their applications were evaluated for the reduction reaction of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol. The creation of active catalysts based on highly stable NPs immobilized on porous platforms that can withstand a range of reaction conditions is necessary for the reduction of such substances. (Wang, Chen et al. 2023)

The efficacy of materials prepared by two different methods was assessed for the catalytic reduction of *p*-nitrophenol, utilizing UV-vis spectroscopy for monitoring the course of the reaction. The reaction was conducted at room temperature in water, using *NHC*@AuNP-1@COF and

NHC@AuNP-2@COF, both with medium complex loading. The UV-vis spectra (**Figure 4**) revealed that *p*-nitrophenol exhibits a strong absorption peak at 400 nm. Upon the addition of either *NHC@AuNP-1@COF* or *NHC@AuNP-2@COF* to the reaction mixture, a significant decrease in the intensity of the *p*-nitrophenol absorption peak and an increase in the absorption peak of *p*-aminophenol at approximately 300 nm were observed, confirming the conversion of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol. (Nguyen, Bélanger-Bouliga et al. 2021) However, the performance of these two catalysts differed. The *NHC@AuNP-1@COF*, featuring smaller *NHC@AuNPs*, favored the conversion of *p*-nitrophenol in just 5.0 minutes (**Figure 4a**). In contrast, the conversion took longer with *NHC@AuNP-2@COF*, which contains larger *NHC@AuNPs*, achieving complete conversion in 8.0 minutes (**Figure 4b**). These results align well with findings from recent studies. (Kusumawati, Nishio-Hamane and Sasaki 2018, Zhu, Zhang et al. 2022, Khojastehnezhad, Gamraoui et al. 2023) In essence, the morphology, size, and availability of surface active sites all affect the nanomaterial's catalytic activity. Higher catalytic activity can result from smaller AuNPs with greater surface area per unit mass. Indeed, due to their larger surface area, smaller NPs would greatly improve the reactant's accessibility to the active sites. (Heath, Knobler and Leff 1997, Roucoux, Schulz and Patin 2002, Chatterjee and Bhattacharya 2018)

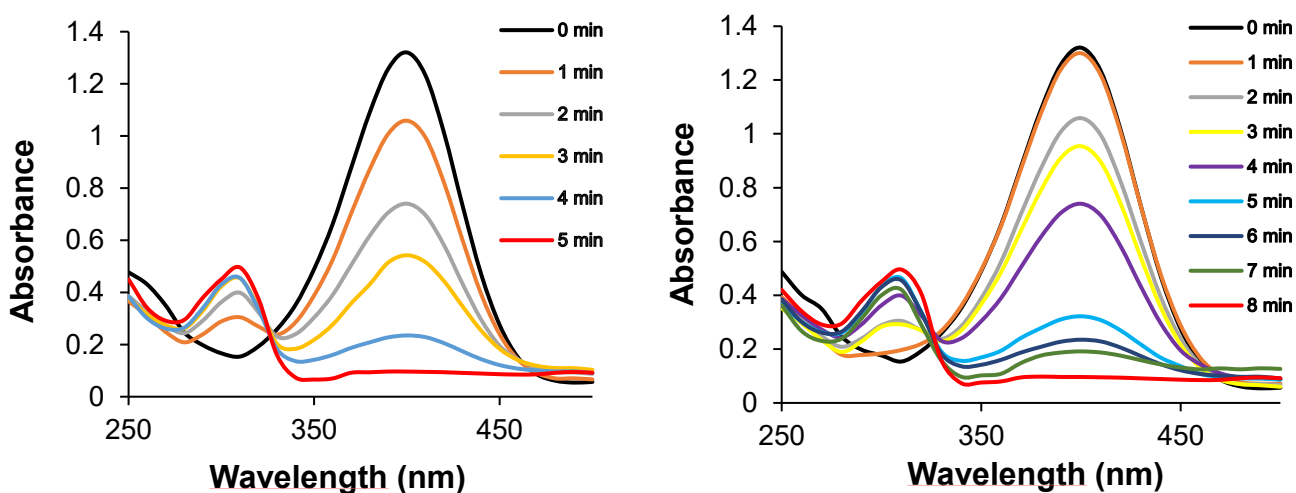


Fig. 4. Catalytic performance of the *NHC@AuNP-1@COF* and *NHC@AuNP-2@COF* with medium complex loading. UV-vis spectra indicating the reduction in *p*-nitrophenol absorption and increase in the *p*-aminophenol absorption bands after using *NHC@AuNP-1@COF* (**a**) and *NHC@AuNP-2@COF* (**b**).

The rate constant for the reduction process was calculated by monitoring the absorbance change of the initial peak at 400 nm, associated with the nitrophenolate ion, over time. The related graphs for the reduction of *p*-aminophenol in the presence of *NHC@AuNP-1@COF* and *NHC@AuNP-2@COF* are depicted in **Fig. S20**. The reaction rate constant *k* was derived from the slope of this straight line. According to the observations, the rate constants of the reaction in the presence of *NHC@AuNP-1@COF* and *NHC@AuNP-2@COF* are $k = 3.6 \times 10^{-5}$ and 2.3×10^{-5} mol/min, respectively. Also considering $6e^-$ for this reaction, the average electron transfer rate (K_e) are 2.16×10^{-4} and 1.38×10^{-4} mol/min for these two catalysts (**Fig. S21**). (Ahmed, Devi et al. 2019, Chen, Feng and Sadeghzadeh 2020) The marginally faster reduction reaction and a higher electron transfer observed with *NHC@AuNP-1@COF* can likely be attributed to its higher surface area, given its particle size of less than 5 nm compared to the larger particle size of *NHC@AuNP-2@COF*, which exceeds 5 nm. Smaller AuNPs serve as more effective catalysts than their larger counterparts because the reduction in particle size enhances the d-electron density of the Au atoms, thereby increasing their reactivity towards hydrogen atoms and consequently reduction reaction. (Veerakumar, Velayudham et al. 2012)

Following the evaluation of catalyst performance between *NHC@AuNP-1@COF* and *NHC@AuNP-2@COF*, the reduction reaction was assessed in both the absence and presence of COF in water, utilizing an excess of NaBH₄ (see Table 1, entries 1 and 2). Neither case without any catalyst nor with only pristine COF even after 90 minutes, resulted in the complete conversion of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol. This indicated that the COF alone does not catalyze the reaction, and that the presence of AuNPs is essential for facilitating the reaction. Specifically, AuNPs act as a conduit, lowering the energy barrier and accelerating the surface reaction between nitrophenol and the electrons provided by sodium borohydride, enabling the reaction to proceed at room temperature. (Aditya, Pal and Pal 2015) Subsequent experiments were performed with the catalyst added, which dramatically reduced the reaction time to just a few minutes, achieving complete conversion (**Table 1, entries 3-5**). The most efficient conversion occurred when using *NHC@AuNP-1@COF* obtained with a medium loading of the complex (**Table 1, entry 4**), and the results were comparable even with NPs obtained with a higher loading of the complex (**Table 1, entry 5**). These findings led to further tests being conducted by *NHC@AuNP-1@COF* with medium complex loading, demonstrating that the COF's porous structure and high surface area effectively support the catalytic activity of the immobilized AuNPs. (Hao, Li and Jia 2020)

Optimization of the catalyst loading was then explored by varying the dosage from 5.0 to 20 mg of the hybrid material. The optimal conversion was achieved with only 15 mg of the catalyst (**Table 1, entries 6-9**). Additionally, the impact of temperature on the reaction was investigated (**Table 1, entries 10 and 11**). It was observed that increasing the temperature to 50 °C had no effect, with the highest conversion still occurring at room temperature (**Table 1, entry 4**).

Table 1. Monitoring of the reaction condition for the reduction of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol in the presence of *NHC@AuNP-1@COF*^a

Entry	Catalyst	Catalyst dose (mg)	Temp. (°C)	Time of conversion	TON/TOF (min ⁻¹) ^b
1	---	---	25	---	---
2	TPT-PDA COF	20	25	---	---
3	<i>NHC@Au(0)NPs</i>	1.5	25	10	438/43.8
4	HAuCl ₄	1.5	25	20	226/11.3
5	Me ₂ SAuCl	1.5	25	20	196/9.80
6	<i>NHC@AuNP-1@COF</i> ^c	15	25	9.0	2000/222
7	<i>NHC@AuNP-1@COF</i>^d	15	25	5.0	1250/250
8	<i>NHC@AuNP-1@COF</i> ^c	15	25	5.0	1010/202
9	<i>NHC@AuNP-1@COF</i> ^d	5.0	25	15	3571/238
10	<i>NHC@AuNP-1@COF</i> ^d	8.0	25	10	2220/220
11	<i>NHC@AuNP-1@COF</i> ^d	12	25	7.0	1470/210
12	<i>NHC@AuNP-1@COF</i> ^d	20	25	5.0	885/177
13	<i>NHC@AuNP-1@COF</i> ^d	15	35	5.0	1250/250
14	<i>NHC@AuNP-1@COF</i> ^d	15	50	5.0	1250/250

^aReaction condition: Sodium borohydride (4.0 mmol), *p*-nitrophenol (0.18 mmol/L) in water (15 mL) at 25 °C.

^bTurnover number/turnover frequency. ^cLow complex loading. ^dMedium complex loading. ^eHigh complex loading.

2.2.2. Recyclability and Reusability of Catalyst

The prepared nano heterogeneous catalyst (*NHC@AuNP-1@COF*) demonstrates the capability for continuous use across multiple consecutive reactions. To evaluate its reusability, the reduction reaction of *p*-nitrophenol was conducted again in the presence of the *NHC@AuNP-1@COF* with medium complex loading. Following the completion of the reaction, the catalyst was separated from the reaction mixture via simple filtration. The isolated catalyst was then washed three times with water and ethanol to remove any residual materials before being reused in subsequent reactions. After drying overnight in a vacuum oven at 60 °C, the catalyst was successfully employed in four consecutive reactions.

As illustrated in **Figure S22**, the catalyst's efficiency showed no significant decline even after five cycles, achieving a 96% conversion rate in the final reaction. These results confirm that the AuNPs are robustly immobilized on the surface and within the cavities of the COF, maintaining catalytic activity after multiple uses. However, we hypothesize that intra-particle rearrangements caused by the catalyst's interaction with organic compounds and potential agglomeration of NPs after each reaction led to partial blockage of the active surface, resulting in an approximate 4% decrease in catalytic activity after five cycles.

2.2.3. Catalyst Stability Test

Because of its unique characteristics as a heterogeneous material, the synthesized *NHC@AuNP-1@COF* provides a significant advantage by being easily removed from the reaction vessel and allowing for its use in several repeated reactions. Consequently, as soon as the reduction process was completed, the catalyst was isolated from the reaction mixture by simple filtration and after washing and drying, it was used for four repeated reactions. Later, the isolated and reused catalyst after 5 time cycles was characterized by PXRD, ICP and HR-TEM analyses. As depicted in a **Figure 6a**, the PXRD pattern of recycled catalyst is similar to its as-prepared counterpart and the peaks related to *NHC@AuNPs* at 38.2° and 44.4° are observable (**Figure 6a, red PXRD pattern**). The same stands for the TEM analysis and the HR-TEM image of the recycled catalyst as they displayed dispersed immobilization of AuNPs onto the COF (**Figure 6b**). On the other hand, to verify the content of AuNPs in the reused *NHC@AuNP-1@COF* with medium complex loading, ICP technique was employed. According to our results, the gold content was 0.89 wt% in the sample that is comparable to that observed in the fresh catalyst. This result shows that AuNPs stick firmly to the surface and into the cavities of COF and that the difference between the fresh and reused catalysts is negligible and finally there is no significant leaching of AuNPs from the catalyst. Due to its unique characteristics as a heterogeneous material, the synthesized catalyst offers a significant advantage by being easily removable from the reaction vessel, allowing for repeated use in multiple reactions. Upon completion of the reduction process, the catalyst was separated from the reaction mixture via simple filtration. After washing and drying, it was reused in four consecutive reactions. The recycled catalyst was then characterized using PXRD, ICP, and HR-TEM analyses. As shown in **Figure 6a**, the PXRD pattern of the recycled catalyst closely resembles that of the fresh catalyst, with distinct peaks corresponding to AuNPs at 38.2° and 44.4° (**Figure**

6a, red PXRD pattern). Similarly, TEM and HR-TEM analyses of the recycled catalyst revealed well-dispersed immobilization of AuNPs on the COF (**Figure 6b**). To determine the gold content in the reused $NHC@AuNP-1@COF$ with medium complex loading, ICP analysis was performed. The results indicated a gold content of 0.89 wt%, nearly identical to that of the fresh catalyst. This demonstrates that the AuNPs remain firmly attached to the surface and within the cavities of the COF, with negligible differences between the fresh and reused catalysts and no significant leaching of AuNPs. These findings support the catalyst's reusability.

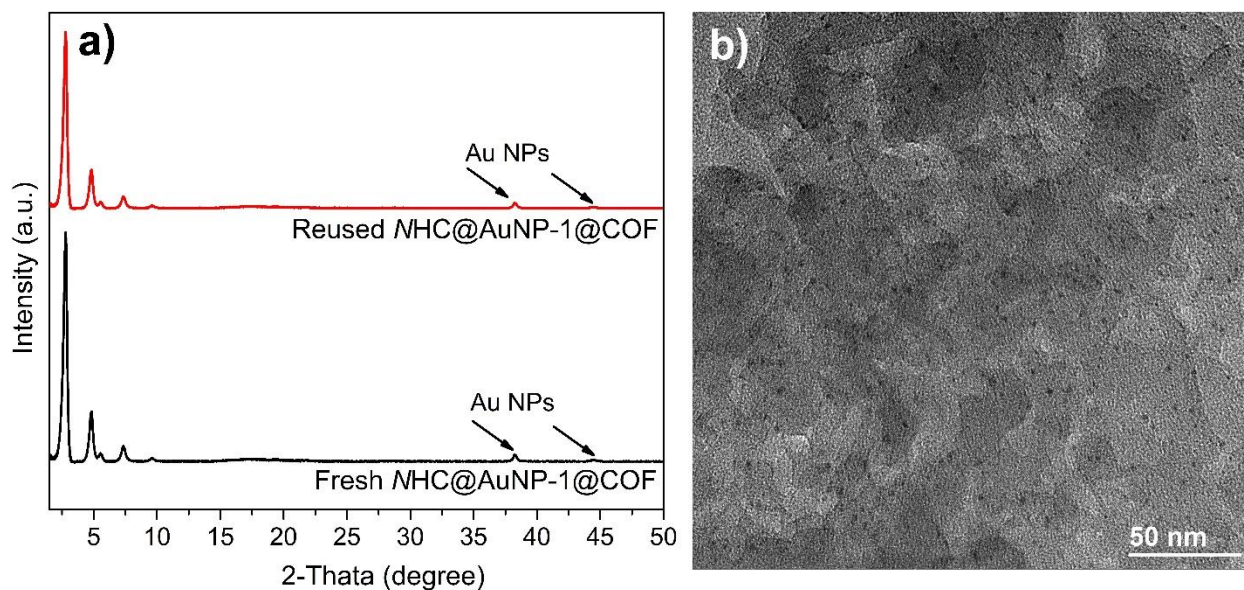


Fig. 6. XRD patterns of reused and fresh $NHC@AuNP-1@COF$ (a) and TEM image of reused $NHC@AuNP-1@COF$.

2.2.4. Comparison of Catalyst Activity

In this section, the catalytic activity of $NHC@AuNP-1@COF$ was compared with other nanoparticles such as Pd, Ag, Cu, and AuNPs immobilized on various platforms including SiO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 , MgO, metal-organic frameworks (MOFs), and COFs (**Table 2**). According to the results, the catalyst presented in this research performed the reduction of *p*-nitrophenol in only 5 minutes with high rate constant, which is faster than all other catalysts based on different NPs and platforms (**Table 2**, entries 1-8). Palladium, silver, and gold NPs immobilized on Fe_3O_4 , TiO_2 , and SiO_2 NPs, as well as MOF, required longer reaction times ranging from 45 to 15 minutes and they showed low rate constant (**Table 2**, entries 1-4). The conversion time decreased and the rate

constant increased when MgO, NHC and COF were used as stabilizer and platform to stabilize and immobilize Ag and AuNPs (**Table 2**, entries 5-8). The shortest reaction time (6 minutes) with high rate constant was observed with the use of COF to support Pd NPs (**Table 2**, entry 8). These findings indicate that employing NHC as a stabilizer and COF as a heterogeneous platform may effectively catalyze the reaction under milder and more favorable conditions (**Table 2**, entry 9).

Table 2. Comparison of NHC@AuNP-1@COF with other catalysts for reduction reaction

Entry	Catalyst	Time (second)	Rate constant $K(\text{sec}^{-1})$	Yield (%) ^a	References
1	Fe ₃ O ₄ @PPy-MAA/AgNPs	2700	2.83×10^{-3}	100	(Das, Sypu et
2	Pd/TiO ₂ microspheres	1200	3.11×10^{-3}	100	(Jin, Xiao et
3	AuNPs-me-Im@SBA-15	1200	1.73×10^{-3}	100	(Kusumawati,
4	Au@AgNPs/MOF	900	4.97×10^{-3}	100	(Jiang, Akita
5	Au(0)NPs/MgO	420	7.62×10^{-3}	98	(Layek,
6	mNHC-Au NPs	805	5.31×10^{-3}	100	(Nguyen,
7	NHC-AgNPs	600	8.22×10^{-3}	100	(Nguyen,
8	PdNPs/COF-LZU1	360	9.31×10^{-3}	100	(Hao, Li and
9	NHC@AuNP-1@COF	300	8.42×10^{-3}	100	This study

^a Yield

3. Conclusion

This study presents a method for the size-controlled synthesis of NHC@AuNPs using COFs as templates. By using NHC@Au complexes as precursors and COFs as supporting platforms, we prepared NHC@AuNP@COF hybrid materials. The results indicated that synthesizing AuNPs directly within the COF scaffold led to the formation of smaller NPs compared to those formed after the COF assembly. These heterogeneous AuNPs demonstrated significant potential in rapid and efficient catalytic *p*-nitrophenol reduction at room temperature in aqueous media. Additionally, our results revealed that smaller AuNPs embedded within the COF exhibited superior catalytic performance compared to their larger counterparts.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgments

This work was supported by Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Canada Research Chairs program (CRC) and Canada Foundation for Innovation. We acknowledge all the characterization centers including NanoQAM, QCAM and LCM.

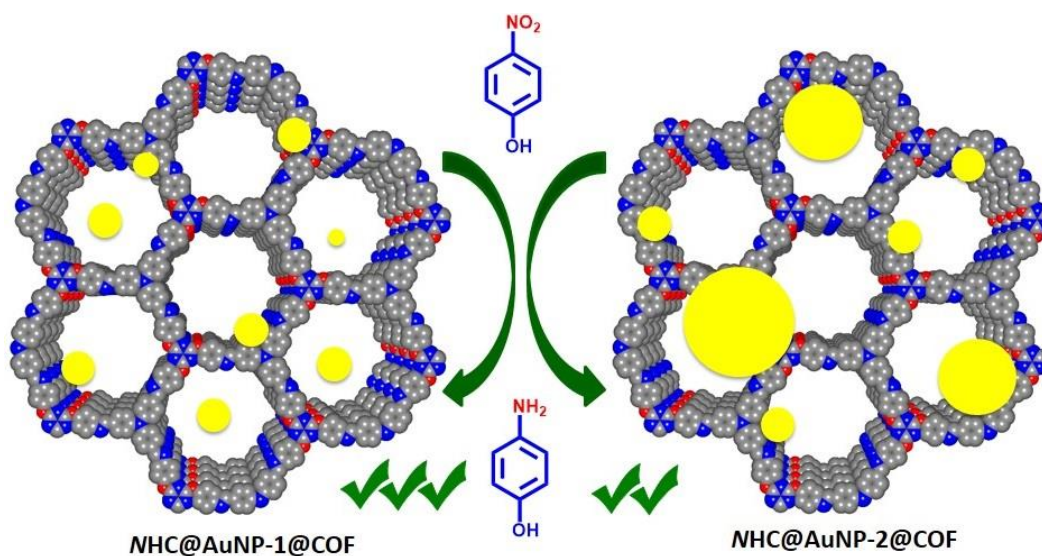
Graphical Abstract

Covalent Organic Framework-Templated *N*-Heterocyclic Carbene-Functionalized Gold Nanoparticles: Preparation and Catalytic Activity

Hichem Gamraoui, Amir Khojastehnezhad, Marilyne Bélanger-Bouliga, Ali Nazemi*, and Mohamed Siaj*
Department of Chemistry, University of Quebec at Montreal, Montreal, QC H3C3P8, Canada

Mohamed Siaj, Email: siaj.mohamed@uqam.ca

Ali Nazemi, Email: nazemi.ali@uqam.ca



Author information

Mohamed Siaj – Department of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada;

Orcid.org/0000-0003-0499-4260; Email: siaj.mohamed@uqam.ca

Hichem Gamraoui – Department of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada;

Amir Khojastehnezhad – Department of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada;

Marilyne Bélanger-Bouliga – Department of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada;

Ali Nazemi – Department of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada;

Author Contributions

Conceptualization, A.N., and M.S.; methodology, H.G., and M.B.; validation, H.G., A.K., A.N., and M.S.; formal analysis, H.G., and A.K.; resources, A.N., and M.S.; data curation, H.G., A.K., and A.N., writing the original draft, A.K.; writing and editing, M.B., A.N., and M.S.; supervision and funding acquisition A.N., and M.S.

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org>.

Complete experimental section including the ¹H NMR and FT-IR analyses to confirm the chemical structures of all prepared compounds; further SEM and TEM, analyses in addition to EDX and

TEM mapping of all prepared COFs to approve the morphology and size of the samples; pore size distributions of all prepared materials;

Acknowledgments

This work was supported by Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Canada Research Chairs program (CRC) and Canada Foundation for Innovation. We acknowledge all the characterization centers including NanoQAM, QCAM and LCM.

Funding Sources

This research was funded by NSERC, CRC and CFI Canada.

2.2 Informations complémentaires

Les informations complémentaires relatives aux procédures expérimentales et aux caractérisations sont disponibles dans l'annexe A et sur le site web.

2.3 Contributions des auteurs

Hichem GAMRAOUI :

Toutes les manipulations expérimentales ont été réalisées par l'auteure principale, y compris la synthèse du produit, les caractérisations, la recherche bibliographique et les traitements des résultats. De plus, elle a rédigé la première édition du manuscrit et a participé à la version finale.

Amir Khojastehnezhad :

Le co-Auteure a réalisé des analyses et a contribué à l'interprétation des résultats ainsi qu'à la rédaction du texte.

Marilyne Bélanger-Bouliga :

A contribué à la synthèse de certains éléments de départ et a contribué à l'analyse des résultats.

Ali Nazemi :

Il a supervisé les travaux, a contribué à l'interprétation des résultats, à l'écriture et à la révision finale du manuscrit.

Mohamed Siaj :

l'auteur correspondant, Il a supervisé les travaux, a apporté sa contribution au manuscrit et à la procédure de soumission.

CONCLUSION

En conclusion, cette étude propose une approche novatrice pour la synthèse de nanoparticules d'or (AuNPs) au sein d'un cadre organique covalent (COF) fonctionnalisé avec des carbènes N-hétérocycliques (NHC). Les résultats ont montré que la synthèse simultanée des AuNPs dans le COF conduit à des particules plus petites par rapport à celles formées après l'assemblage du COF. Les AuNPs immobilisées dans le COF ont démontré une efficacité catalytique remarquable pour la réduction du nitrophénol en aminophénol à température ambiante. De plus, les AuNPs de petite taille intégrées dans le COF ont présenté une meilleure activité catalytique que leurs homologues de plus grande taille. Cette approche ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de catalyseurs hétérogènes non seulement pour la réduction du nitrophénol, mais aussi pour d'autres réactions organiques complexes. Les futurs travaux pourraient explorer l'utilisation de ce type de catalyseur pour des transformations chimiques variées, tester l'efficacité avec d'autres métaux ou matériaux COF, et évaluer le potentiel d'applications dans des environnements plus diversifiés. En élargissant l'application de cette méthode à différents systèmes catalytiques et réactions, il sera possible de développer des catalyseurs encore plus efficaces, écologiques et adaptés à une gamme plus large de processus chimiques.

ANNEXE A

Informations Complémentaires

Size-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles within Covalent Organic Frameworks: Preparation and Catalytic Activity

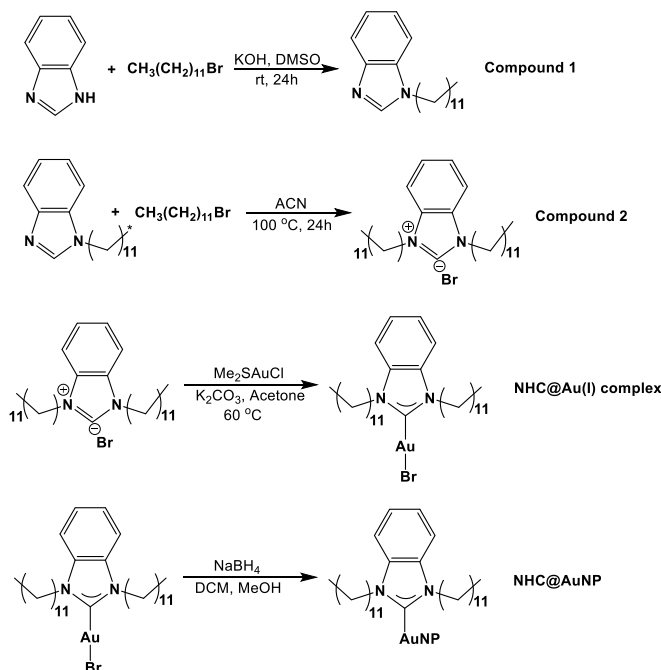
Hichem Gamraoui, Amir Khojastehnezhad, Marilyne Bélanger-Bouliga, Ali Nazemi*, and Mohamed Siaj*

Department of Chemistry, University of Quebec at Montreal, Montreal, QC H3C3P8, Canada

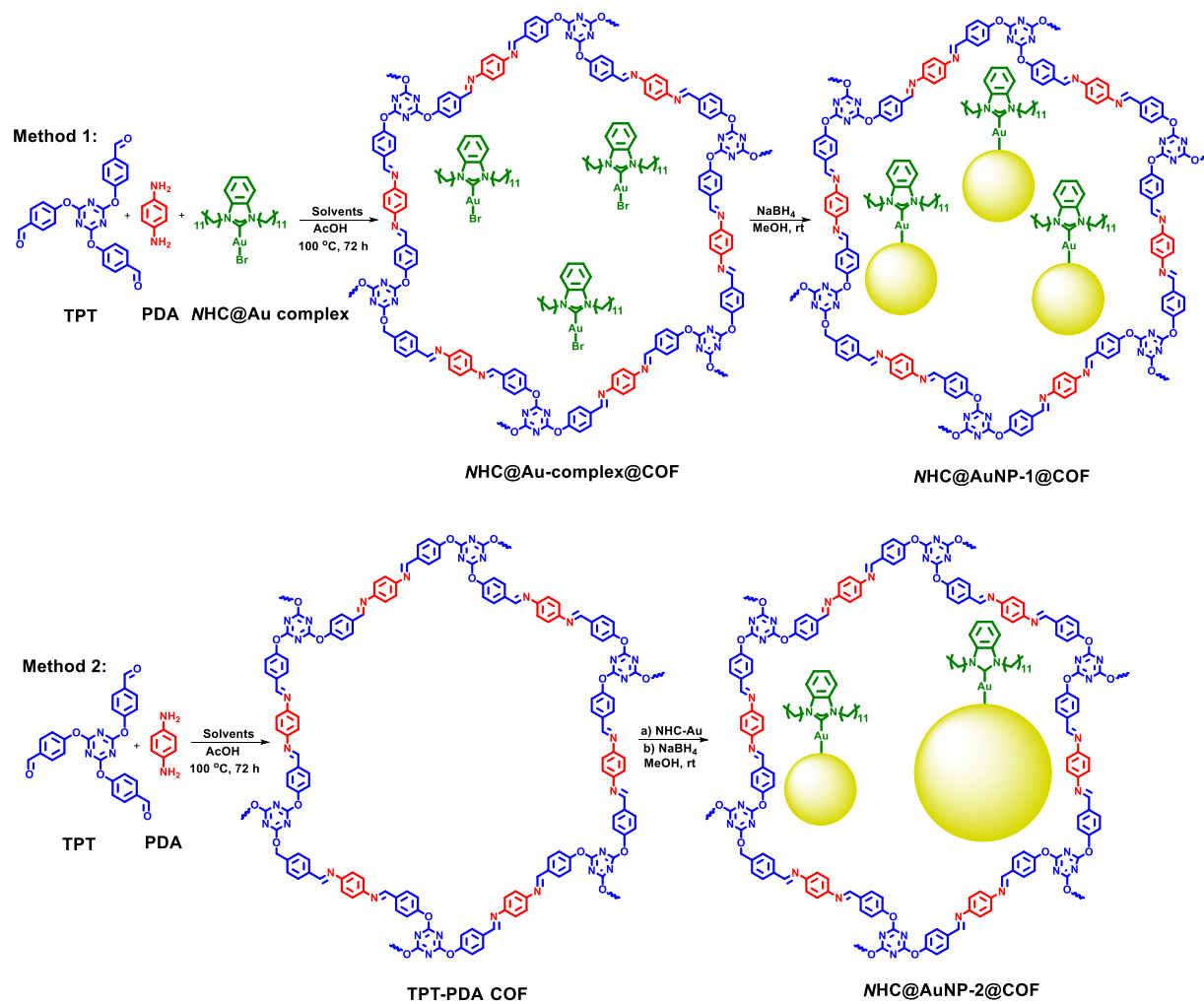
Table of Contents	Page number
Experimental section and schematic synthesis of compounds 1-3	S2
Schematic preparation of COF immobilized gold NPs with two methods	S3
Material and methods for preparation of different materials	S4-S7
^1H and ^{13}C NMR of compounds 1-3	S8-S10
TEM and SEM images and EDX spectrum of TPT-PDA COF	S11
UV-vis spectra of NHC-Au(0), NHC@Au(1)@COF and NHC@AuNPs@COF	S11 and S12
TEM images and particle size distributions of AuNPs and COF samples	S12 and S13
EDX patterns of all samples	S14
Specific BET surface area plots of all samples	S15
Pore size distributions of all samples	S16
FT-IR analysis of all samples	S17
XPS analysis of the samples	S18
Reaction mechanism and plots of rate constant	S19
Monitoring of optimum condition in nitrophenol reduction	S20
The catalyst's reusability test	S21
References	S22

Experimental Section

In this study, at first a new *N*-heterocyclic carbene Au(I) complex (*NHC*@Au(I) complex) is prepared in three steps as following: synthesis of *NHC* compound (**1**) is carried *via* the condensation reaction between benzimidazole and bromododecane in the presence of KOH, in DMSO at room temperature. Then, the compound (**1**) is reacted with another bromododecane to produce compound (**2**) and finally from the reaction of compound (**2**) with chlorodimethyl sulfide gold(I) in the presence of K₂CO₃ in acetone, the *NHC*@Au(I) complex is formed (**Scheme S1**). Then it was used for the synthesis of *NHC*@AuNPs immobilized into the COF via two different approaches (**Scheme S2**). In the first method (**Scheme S2, Method 1**), at the same time the *N*-heterocyclic carbene Au(I) complex was placed in the reaction vessel with the starting materials (2,4,6-tris-(4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine (TPT) and *p*-phenylenediamine (PDA) for the preparation of *NHC*@Au-complex@COF and after reduction the complex, the *NHC*@AuNP-1@COF was prepared. In the second method (**Scheme S2, Method 2**), at first, the COF was prepared and then, the *NHC*@Au complex was immobilized onto the COF to prepare the *NHC*@Au-complex@COF and next, after reduction, *NHC*@AuNP-2@COF. It should be note that, these two catalysts were prepared with different *NHC*@Au(I) complex loadings (low, medium and high complex loading) into the COF to compare the catalytic activates.



Scheme S1. Synthesis of compounds **1** and **2**, *NHC*@Au(I) complex (complex 3) and *NHC*@AuNPs.



Scheme S2. Preparation of COF immobilized gold NPs with two methods.

Materials

Solvents and general materials such as acetic acid (AcOH), ethanol (EtOH), *n*-butanol (*n*-BuOH), methanol (MeOH), mesitylene, dioxane, tetrahydrofuran (THF), *o*-dichlorobenzene (DCB), and acetone were purchased from local chemical distributors. TPT was synthesized by the method presented in our previous published paper (Khojastehnezhad, Moeinpour et al. 2023) and other materials have been listed as following: *p*-phenylenediamine (C₆H₄(NH₂)₂, 98% purity, Sigma-Aldrich), cyanuric chloride (C₃Cl₃N₃, 99% purity, Sigma-Aldrich), potassium hydroxide (KOH, 85% purity, Sigma-Aldrich), sodium hydroxide (NaOH, 85% purity, Sigma-Aldrich), benzimidazole (C₇H₆N₂, 97% purity, Sigma-Aldrich), 1-bromododecane (CH₃(CH₂)₁₁Br, 98% purity, Sigma-Aldrich), chloro(dimethylsulfide)gold(I) ((CH₃)₂SAuCl, 98% purity, Sigma-Aldrich), sodium borohydride (NaBH₄, 98% purity, Sigma-Aldrich) and 4-nitrophenol (O₂NC₆H₄OH, 99% purity, Sigma-Aldrich). No additional purifications were applied to any of the chemicals.

Material Characterization

¹H NMR (RMN 300MHz Bruker Ultrashield 300) and ¹³C NMR (RMN 75 MHz Bruker) measurements were performed using dimethyl sulfoxide (DMSO)-d₆ and chloroform (CDCl₃) as solvents at 300 MHz. Chemical shifts are expressed in δ units and are stated in ppm and coupling constants (*J*) are considered in hertz and Chemical analysis of functional groups of all samples were performed with FT-IR spectroscopy from company of Thermo Scientific with a Nicolet 6700 spectrometer. In order to evaluate the crystalline structures of the synthesized materials, X-ray diffraction (XRD) with Cu Kα radiation (Bruker D8 advance, Billerica, MA, USA) was employed. High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), regular TEM (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK) and scanning electron microscopy (SEM) were utilized to characterize the morphologies and sizes of prepared samples. Thermogravimetric analysis was provided with a TGA Q500 from TA Instruments Company, using argon as the gas and a heating rate of 10°C. Moreover, to find the surface area, pore size and pore volume of the prepared materials, the BET analysis were recorded by the use of a TMAX-BSD-PM2 from TMAXCN Company (China).

Methods

Synthesis of TPT-PDA COF

TPT (0.10 mmol, 44.0 mg), PDA (0.15 mmol, 16.2 mg), 1,2-dichlorobenzene (1.00 mL) and 1-butanol (0.75 mL) were charged to a 15 mL high-pressure glass tube and then, the mixture was sonicated for 10 minutes and stirred vigorously for another 10 minutes to get a homogeneous mixture. After, acetic acid (0.20 mL, 6 M) was dropwise added to the tube and it was purged with nitrogen gas. Next, the mixture was capped and heated at 100 °C in an oil bath for 72 h without stirring. The reaction mixture was allowed to cool down to room temperature and then the resultant isolated by filtration. The prepared COF was washed extensively with anhydrous acetone and a little bit anhydrous THF and dried in a vacuum oven for 12 h at 60 °C to obtain the TPT-PDA COF (yellow solid, yield 91 %). (Zhang, Zheng et al. 2019, Dutta and Patra 2021)

Synthesis of compounds 1 and 2

In a round-bottom flask, benzimidazole (1.02 g, 0.008 mol) was dissolved in DMSO (10 mL) and then KOH (1.45 g, 0.025 mol) was added to the solution and stirred for 2 h. Next, bromododecane (2.31 ml, 0.034 mol) was added by dropwise and the reaction mixture was stirred for 24 h at ambient temperature. The compound (**1**) was purified by extraction with diethyl ether and then column chromatography (100% hexane then EtOAc). The compound was obtained as a brown liquid (1.98 g, 86% yield) (**Scheme S1**). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.90 (s, 1H, N-CH=N), 7.83-7.80 (m, 1H, H-C=C-H), 7.42-7.38 (m, 1H, H-C=C-H), 7.32-7.26 (m, 2H, H-C=C-H), 4.18-4.10 (t, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-CH-CH-H), 1.90-1.85 (t, *J* = 3 Hz, 2H, H-CH-CH-H), 1.32-1.24 (d, *J* = 6 Hz, 18H, H-CH-CH-H), 0.89-0.85 (t, *J* = 6 Hz, 3H, H-CH₂-CH-H) (**Figure S1**). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 171.03, 143.77, 142.91, 133.78, 122.73, 121.95, 120.26, 109.67, 77.62, 77.20, 76.77, 60.32, 45.05, 31.89, 29.77, 29.57, 29.49, 29.40, 29.31, 29.07, 26.78, 22.67, 20.98, 14.16, 14.10 (**Figure S2**).

For the quarterisation reaction on pressure tube, the compound (**1**) (1.98 g, 0.007 mol) was dissolved in acetonitrile (20 mL), then bromododecane (16.61 mL, 0.069 mol) was added dropwise and the reaction mixture was heated at 90 °C for 24h. After completion the reaction, it was allowed to cool down to ambient temperature and after that the solvent was separated using a rotary evaporator. Finally, hexane was added to a reaction mixture and the excess of bromododecane was removed by centrifugation (repeat 3 times) and after removing of solvent by

evaporation, the compound (**2**) was obtained as a white powder (4.81 g, 84% yield) (**Scheme S1**). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 11.54 (s, 1H, N-CH=N), 7.69-7.66 (m, 4H, H-C=C-H), 4.65-4.60 (t, $J = 6$ Hz, 4H, H-C=C-H), 2.07-2.03 (t, $J = 9$ Hz, 4H, H-CH-CH-H), 1.25-1.23 (d, $J = 6$ Hz, 36H, H-CH-CH-H), 0.89-0.87 (t, $J = 6$ Hz, 6H, H-CH₂-CH-H) (**Figure S3**). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 142.44, 131.26, 127.19, 113.18, 77.63, 77.20, 76.78, 47.69, 31.84, 29.54, 29.51, 29.47, 29.35, 29.28, 29.02, 26.52, 22.63, 14.08 (**Figure S4**).

Synthesis of NHC@Au(I) complex

On pressure tube, the compound (**2**) (0.11 g, 0.242 mmol) was dissolved in acetone (10 mL), and then chlorodimethyl sulfide gold(I) (0.11 g, 0.361 mmol) was added, followed by K_2CO_3 (0.10 g, 0.725 mmol) and the reaction mixture was placed in a preheated oil bath at 60 °C and allowed to stir for 6 h. Thereafter, the solution was allowed to cool to ambient temperature and purified by column chromatography. Finally after removing of solvent by evaporation, the NHC@Au(I) complex was obtained by precipitation using diethyl ether (white solid, 0.11 g, 80% yield) (**Scheme S1**). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.49-7.40 (m, 4H, H-C=C-H), 4.49-4.44 (t, $J = 9$ Hz, 4H, H-C=C-H), 1.96-1.91 (t, $J = 6$ Hz, 4H, H-CH-CH-H), 1.35-1.18 (m, 36H, H-CH-CH-H), 0.90-0.85 (t, $J = 6$ Hz, 6H, H-CH₂-CH-H) (**Figure S5**). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 189.63, 180.99, 133.28, 133.00, 125.15, 124.44, 111.98, 111.57, 77.55, 77.34, 77.13, 76.71, 49.24, 48.80, 31.90, 30.58, 29.96, 29.65, 29.59, 29.53, 29.43, 29.32, 29.20, 27.20, 26.74, 22.68, 14.13 (**Figure S6**).

Synthesis of NHC@AuNP-1@COF

A high pressure tube was charged with TPT (88.0 mg, 0.2 mmol), and PDA (32.5 mg, 0.3 mmol) and then the mixture of solvents of 1,2-dichlorobenzene and 1-butanol (1:1, v/v, 2 mL) were added. The mixture was sonicated (20 minutes) and stirred (10 minutes) to prepare a homogenous mixture. After, the NHC@Au(I) complex (3, 5 and 10 mg, correspond to low, medium and high complex loading) was dissolved in mixed solvents of DCM and n-Butanol (1:1, 1.0 mL) and added to the tube and stirred for 5 min. Next, the acetic acid (0.2 mL, 6 M) was added and the tube was purged with nitrogen gas. The reaction mixture was heated at 100 °C for 3 days. The formed precipitates were collected by filtration and washed with acetone. After that, the product was dispersed in MeOH (5 ml), and then a solution of NaBH_4 (0.6 mmol in MeOH, 2 mL) was added to the previous mixture under stirring. The reduction reaction was continued overnight at room temperature and finally the solid NHC@AuNP-1@COF was separated by filtration and carefully rinsed with MeOH

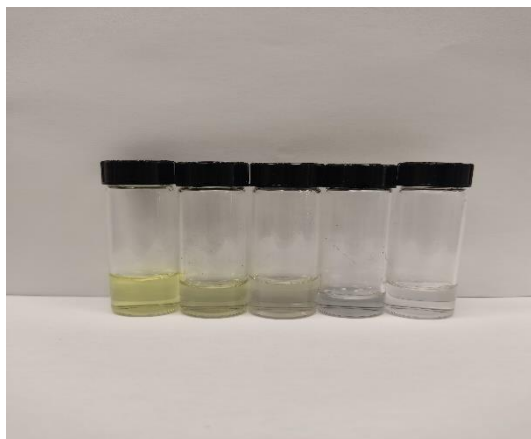
to remove remaining impurity and further dried in a vacuum oven at 60 °C to give the last product (**Scheme 2, method 1**).

Synthesis of *NHC@AuNP-2@COF*

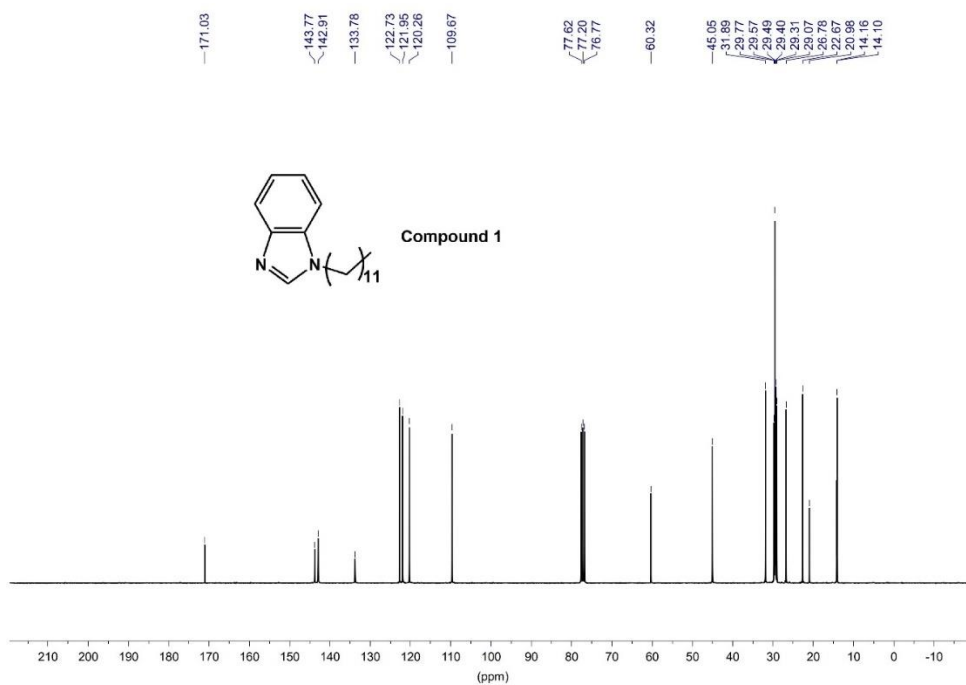
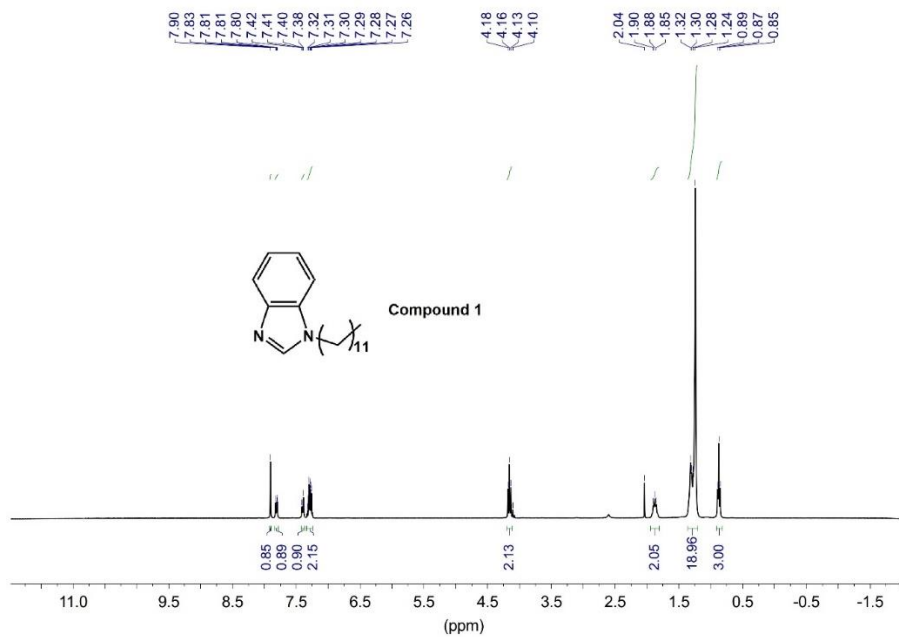
NHC@AuNP-2@COF was synthesized by the desorption of pre-synthesized TPT-PDA COF (100 mg) in MeOH (5.0 mL) under ambient conditions. Then *NHC@Au(I)* complex (3, 5 and 10 mg, correspond to low, medium and high complex loading) was dissolved in the mixed solvents of DCM and MeOH (1:1, v:v, 4 mL) and added dropwise to the previous mixture under stirring for 6 h and followed by adding a solution of NaBH₄ (0.6 mmol in MeOH, 2 mL) under stirring. The reaction was continued overnight, and the residue was recovered by filtration and carefully rinsed with MeOH (3 × 10 mL) to remove any remaining impurity. The prepared *NHC@AuNP-2@COF* was further dried in a vacuum oven at 60 °C for 12 h (**Scheme 2, method 2**).

General procedure for the reduction of nitrophenol to aminophenol

Sodium borohydride (150 mg, 4.0 mmol) was dissolved in distilled water (10 mL), and then a solution of 4-nitrophenol (0.18 mmol/L, 25 mg/L) in water (15 mL) and *NHC@AuNP@COF* (15 mg) was added during stirring. Upon addition of the catalyst, as depicted in a **Scheme S3**, the initially bright yellow solution gradually lost its color as the reaction proceeded. The progress of the reaction was monitored by UV-vis analysis. After completion the reaction, the *NHC@AuNP@COF* was removed by filtration and thoroughly washed with water and methanol and dried in a vacuum oven at 60 °C for 6 hours. The *NHC@AuNP@COF* was then reused for subsequent cycles under the same reaction conditions (**Scheme S3**).



Scheme S3. Synthesis of aminophenol in the presence of *NHC@AuNP@COF*.



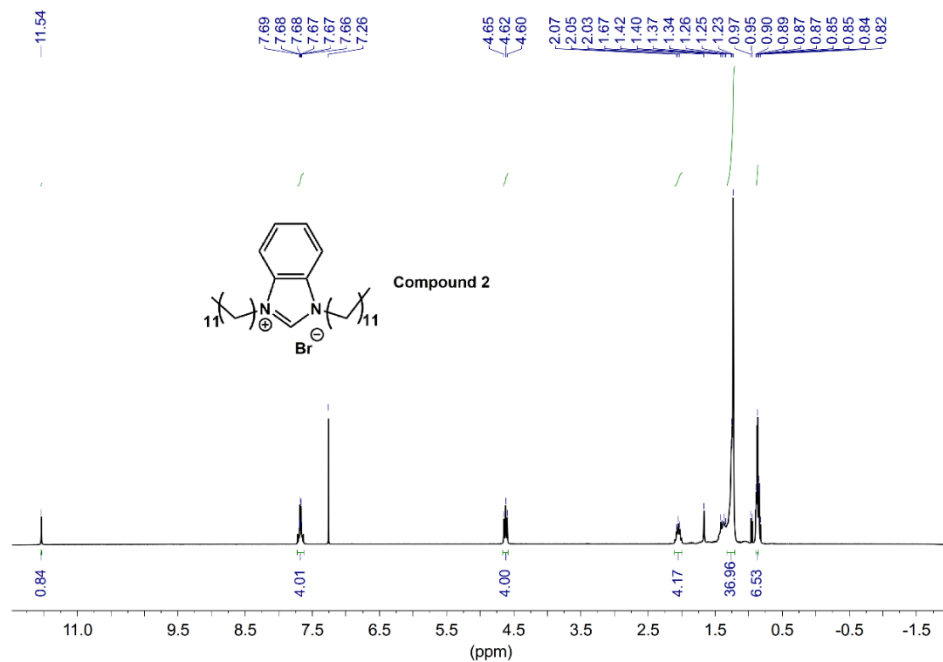


Figure S3. ^1H NMR of compound 2.

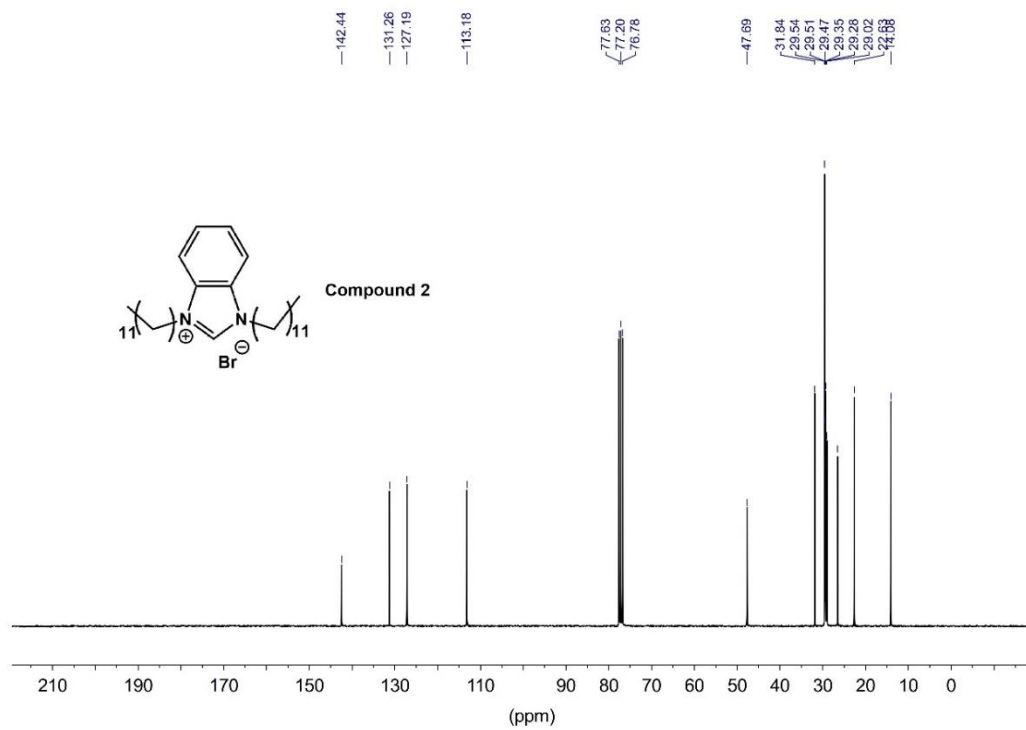


Figure S4. ^{13}C NMR of compound 2.

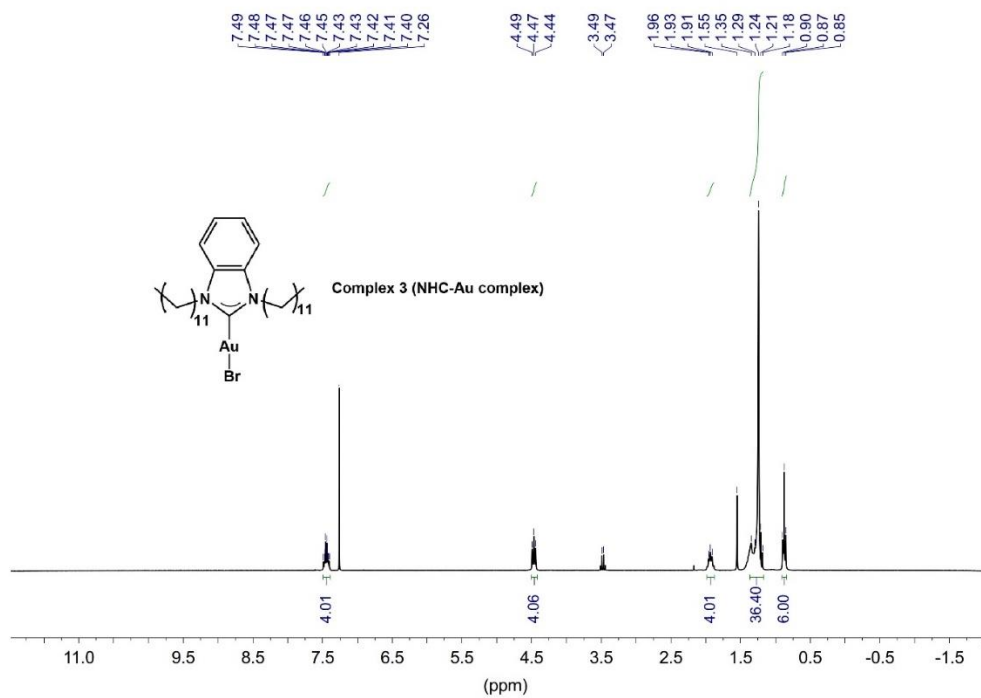


Figure S5. ^1H NMR of complex 3.

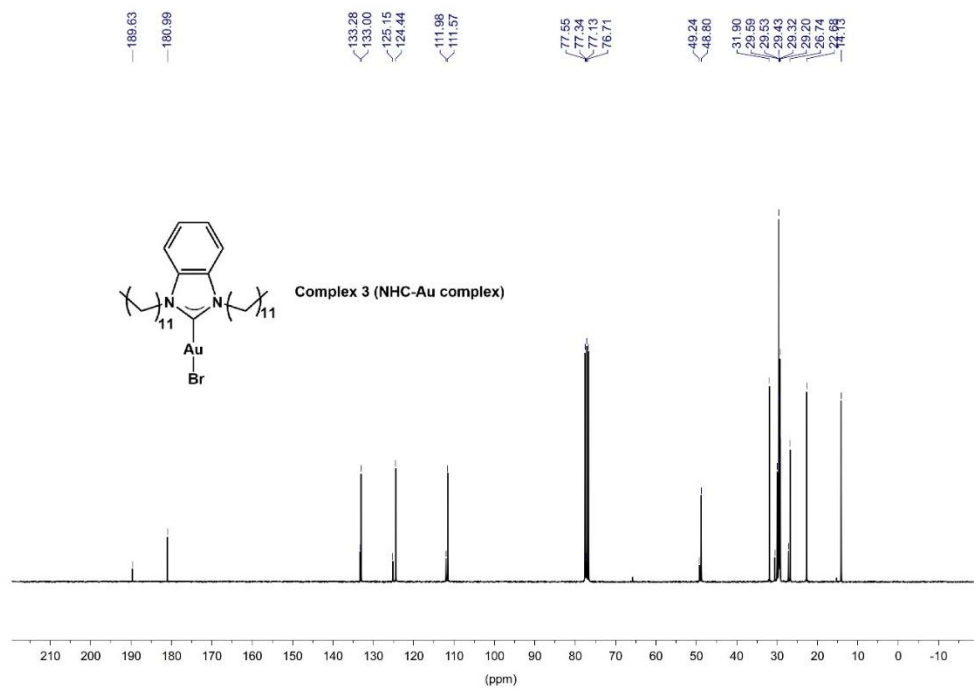


Figure S6. ^{13}C NMR of complex 3.

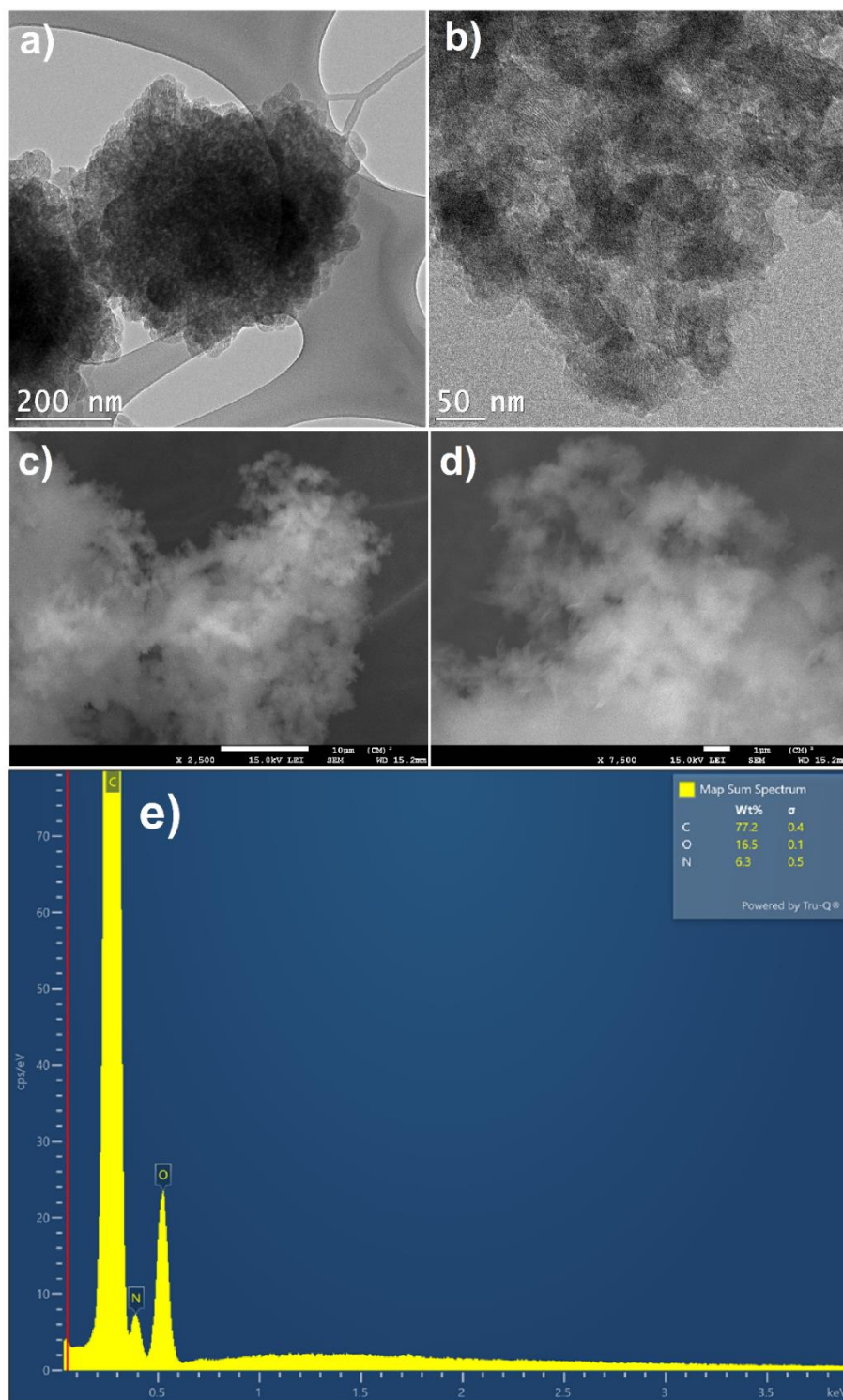


Figure S7. TEM (a and b), SEM (c and d) images and EDX spectrum of TPT-PDA COF.

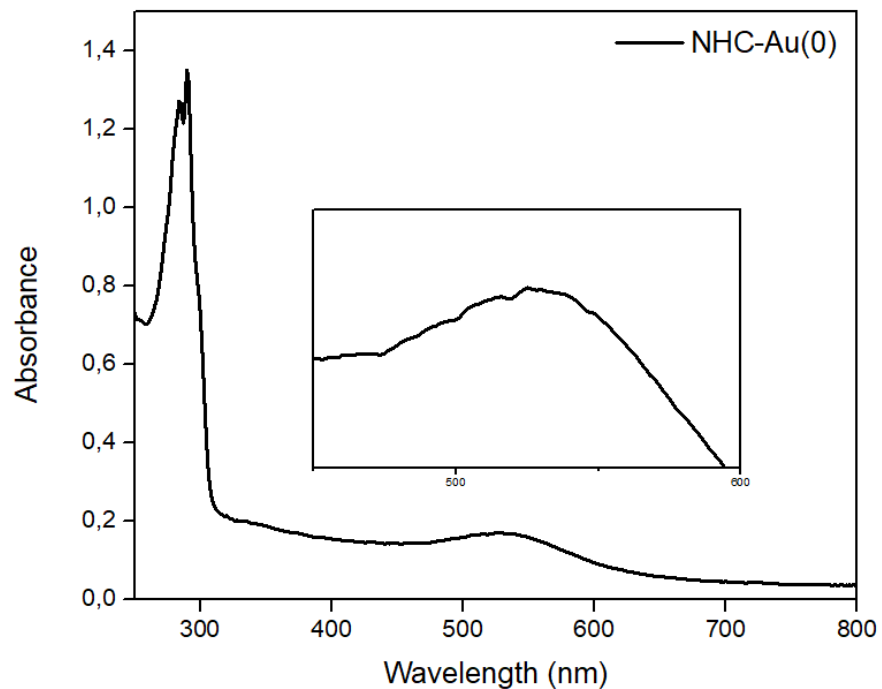


Figure S8. UV-vis spectra of NHC-Au(0) indicating the absorbance of AuNPs.

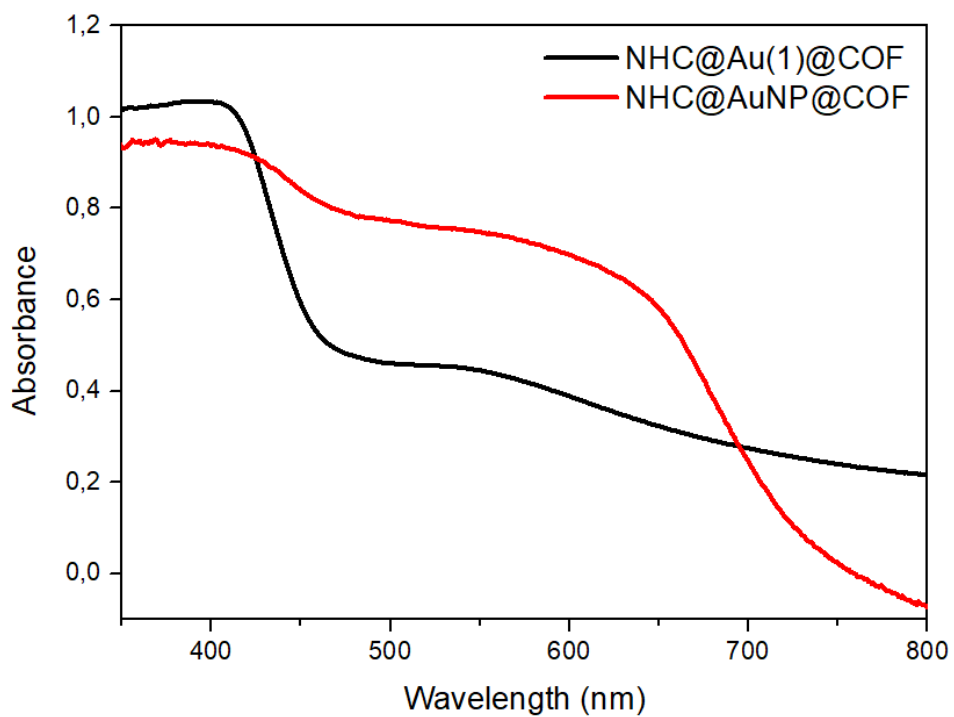


Figure S9. UV-vis spectra of NHC@Au(1)@COF and NHC@AuNPs@COF indicating the absorbance of AuNPs after the reduction.

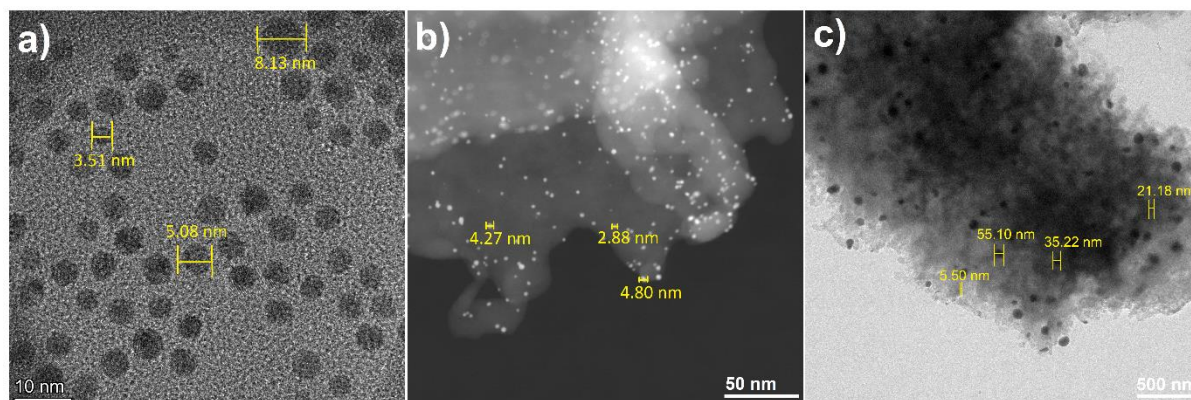


Figure S10. TEM images of AuNPs (a), NHC@AuNP-1@COF (b), and NHC@AuNP-2@COF with medium complex loading (c) and with scale bar to show the size of AuNPs.

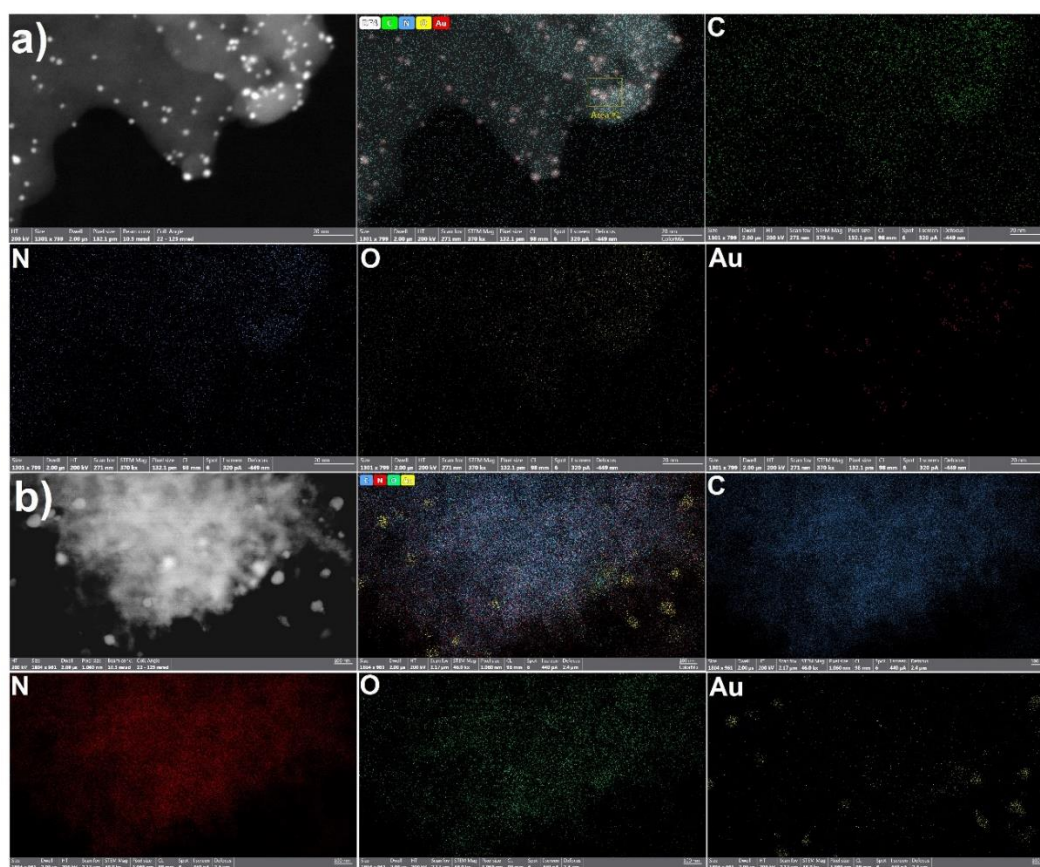


Figure S11. TEM mapping of NHC@AuNP-1@COF (a), and NHC@AuNP-2@COF with medium complex loading (b).

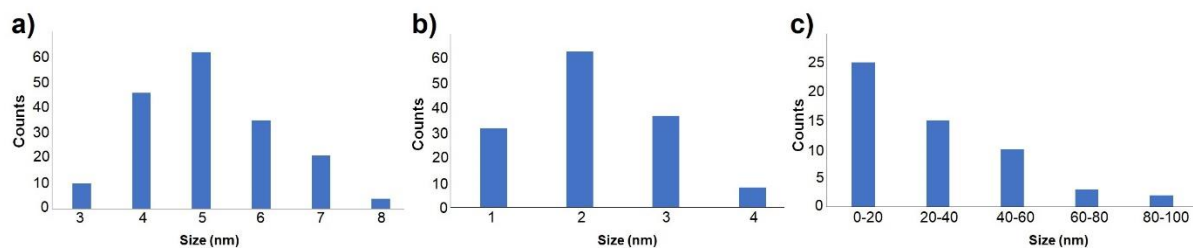


Figure S12. Particle size distributions of AuNPs prepared with NHC complex (a), NHC@AuNP-1@COF (b), and NHC@AuNP-2@COF with medium complex loading (c).

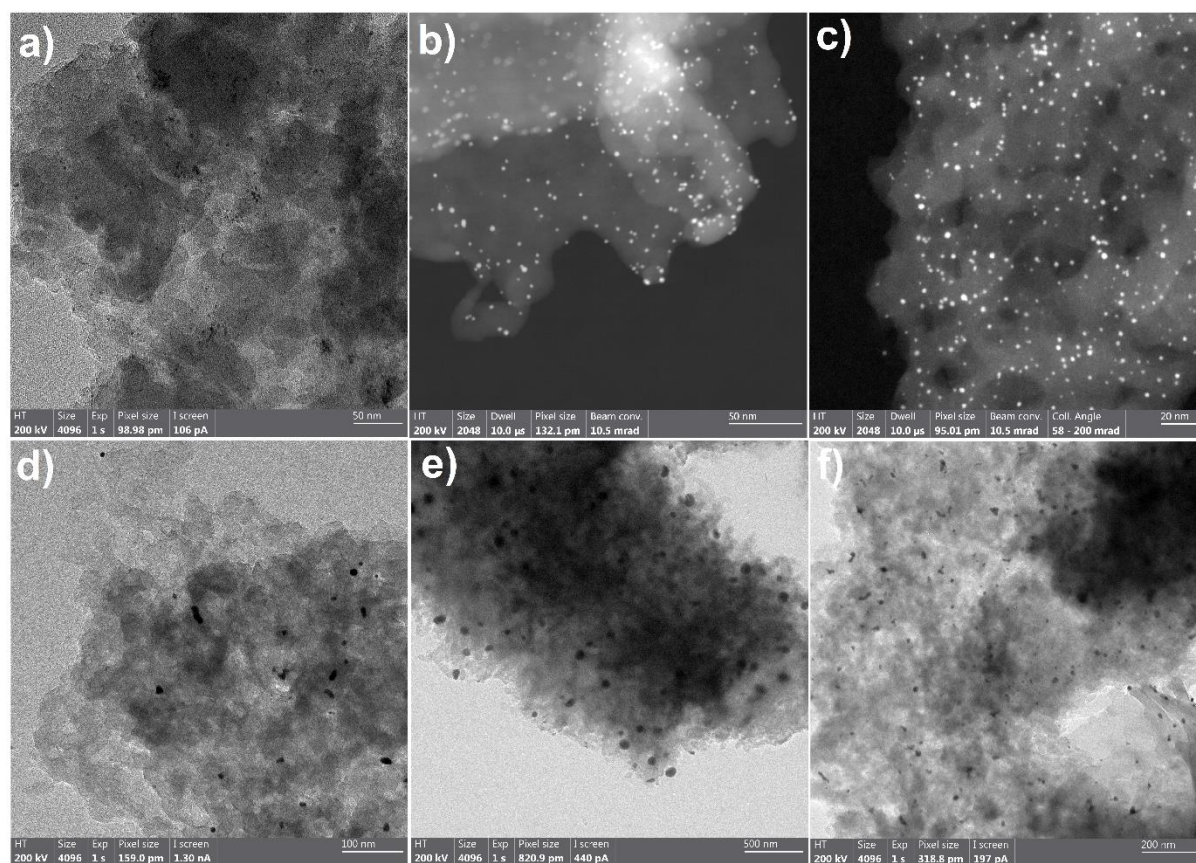
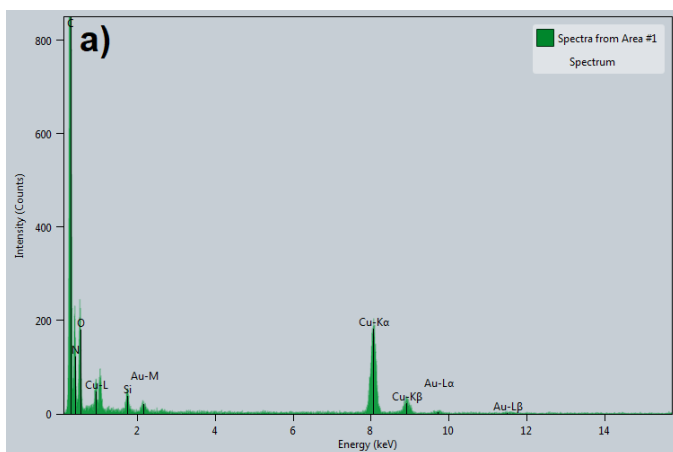
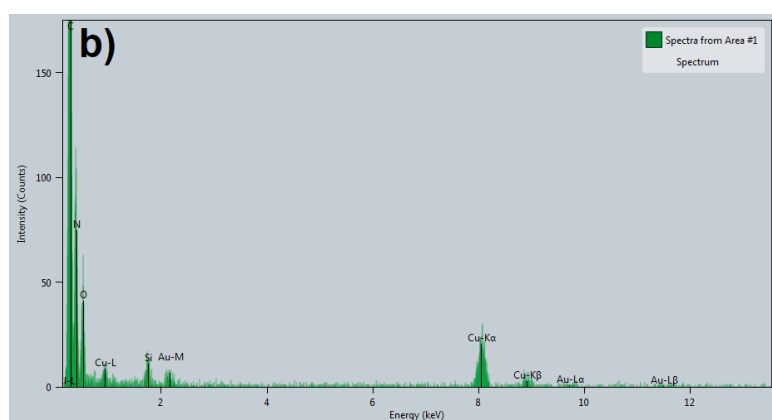


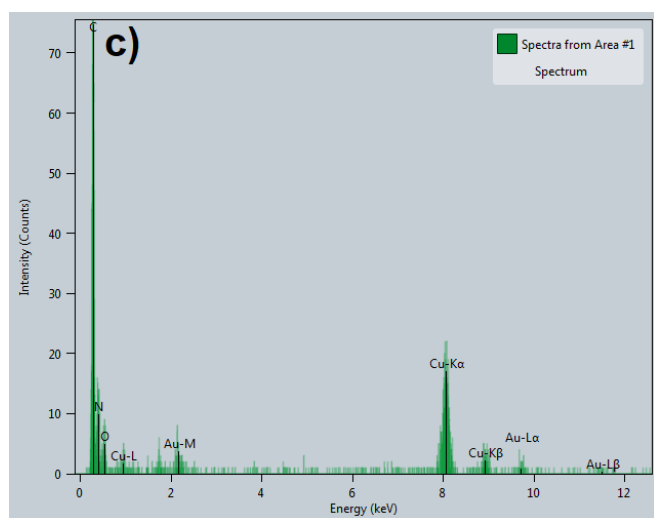
Figure S13. TEM images of NHC@AuNP-1@COF with low (a), medium (b) and high AuNPs loading (c) and TEM images of NHC@AuNP-2@COF with low (d), medium (e) and high AuNPs loading (f).



Element	Mass (%)
C	80.68
N	12.77
O	5.80
Au	0.75



Element	Mass (%)
C	85.34
N	6.23
O	7.33
Au	1.10



Element	Mass (%)
C	82.48
N	8.12
O	8.14
Au	1.26

Figure S14. EDX spectra of *NHC@AuNP-1@COF* with low (a), medium (b) and high AuNPs loading (c) with exact amount of different atoms in the samples.

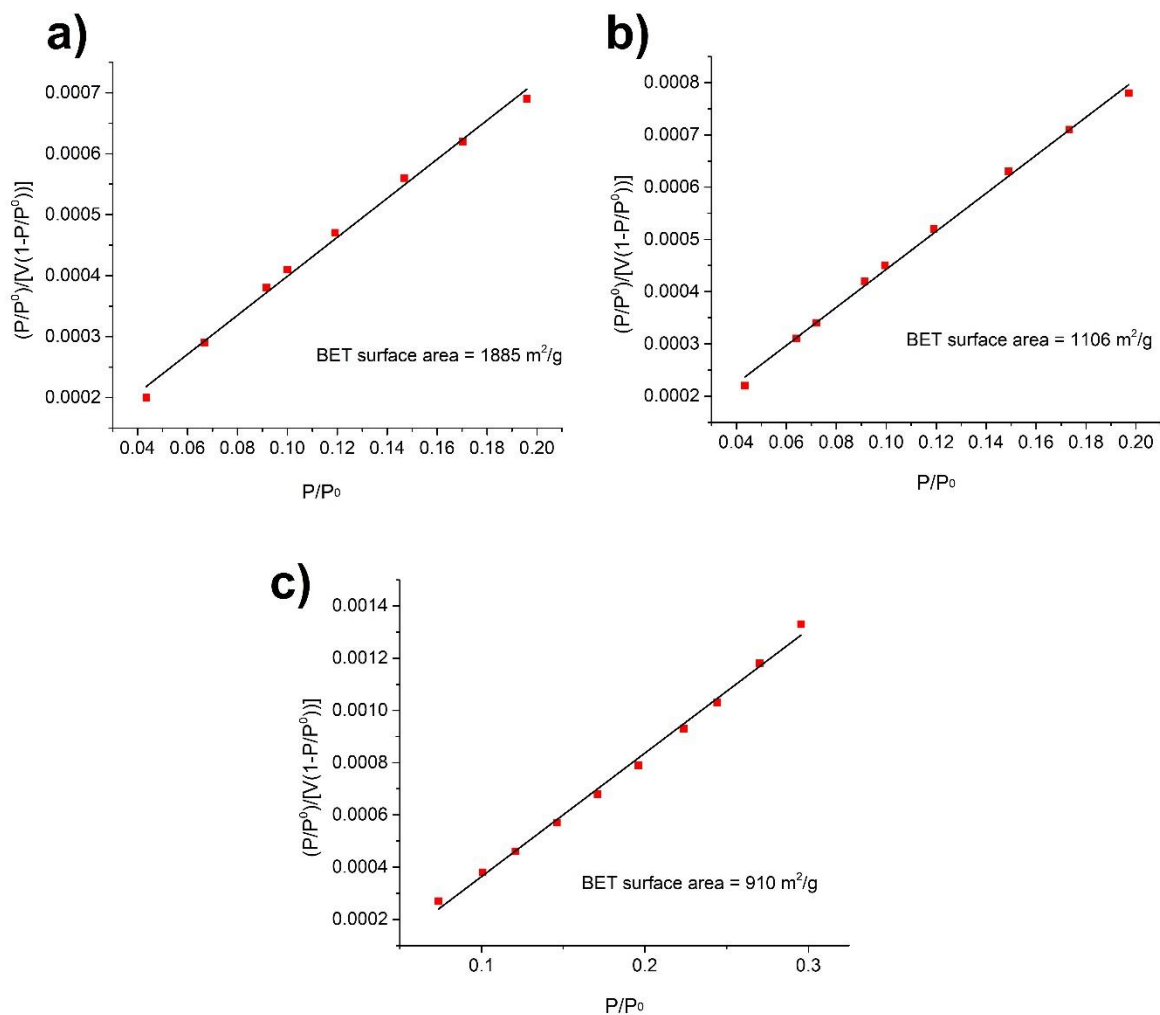


Figure S15. Specific BET surface area plots of TPT-PDA COF (a), MHC@AuNP-1@COF (b), and MHC@AuNP-2@COF with medium complex loading (c).

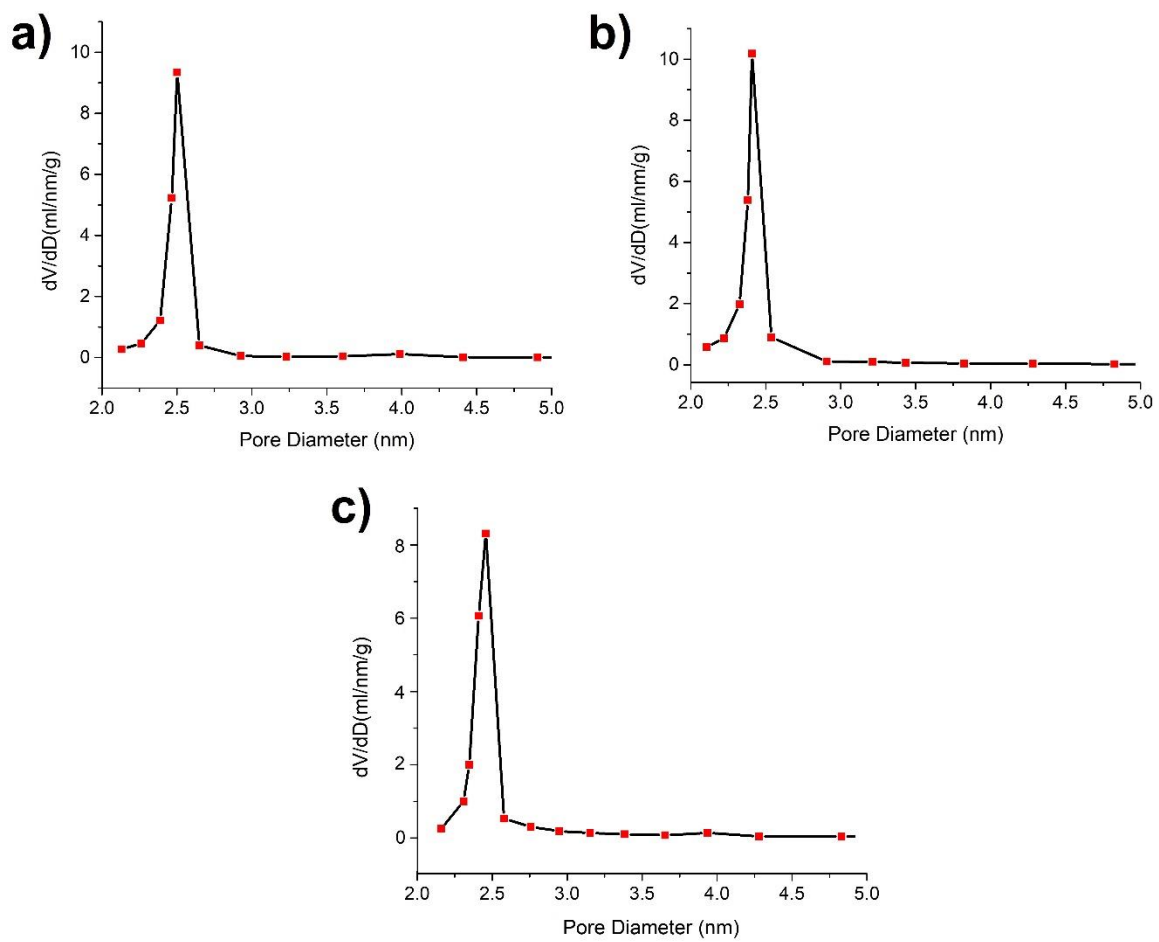


Figure S16. Pore size distribution plots of TPT-PDA COF (a), NHC@AuNP-1@COF (b), and NHC@AuNP-2@COF with medium complex loading (c).

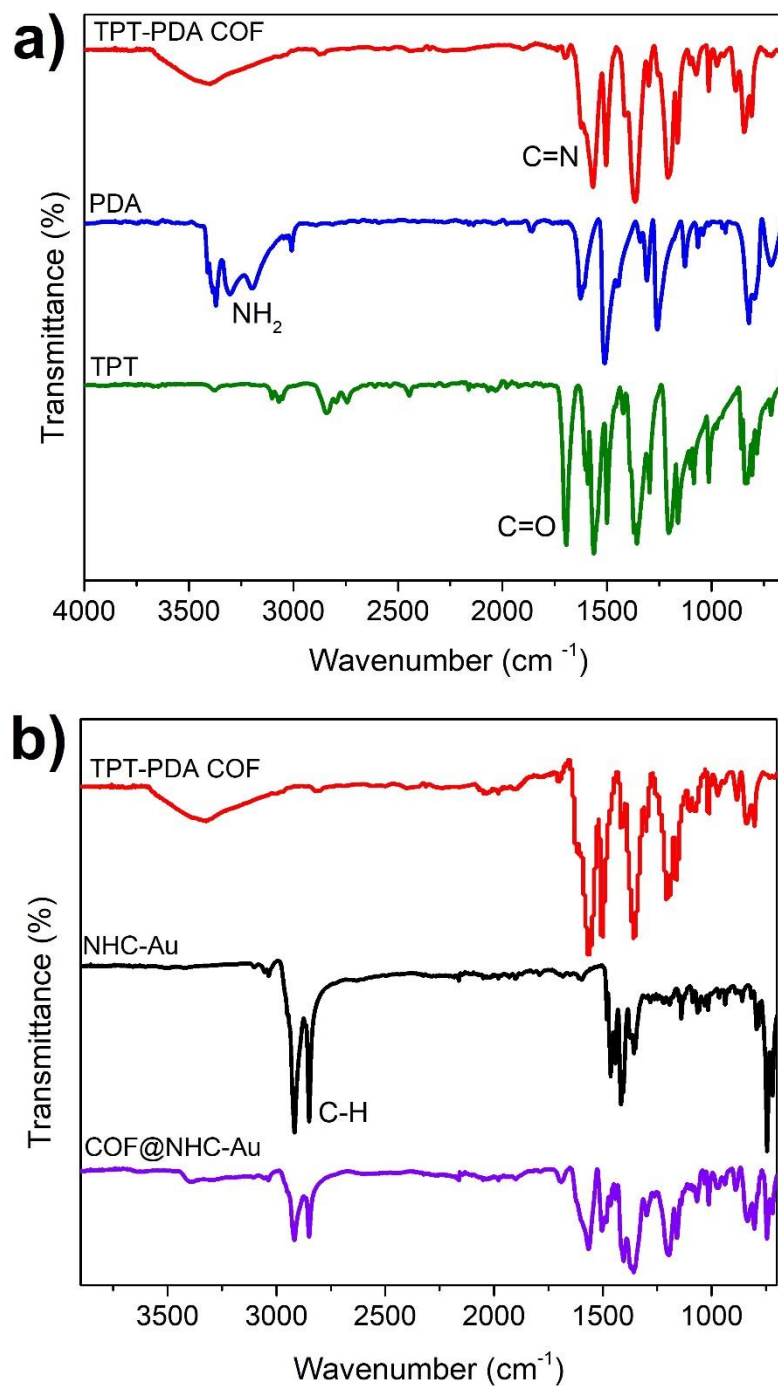


Figure S17. FT-IR spectrum of TPT (green spectrum in a), PDA (blue spectrum in a), and TPT-PDA COF (red spectrum in a) and TPT-PDA COF (red spectrum in b), NHC@Au(I) complex (black spectrum in b), and NHC@Au-complex@COF (violet spectrum in b).

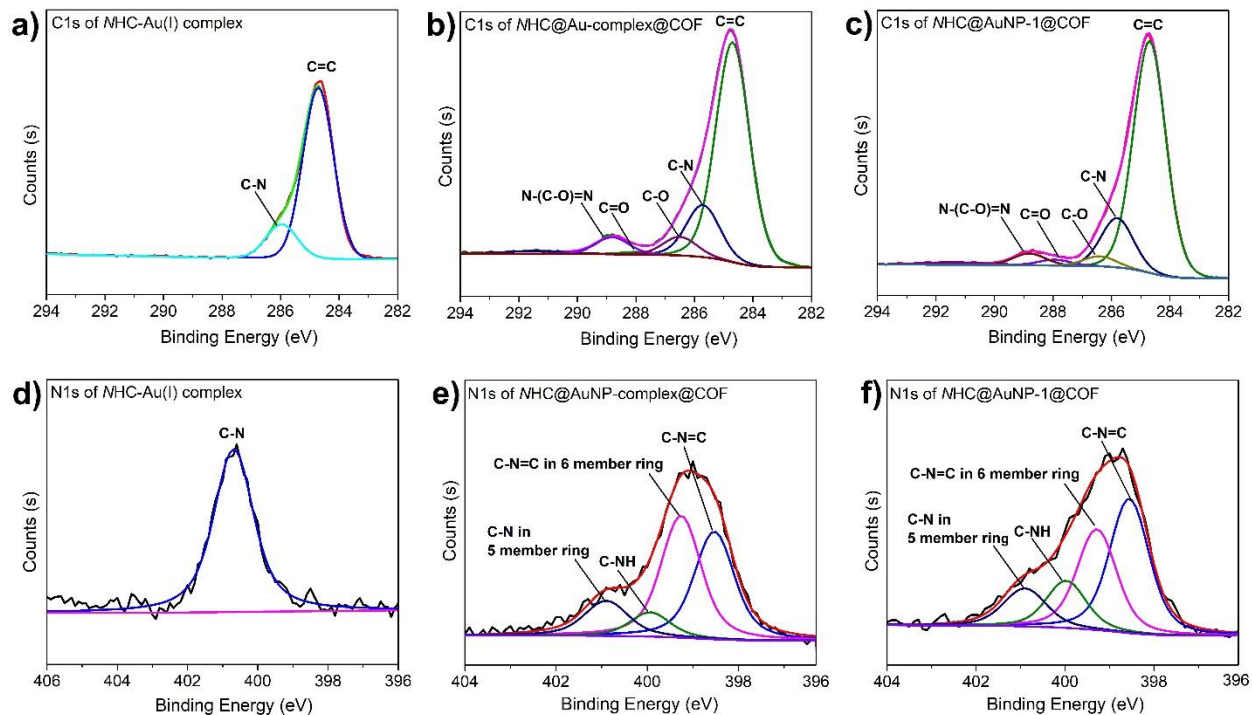


Figure S18. High-resolution XPS spectrum of C1s for MHC-Au(I) complex (a), MHC@Au-complex@COF (b) and MHC@AuNP-1@COF (c), and high-resolution XPS spectrum of N1s for MHC-Au(I) complex (d), MHC@Au-complex@COF (e) and MHC@AuNP-1@COF (f).

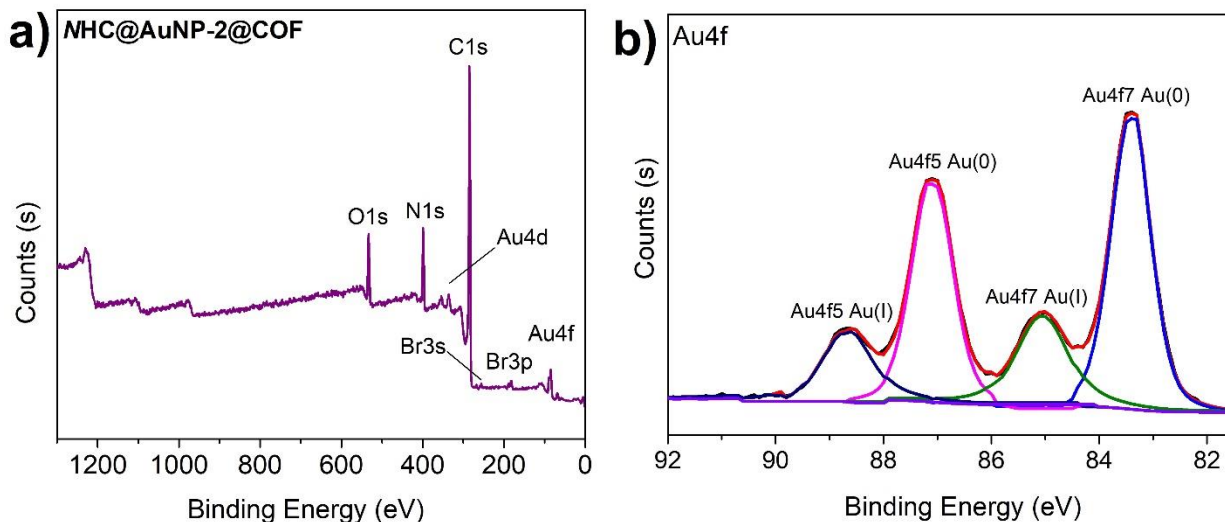


Figure S19. XPS survey of MHC@AuNP-2@COF (a) and high-resolution XPS spectrum of Au4f for MHC@AuNP-2@COF (b).

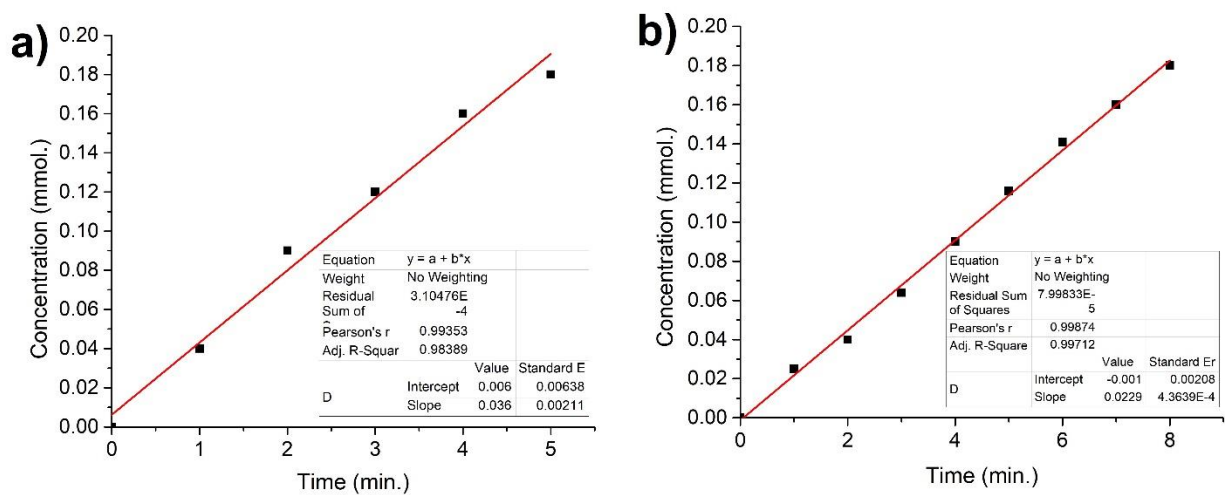


Figure S20. The plots of rate constant regarding to nitrophenol reduction in the presence of NHC@AuNP-1@COF (a) and NHC@AuNP-2@COF (b).

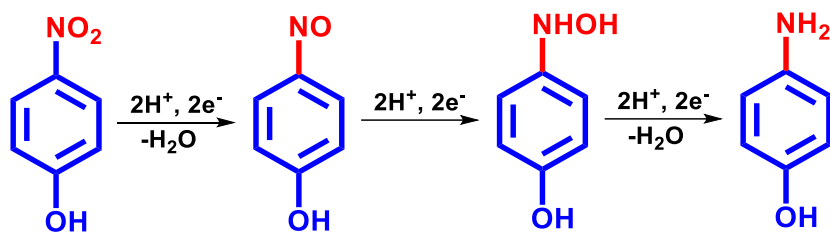


Figure S21. Schematic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol.

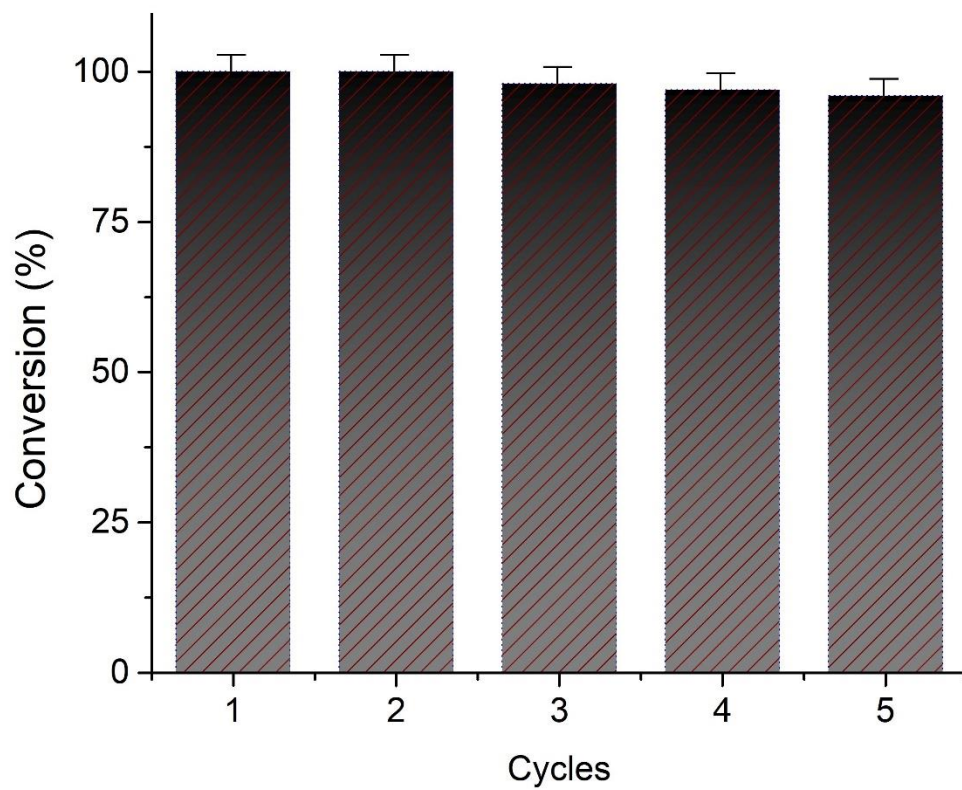


Figure S22. The catalyst's reusability assessed for a model reaction.

BIBLIOGRAPHIE

Aditya, T., A. Pal and T. J. C. C. Pal (2015). "Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts." Chem. Commun. **51**(46): 9410-9431.

Afshari, M., et al. (2022). "Imine-linked covalent organic framework with a naphthalene moiety as a sensitive phosphate ion sensing." ACS Appl. Mater. Interfaces **14**(19): 22398-22406.

Ahmed, A., et al. (2019). "Covalently linked porphyrin-graphene oxide nanocomposite: Synthesis, characterization and catalytic activity." J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **30**: 19738-19751.

Aldeco-Perez, E., et al. (2009). "Isolation of a C5-deprotonated imidazolium, a crystalline "abnormal" N-heterocyclic carbene." science **326**(5952): 556-559.

Ali, A., et al. (2023). "Covalent organic framework-based lamellar membranes for water desalination applications." RSC Sustainability **1**(7): 1634-1654.

Amendola, V., et al. (2017). "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review." Journal of Physics: Condensed Matter **29**(20): 203002.

Arduengo III, A. J., R. L. Harlow and M. Kline (1991). "A stable crystalline carbene." Journal of the American Chemical Society **113**(1): 361-363.

Asensio, J. M., et al. (2017). "Synthesis of Water - Soluble Palladium Nanoparticles Stabilized by Sulfonated N - Heterocyclic Carbenes." Chemistry–A European Journal **23**(54): 13435-13444.

Banerjee, D., et al. (2016). "Metal–organic framework with optimally selective xenon adsorption and separation." Nature Communications **7**(1): 1-7.

Baquero, E. A., et al. (2014). "Highly stable water - soluble platinum nanoparticles stabilized by hydrophilic n - heterocyclic carbenes." Angewandte Chemie **126**(48): 13436-13440.

Barber, D. J. and I. C. Freestone (1990). "An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy." Archaeometry **32**(1): 33-45.

Bazmi, M., et al. (2024). "Waste CO₂ capture and utilization for methanol production via a novel membrane contactor reactor process: techno-economic analysis (TEA), and comparison with other existing and emerging technologies." Chem. Eng. Process.: 109825.

Bélanger-Bouliga, M., et al. (2023). "Synthesis and characterization of tetraphenylethylene-functionalized N-heterocyclic carbene-stabilized gold nanoparticles with aggregation-induced emission." Can. J. Chem.

Bélanger-Bouliga, M., et al. (2023). "Synthesis and characterization of tetraphenylethylene-functionalized N-heterocyclic carbene-stabilized gold nanoparticles with aggregation-induced emission." Can. J. Chem. **101**(7): 477-486.

Bélanger-Bouliga, M., et al. (2021). "Perylene diimide-tagged N-heterocyclic carbene-stabilized gold nanoparticles: How much ligand desorbs from surface in presence of thiols?" Dalton Trans. **50**(16): 5598-5606.

Bellotti, P., et al. (2021). "Recent advances in the chemistry and applications of N-heterocyclic carbenes." Nature Reviews Chemistry **5**(10): 711-725.

Bera, S., F. Banerjee and S. K. J. A. A. N. M. Samanta (2023). "Bowl-Shaped Phosphate-Based Polymer Nanocontainers Loaded with Pd Nanoparticles for Catalytic C–C Coupling Reactions." ACS Appl. Nano Mater.

Beuerle, F. and B. Gole (2018). "Covalent organic frameworks and cage compounds: design and applications of polymeric and discrete organic scaffolds." Angewandte Chemie International Edition **57**(18): 4850-4878.

Bhunja, S., K. A. Deo and A. K. Gaharwar (2020). "2D covalent organic frameworks for biomedical applications." Advanced Functional Materials **30**(27): 2002046.

Bisbey, R. P. and W. R. Dichtel (2017). "Covalent organic frameworks as a platform for multidimensional polymerization." ACS central science **3**(6): 533-543.

Biswal, B. P., et al. (2013). "Mechanochemical synthesis of chemically stable isorecticular covalent organic frameworks." Journal of the American Chemical Society **135**(14): 5328-5331.

Blosi, M., et al. (2022). "Chlorella vulgaris meets TiO₂ NPs: effective sorbent/photocatalytic hybrid materials for water treatment application." Journal of environmental management **304**: 114187.

Bougrini, M. (2016). Étude de systèmes multicateurs utilisant des capteurs chimiques, électrochimiques et des biocapteurs pour des applications en agroalimentaire, Lyon.

Brar, S. K., et al. (2010). "Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge—Evidence and impacts." Waste management **30**(3): 504-520.

Briñas, R. P., et al. (2008). "Gold nanoparticle size controlled by polymeric Au (I) thiolate precursor size." J. Am. Chem. Soc. **130**(3): 975-982.

Brito, A. M., et al. (2019). "Proteins and Peptides at the Interfaces of Nanostructures." **91**(04): e20181236.

Cabuzu, D., et al. (2015). "Biomedical applications of gold nanoparticles." Current topics in medicinal chemistry **15**(16): 1605-1613.

Campbell, N. L., et al. (2009). "Rapid microwave synthesis and purification of porous covalent organic frameworks." Chemistry of materials **21**(2): 204-206.

Cao, S., et al. (2019). "Design and synthesis of covalent organic frameworks towards energy and environment fields." Chemical Engineering Journal **355**: 602-623.

Cao, Y. C., R. Jin and C. A. Mirkin (2002). "Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection." science **297**(5586): 1536-1540.

Caragheorghopol, A. and V. Chechik (2008). "Mechanistic aspects of ligand exchange in Au nanoparticles." Physical Chemistry Chemical Physics **10**(33): 5029-5041.

Cavallo, L., et al. (2005). "Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals." Journal of organometallic chemistry **690**(24-25): 5407-5413.

Chatterjee, S. and S. K. J. A. o. Bhattacharya (2018). "Size-Dependent Catalytic Activity and Fate of Palladium Nanoparticles in Suzuki–Miyaura Coupling Reactions." ACS Omega **3**(10): 12905-12913.

Chen, et al. (2006). "On the origin of the unique properties of supported Au nanoparticles." Journal of the American Chemical Society **128**(19): 6341-6346.

Chen, H., et al. (2004). "Rapidly selective growth of nanoparticles by electron-beam and optical lithographies with chemically amplified resists." Electrochemical and solid-state letters **8**(2): G54.

Chen, Y., L. Feng and S. M. J. R. a. Sadeghzadeh (2020). "Reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline using immobilized CoMn 2 O 4 NPs on lignin supported on FPS." RSC Adv. **10**(33): 19553-19561.

Chun, J., et al. (2014). "Metal–organic framework@ microporous organic network: hydrophobic adsorbents with a crystalline inner porosity." J. Am. Chem. Soc. **136**(19): 6786-6789.

Chun, J., et al. (2012). "Tubular-shape evolution of microporous organic networks." Chem. Mater. **24**(17): 3458-3463.

Collection, M. S. C. (1917). Journal of the American Chemical Society, American Chemical Society.

Corbierre, M. K., et al. (2001). "Polymer-stabilized gold nanoparticles and their incorporation into polymer matrices." Journal of the American Chemical Society **123**(42): 10411-10412.

Cote, A. P., et al. (2005). "Porous, crystalline, covalent organic frameworks." science **310**(5751): 1166-1170.

Crudden, C. M. and D. P. Allen (2004). "Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes." Coordination Chemistry Reviews **248**(21-24): 2247-2273.

Crudden, C. M., et al. (2014). "Ultra stable self-assembled monolayers of N-heterocyclic carbenes on gold." Nature chemistry **6**(5): 409-414.

Crudden, C. M., et al. (2016). "Simple direct formation of self-assembled N-heterocyclic carbene monolayers on gold and their application in biosensing." Nature Communications **7**(1): 12654.

Crudden, C. M., et al. (2016). "Simple direct formation of self-assembled N-heterocyclic carbene monolayers on gold and their application in biosensing." Nat. Commun. **7**(1): 12654.

Cueto-Díaz, E. J., et al. (2022). "CO₂ adsorption capacities of amine-functionalized microporous silica nanoparticles." Reactive and Functional Polymers **170**: 105100.

Daliran, S., et al. (2022). "Metal–organic framework (MOF)-, covalent-organic framework (COF)-, and porous-organic polymers (POP)-catalyzed selective C–H bond activation and functionalization reactions." Chem. Soc. Rev.

Damasceno, J. P. V., et al. (2016). "Preparation of supported AuPd nanoalloys mediated by ionic liquid-like functionalized SBA-15: structural correlations concerning its catalytic activity." New J. Chem. **40**(8): 6636-6642.

Daniel, M.-C. and D. Astruc (2004). "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology." Chemical reviews **104**(1): 293-346.

Das, M., et al. (2011). "Review on gold nanoparticles and their applications." Toxicology and Environmental Health Sciences **3**: 193-205.

Das, R., et al. (2019). "Silver decorated magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@ PPy-MAA/Ag) as highly active catalyst towards reduction of 4-nitrophenol and toxic organic dyes." Appl. Catal. B **244**: 546-558.

De Risi, C., et al. (2023). "Oxidative N - Heterocyclic Carbene Catalysis." Chemistry–A European Journal **29**(4): e202202467.

Dhand, C., et al. (2015). "Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview." Rsc Advances **5**(127): 105003-105037.

Ding, S.-Y., et al. (2011). "Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki–Miyaura coupling reaction." Journal of the American Chemical Society **133**(49): 19816-19822.

Ding, S.-Y. and W. Wang (2013). "Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications." Chemical Society Reviews **42**(2): 548-568.

Dinkel, R., B. r. Braunschweig and W. Peukert (2016). "Fast and slow ligand exchange at the surface of colloidal gold nanoparticles." The Journal of Physical Chemistry C **120**(3): 1673-1682.

Dong, X., et al. (2009). "Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction." The Journal of Physical Chemistry C **113**(16): 6573-6576.

Dorta, R., et al. (2005). "Steric and electronic properties of N-heterocyclic carbenes (NHC): a detailed study on their interaction with Ni (CO) 4." Journal of the American Chemical Society **127**(8): 2485-2495.

Drbohlavova, J., et al. (2009). "Preparation and properties of various magnetic nanoparticles." Sensors **9**(4): 2352-2362.

Duan, H., et al. (2012). "Nanoplasmonics: classical down to the nanometer scale." Nano letters **12**(3): 1683-1689.

Dutta, T. K. and A. J. C. A. A. J. Patra (2021). "Post - synthetic Modification of Covalent Organic Frameworks through in situ Polymerization of Aniline for Enhanced Capacitive Energy Storage." Chem. Asain J. **16**(2): 158-164.

Eisen, C., J. M. Chin and M. R. Reithofer (2021). "Catalytically Active Gold Nanomaterials Stabilized by N - heterocyclic Carbenes." Chemistry – An Asian Journal **16**(20): 3026-3037.

Engel, S., E.-C. Fritz and B. J. J. C. S. R. Ravoo (2017). "New trends in the functionalization of metallic gold: from organosulfur ligands to N-heterocyclic carbenes." Chem. Soc. Rev. **46**(8): 2057-2075.

Eshghi, H., et al. (2015). "Nanomagnetic organic–inorganic hybrid (Fe@ Si-Gu-Prs): a novel magnetically green catalyst for the synthesis of tetrahydropyridine derivatives at room temperature under solvent-free conditions." Tetrahedron **71**(3): 436-444.

Eustis, S. and M. A. El-Sayed (2006). "www. rsc. org/chemsocrev." Chem. Soc. Rev **35**: 203-208.

Fang, Q., et al. (2014). "Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks." Nature Communications **5**(1): 4503.

Feng, X., X. Ding and D. Jiang (2012). "Covalent organic frameworks." Chemical Society Reviews **41**(18): 6010-6022.

Feng, Y., et al. (2010). "Probing the kinetics of ligand exchange on colloidal gold nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering." Dalton Transactions **39**(2): 349-351.

Feroci, M., et al. (2016). "N - Heterocyclic Carbenes and Parent Cations: Acidity, Nucleophilicity, Stability, and Hydrogen Bonding—Electrochemical Study and Ab Initio Calculations." ChemElectroChem **3**(7): 1133-1141.

Freestone, I., et al. (2007). "The Lycurgus cup—a roman nanotechnology." Gold bulletin **40**: 270-277.

Furukawa, H. and O. M. Yaghi (2009). "Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications." Journal of the American Chemical Society **131**(25): 8875-8883.

Gao, D., et al. (2016). "Morphology-selective synthesis of active and durable gold catalysts with high catalytic performance in the reduction of 4-nitrophenol." Nano Res. **9**: 3099-3115.

Ghadamyari, Z., et al. (2019). "Zirconium (IV) porphyrin graphene oxide: a new and efficient catalyst for the synthesis of 3, 4 - dihydropyrimidin - 2 (1H) - ones." Appl. Organomet. Chem. **33**(9): e5091.

Giljohann, D. A., et al. (2020). "Gold nanoparticles for biology and medicine." Spherical Nucleic Acids: 55-90.

Goryaeva, A. M., et al. (2019). "Influence of an amorphous surface layer on the mechanical properties of metallic nanoparticles under compression." Physical review materials **3**(3): 033606.

Gou, X. X., et al. (2020). "Ultrastable and Highly Catalytically Active N - Heterocyclic - Carbene - Stabilized Gold Nanoparticles in Confined Spaces." Angewandte Chemie International Edition **59**(38): 16683-16689.

Grisel, R., et al. (2002). "Catalysis by gold nanoparticles." Gold bulletin **35**: 39-45.

Grönbeck, H., A. Curioni and W. Andreoni (2000). "Thiols and disulfides on the Au (111) surface: the headgroup- gold interaction." Journal of the American Chemical Society **122**(16): 3839-3842.

Grubbs, R. B. (2007). "Roles of polymer ligands in nanoparticle stabilization." Polymer Reviews **47**(2): 197-215.

Gui, B., et al. (2020). "Three-dimensional covalent organic frameworks: from topology design to applications." Accounts of chemical research **53**(10): 2225-2234.

Guo, D., G. Xie and J. Luo (2013). "Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications." Journal of physics D: applied physics **47**(1): 013001.

Haider, P., et al. (2009). "Selective blocking of active sites on supported gold catalysts by adsorbed thiols and its effect on the catalytic behavior: A combined experimental and theoretical study." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **305**(1-2): 161-169.

Hall, D. G. (2006). Boronic acids: preparation, applications in organic synthesis and medicine, John Wiley & Sons.

Hao, B., et al. (2020). "Gold nanoparticles standing on PEG/PAMAM/thiol-functionalized nanographene oxide as aqueous catalysts." Polymer Chemistry **11**(25): 4094-4104.

Hao, S., S. Li and Z. J. J. o. N. R. Jia (2020). "Tunable synthesis of Pd/COF-LZU1 for efficient catalysis in nitrophenol reduction." J Nanopart. Res. **22**: 1-10.

Hao, S., S. Li and Z. J. J. o. N. R. Jia (2020). "Tunable synthesis of Pd/COF-LZU1 for efficient catalysis in nitrophenol reduction." J. Nanoparticle Res. **22**: 1-10.

Heath, J. R., C. M. Knobler and D. V. J. T. J. o. P. C. B. Leff (1997). "Pressure/temperature phase diagrams and superlattices of organically functionalized metal nanocrystal monolayers: the influence of particle size, size distribution, and surface passivant." J. Phys. Chem. B **101**(2): 189-197.

Hernando, A., et al. (2005). "Magnetic properties of metallic nanoparticles." 2nd NanoSpain Workshop, Barcelona, Spain.

Hopkinson, M. N. and F. Glorius (2018). "An overview of NHCs." N - Heterocyclic Carbenes in Organocatalysis: 1-35.

Hopkinson, M. N., et al. (2014). "An overview of N-heterocyclic carbenes." Nature **510**(7506): 485-496.

Huang, R. T., et al. (2009). "Liquid crystals of gold (I) N-heterocyclic carbene complexes." Dalton Transactions(35): 7121-7131.

Hudnall, T. W. and C. W. Bielawski (2009). "An N, N' -Diamidocarbene: Studies in C- H Insertion, Reversible Carbonylation, and Transition-Metal Coordination Chemistry." Journal of the American Chemical Society **131**(44): 16039-16041.

Hurst, E. C., et al. (2009). "N-Heterocyclic carbene coated metal nanoparticles." New Journal of Chemistry **33**(9): 1837-1840.

Ibrahim, M., et al. (2016). "Polymer versus phosphine stabilized Rh nanoparticles as components of supported catalysts: implication in the hydrogenation of cyclohexene model molecule." Dalton Transactions **45**(44): 17782-17791.

Igau, A., et al. (1988). "Analogous. α .,. α .'-bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable. λ . 3-phosphino carbene-. λ . 5-phosphaacetylene." Journal of the American Chemical Society **110**(19): 6463-6466.

Ji, W., et al. (2020). "Rapid microwave synthesis of dioxin-linked covalent organic framework for efficient micro-extraction of perfluorinated alkyl substances from water." Journal of hazardous materials **397**: 122793.

Jiang, H.-L., et al. (2011). "Synergistic catalysis of Au@ Ag core– shell nanoparticles stabilized on metal–organic framework." J. Am. Chem. Soc. **133**(5): 1304-1306.

Jin, Z., et al. (2012). "A general approach to mesoporous metal oxide microspheres loaded with noble metal nanoparticles." Angew. Chem. Int. **51**(26): 6406-6410.

Kalarickal, N. C., et al. (2007). "Thiol-functionalized poly (ethylene glycol)-b-polyesters: synthesis and characterization." Macromolecules **40**(6): 1874-1880.

Kamal, K., et al. (2020). "Optimization of washing processes in solvothermal synthesis of nickel-based MOF-74." Materials **13**(12): 2741.

Kang, H., et al. (2018). "Stabilization of silver and gold nanoparticles: preservation and improvement of plasmonic functionalities." Chemical reviews **119**(1): 664-699.

Kang, Z., et al. (2016). "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising exfoliated 2D covalent organic frameworks (COFs) for efficient CO₂ separation." Chem. Mater. **28**(5): 1277-1285.

Kappe, C. O. (2004). "Controlled microwave heating in modern organic synthesis." Angewandte Chemie International Edition **43**(46): 6250-6284.

Karimadom, B. R. and H. Kornweitz (2021). "Mechanism of producing metallic nanoparticles, with an emphasis on silver and gold nanoparticles, using bottom-up methods." Molecules **26**(10): 2968.

Kaufhold, S., et al. (2015). "Transition metal complexes with N-heterocyclic carbene ligands: From organometallic hydrogenation reactions toward water splitting." Coordination Chemistry Reviews **304**: 73-87.

Kaur, G., et al. (2022). "Fundamentals and applications of N-heterocyclic carbene functionalized gold surfaces and nanoparticles." Chem. Commun. **58**(95): 13188-13197.

Khan, I., K. Saeed and I. Khan (2019). "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities." Arabian journal of chemistry **12**(7): 908-931.

Khojastehnezhad, A., et al. (2023). "Size-Dependent Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Decorated on Core–Shell Magnetic Microporous Organic Networks." ACS Appl. Nano Mater. **6**(19): 17706-17717.

Khojastehnezhad, A., et al. (2023). "Postsynthetic Modification of Core–Shell Magnetic Covalent Organic Frameworks for the Selective Removal of Mercury." ACS Appl. Mater. Interfaces **15**: 28476–28490.

Khojastehnezhad, A., et al. (2023). "Postsynthetic Modification of Core–Shell Magnetic Covalent Organic Frameworks for the Selective Removal of Mercury." ACS Appl. Mater. Int.

Khojastehnezhad, A., et al. (2023). "Core-shell magnetic microporous organic networks decorated by Cu nanoparticles for CO₂ fixation reaction." Microporous Mesoporous Mater. **360**: 112729.

Kim, B., et al. (2010). "Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products." Environmental science & technology **44**(19): 7509-7514.

Koczur, K. M., et al. (2015). "Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis." Dalton Transactions **44**(41): 17883-17905.

Kuhn, P., M. Antonietti and A. Thomas (2008). "Porous, covalent triazine - based frameworks prepared by ionothermal synthesis." Angewandte Chemie International Edition **47**(18): 3450-3453.

Kumar, G., et al. (2021). "Structural engineering in pre-functionalized, imine-based covalent organic framework via anchoring active Ru (II)-complex for visible-light triggered and aerobic cross-coupling of α -amino esters with indoles." Appl. Catal. B **292**: 120149.

Kusumawati, E. N., D. Nishio-Hamane and T. J. C. T. Sasaki (2018). "Size-controllable gold nanoparticles prepared from immobilized gold-containing ionic liquids on SBA-15." Catal. Today **309**: 109-118.

Lara, P., et al. (2011). "Ruthenium nanoparticles stabilized by N - heterocyclic carbenes: ligand location and influence on reactivity." Angewandte Chemie **123**(50): 12286-12290.

Lavallo, V., et al. (2005). "Stable cyclic (alkyl)(amino) carbenes as rigid or flexible, bulky, electron-rich ligands for transition-metal catalysts: a quaternary carbon atom makes the difference." Angewandte Chemie (International ed. in English) **44**(35): 5705.

Layek, K., et al. (2012). "Gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide as an active catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature." Green Chem. **14**(11): 3164-3174.

Lee, C., et al. (2006). "Silver (I) N-heterocyclic carbenes with long N-alkyl chains." Organometallics **25**(15): 3768-3775.

Lee, H. S., et al. (2012). "An organometallic approach for microporous organic network (MON)-Co₃O₄ composites: enhanced stability as anode materials for lithium ion batteries." Chem. Commun. **48**(1): 94-96.

Lee, S., et al. (1999). "Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles."

Leng, W., et al. (2016). "Sophisticated design of covalent organic frameworks with controllable bimetallic docking for a cascade reaction." Chemistry—A European Journal **22**(27): 9087-9091.

Levens, A., et al. (2016). "Influence of the N-Substituents on the Nucleophilicity and Lewis Basicity of N-Heterocyclic Carbenes." Organic letters **18**(15): 3566-3569.

Lewis, L. N. (1993). "Chemical catalysis by colloids and clusters." Chemical reviews **93**(8): 2693-2730.

Li, J., et al. (2023). "Spherical hydrogel sensor based on PB@ Fe-COF@ Au nanoparticles with triplet peroxidase-like activity and multiple capture sites for effective detection of organophosphorus pesticides." ACS Applied Materials & Interfaces **15**(5): 6473-6485.

Li, L.-H., et al. (2017). "Salen-based covalent organic framework." Journal of the American Chemical Society **139**(17): 6042-6045.

Li, X., et al. (2020). "Expeditious synthesis of covalent organic frameworks: a review." Journal of materials chemistry A **8**(32): 16045-16060.

Li, Y., et al. (2019). "2D covalent organic frameworks with built-in amide active sites for efficient heterogeneous catalysis." Chem. Commun. **55**(96): 14538-14541.

Li, Y., et al. (2020). "Synthesis and catalytic properties of metal–N-heterocyclic-carbene-decorated covalent organic framework." Organic letters **22**(18): 7363-7368.

Li, Y., et al. (2020). "In situ decorated Au NPs on pectin-modified Fe₃O₄ NPs as a novel magnetic nanocomposite (Fe₃O₄/Pectin/Au) for catalytic reduction of nitroarenes and investigation of its anti-human lung cancer activities." International Journal of Biological Macromolecules **163**: 2162-2171.

Li, Z., et al. (2021). "Three-dimensional covalent organic frameworks with hea topology." Chemistry of materials **33**(24): 9618-9623.

Liu, M., et al. (2023). "Post-synthetic modification of covalent organic frameworks for CO₂ electroreduction." Chem. Commun. **14**(1): 3800.

Liu, Y., et al. (2016). "Weaving of organic threads into a crystalline covalent organic framework." science **351**(6271): 365-369.

Lo, T.-Y., et al. (2013). "Size-controllable synthesis of catalyst of gold nanoparticles supported on TiO₂ by using sonoelectrochemical methods." Mater. Res. Bull. **48**(2): 920-922.

Lohse, M. S. and T. Bein (2018). "Covalent organic frameworks: structures, synthesis, and applications." Advanced Functional Materials **28**(33): 1705553.

Lu, M., et al. (2019). "Rational design of crystalline covalent organic frameworks for efficient CO₂ photoreduction with H₂O." Angewandte Chemie **131**(36): 12522-12527.

Lu, S., et al. (2017). "Synthesis of ultrafine and highly dispersed metal nanoparticles confined in a thioether-containing covalent organic framework and their catalytic applications." J. Am. Chem. Soc. **139**(47): 17082-17088.

Lu, Z., et al. (2021). "Optimization of catalysts and conditions in gold (I) catalysis—counterion and additive effects." Chem. Rev. **121**(14): 8452-8477.

Ma, X. and T. F. Scott (2018). "Approaches and challenges in the synthesis of three-dimensional covalent-organic frameworks." Communications Chemistry **1**(1): 98.

Ma, Y., et al. (2000). "A review of zeolite-like porous materials." Microporous and mesoporous materials **37**(1-2): 243-252.

Machado, T. F., et al. (2021). "Covalent organic frameworks: synthesis, properties and applications—an overview." Polymers **13**(6): 970.

Marzun, G., et al. (2014). "Adsorption of colloidal platinum nanoparticles to supports: charge transfer and effects of electrostatic and steric interactions." Langmuir **30**(40): 11928-11936.

Matsumoto, M., et al. (2018). "Lewis-acid-catalyzed interfacial polymerization of covalent organic framework films." Chem **4**(2): 308-317.

Mellah, A., et al. (2018). "Adsorption of pharmaceutical pollutants from water using covalent organic frameworks." Chemistry—A European Journal **24**(42): 10601-10605.

Mendez-Medrano, M. G., et al. (2016). "Surface modification of TiO₂ with Au nanoclusters for efficient water treatment and hydrogen generation under visible light." The Journal of Physical Chemistry C **120**(43): 25010-25022.

Meyers, M. A., A. Mishra and D. J. Benson (2006). "Mechanical properties of nanocrystalline materials." Progress in materials science **51**(4): 427-556.

Mitsudome, T. and K. J. G. C. Kaneda (2013). "Gold nanoparticle catalysts for selective hydrogenations." Green Chem. **15**(10): 2636-2654.

Mohanraj, V. and Y. Chen (2006). "Nanoparticles-a review." Tropical journal of pharmaceutical research **5**(1): 561-573.

Montalti, M., et al. (2003). "Kinetics of place-exchange reactions of thiols on gold nanoparticles." Langmuir **19**(12): 5172-5174.

Monteiller, C., et al. (2007). "The pro-inflammatory effects of low-toxicity low-solubility particles, nanoparticles and fine particles, on epithelial cells in vitro: the role of surface area." Occupational and environmental medicine **64**(9): 609-615.

Moreno, M., et al. (2011). "Hydrogen reactivity of palladium nanoparticles coated with mixed monolayers of alkyl thiols and alkyl amines for sensing and catalysis applications." Journal of the American Chemical Society **133**(12): 4389-4397.

Nagendrappa, G. (2002). "Organic synthesis using clay catalysts: clays for 'green chemistry'." Resonance **7**: 64-77.

Nguyen, D. T., et al. (2021). "Robust water-soluble gold nanoparticles via polymerized mesoionic N-heterocyclic carbene-gold (I) complexes." Chem. Mater. **33**(24): 9588-9600.

Nguyen, D. T. H., et al. (2023). "Monomeric and Polymeric Mesoionic N-Heterocyclic Carbene-Tethered Silver Nanoparticles: Synthesis, Stability, and Catalytic Activity." Langmuir **39**(9): 3204-3215.

Nolan, S. P. (2011). "The development and catalytic uses of N-heterocyclic carbene gold complexes." Accounts of chemical research **44**(2): 91-100.

Nouruzi, N., et al. (2022). "In situ organized Pd and Au nanoparticles in a naphthalene-based imine-linked covalent triazine framework for catalytic Suzuki reactions and H₂ generation from formic acid." ACS Appl. Nano Mater. **5**(5): 6241-6248.

Ott, L. S., et al. (2005). "Nanoclusters in ionic liquids: evidence for N-heterocyclic carbene formation from imidazolium-based ionic liquids detected by 2H NMR." Journal of the American Chemical Society **127**(16): 5758-5759.

Ott, L. S. and R. G. Finke (2007). "Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: a critical review of ranking methods and putative stabilizers." Coordination Chemistry Reviews **251**(9-10): 1075-1100.

Ozin, G. A., A. C. Arsenault and A. Nanochemistry (2005). "A chemical approach to nanomaterials." RSC, London.

Pachfule, P., et al. (2014). "Highly stable covalent organic framework–Au nanoparticles hybrids for enhanced activity for nitrophenol reduction." Chemical Communications **50**(24): 3169-3172.

Panigrahi, S., et al. (2007). "Synthesis and size-selective catalysis by supported gold nanoparticles: study on heterogeneous and homogeneous catalytic process." The Journal of Physical Chemistry C **111**(12): 4596-4605.

Petkov, N., N. Stock and T. J. T. J. o. P. C. B. Bein (2005). "Gold electroless reduction in nanosized channels of thiol-modified SBA-15 material." J. Phys. Chem. B. **109**(21): 10737-10743.

Qi, S., et al. (2018). "Self-assembled monolayers of N-heterocyclic carbene on gold: Stability under ultrasonic circumstance and computational study." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **538**: 488-493.

Qian, C., et al. (2022). "Imine and imine-derived linkages in two-dimensional covalent organic frameworks." Nature Reviews Chemistry **6**(12): 881-898.

Rejali, N. A., M. Dinari and Y. J. C. C. Wang (2023). "Post-synthetic modifications to covalent organic frameworks (COFs) for diverse applications." Chem. Commun.

Reznickova, A., et al. (2019). "PEGylated gold nanoparticles: Stability, cytotoxicity and antibacterial activity." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **560**: 26-34.

Rossi, L. M., et al. (2018). "The role and fate of capping ligands in colloiddally prepared metal nanoparticle catalysts." Dalton Transactions **47**(17): 5889-5915.

Roucoux, A., J. Schulz and H. J. C. r. Patin (2002). "Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?" Chem. Rev. **102**(10): 3757-3778.

Ruska, E. (1987). "The development of the electron microscope and of electron microscopy (Nobel Lecture)." Angewandte Chemie International Edition in English **26**(7): 595-605.

Sardar, R., et al. (2009). "Gold nanoparticles: past, present, and future." Langmuir **25**(24): 13840-13851.

Sau, S. C., et al. (2020). "Stable abnormal N-heterocyclic carbenes and their applications." Chemical Society Reviews **49**(4): 1233-1252.

Sau, T. K. and A. L. Rogach (2012). Complex-shaped metal nanoparticles: bottom-up syntheses and applications, John Wiley & Sons.

Schlenoff, J. B., M. Li and H. Ly (1995). "Stability and self-exchange in alkanethiol monolayers." Journal of the American Chemical Society **117**(50): 12528-12536.

Scholl, M., et al. (1999). "Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1, 3-dimesityl-4, 5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands." Organic letters **1**(6): 953-956.

Schrader, I., et al. (2015). "Functionalization of platinum nanoparticles with L-proline: simultaneous enhancements of catalytic activity and selectivity." Journal of the American Chemical Society **137**(2): 905-912.

Schreiber, F., et al. (1998). "Adsorption mechanisms, structures, and growth regimes of an archetypal self-assembling system: Decanethiol on Au (111)." Physical Review B **57**(19): 12476.

Schulz, F., et al. (2013). "Effect of the spacer structure on the stability of gold nanoparticles functionalized with monodentate thiolated poly (ethylene glycol) ligands." Langmuir **29**(31): 9897-9908.

Segura, J. L., S. Royuela and M. M. Ramos (2019). "Post-synthetic modification of covalent organic frameworks." Chemical Society Reviews **48**(14): 3903-3945.

Segura, J. L., S. Royuela and M. M. J. C. S. R. Ramos (2019). "Post-synthetic modification of covalent organic frameworks." Chem. Soc. Rev. **48**(14): 3903-3945.

Serpell, C. J., et al. (2013). "Haloaurate and halopalladate imidazolium salts: structures, properties, and use as precursors for catalytic metal nanoparticles." Dalton Transactions **42**(5): 1385-1393.

Shankar, C., et al. (2012). "Chemical stabilization of gold coated by silver core-shell nanoparticles via electron transfer." Nanotechnology **23**(24): 245704.

Sharma, A. K., P. Mehara and P. J. A. C. Das (2022). "Recent Advances in Supported Bimetallic Pd–Au Catalysts: Development and Applications in Organic Synthesis with Focused Catalytic Action Study." ACS Catal. **12**(11): 6672-6701.

Sheldon, R. A. J. C. C. (2008). "E factors, green chemistry and catalysis: an odyssey." Chem. Commun.(29): 3352-3365.

Sheldon, R. A. J. G. C. (2017). "The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability." Green Chem. **19**(1): 18-43.

Simas, A. B., et al. (2009). "An expeditious and consistent procedure for tetrahydrofuran (THF) drying and deoxygenation by the still apparatus." Química Nova **32**: 2473-2475.

Smith, C. A., et al. (2019). "N-heterocyclic carbenes in materials chemistry." Chem. Rev. **119**(8): 4986-5056.

Song, S. G., et al. (2014). "N-heterocyclic carbene-based conducting polymer–gold nanoparticle hybrids and their catalytic application." Macromolecules **47**(19): 6566-6571.

Sperling, R. A., et al. (2008). "Biological applications of gold nanoparticles." Chem. Soc. Rev. **37**(9): 1896-1908.

Tarbell, D. (1961). The mechanism of oxidation of thiols to disulfides. Organic sulfur compounds, Elsevier: 97-102.

Thommes, M., et al. (2015). "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)." Pure Appl. Chem. **87**(9-10): 1051-1069.

Tielens, F. and E. Santos (2010). "AuS and SH bond formation/breaking during the formation of alkanethiol SAMs on Au (111): a theoretical study." The Journal of Physical Chemistry C **114**(20): 9444-9452.

Uribe-Romo, F. J., et al. (2009). "A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework." Journal of the American Chemical Society **131**(13): 4570-4571.

van Albada, G. A. and J. O. Schreck (1987). "Alchemy and philately." Journal of Chemical Education **64**(10): 869.

Vanecht, E., et al. (2011). "Growth of sputter-deposited gold nanoparticles in ionic liquids." Phys. Chem. Chem. Phys. **13**(30): 13565-13571.

Veerakumar, P., et al. (2012). "Polyelectrolyte encapsulated gold nanoparticles as efficient active catalyst for reduction of nitro compounds by kinetic method." Appl. Catal. A **439**: 197-205.

Vericat, C., et al. (2010). "Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system." Chem. Soc. Rev. **39**(5): 1805-1834.

Vignolle, J. and T. D. Tilley (2009). "N-Heterocyclic carbene-stabilized gold nanoparticles and their assembly into 3D superlattices." Chemical Communications(46): 7230-7232.

Vupputuri, S., et al. (2021). "Polyethylene glycol–modified DOTAP: cholesterol/adenovirus hybrid vectors have improved transduction efficiency and reduced immunogenicity." **23**: 1-14.

Wang, G., et al. (2023). "Palladium nanoparticles immobilized on COF-modified honeycomb chitosan microcapsules as catalysts for the Suzuki reaction and p-nitrophenol reduction." New J. Chem. **47**(1): 297-306.

Wang, H., et al. (2017). "Titanium (IV) ion-modified covalent organic frameworks for specific enrichment of phosphopeptides." Talanta **166**: 133-140.

Wang, H., et al. (2020). "Covalent organic framework photocatalysts: structures and applications." Chemical Society Reviews **49**(12): 4135-4165.

Wang, L., et al. (2017). "Fluorene-based two-dimensional covalent organic framework with thermoelectric properties through doping." ACS Applied Materials & Interfaces **9**(8): 7108-7114.

Wang, N., et al. (2021). "Non-noble nickel-modified covalent organic framework for partial hydrogenation of aromatic terminal alkynes." ACS Applied Materials & Interfaces **13**(50): 60135-60143.

Wang, S., et al. (2017). "Exfoliation of covalent organic frameworks into few-layer redox-active nanosheets as cathode materials for lithium-ion batteries." J. Am. Chem. Soc. **139**(12): 4258-4261.

Wani, I. A., et al. (2011). "Silver nanoparticles: ultrasonic wave assisted synthesis, optical characterization and surface area studies." Materials Letters **65**(3): 520-522.

Wanzlick, H. W. and H. J. Schönherr (1968). "Direct synthesis of a mercury salt - carbene complex." Angewandte Chemie International Edition in English **7**(2): 141-142.

Woźniak, A., et al. (2017). "Size and shape-dependent cytotoxicity profile of gold nanoparticles for biomedical applications." Journal of Materials Science: Materials in Medicine **28**: 1-11.

Xu, Y., et al. (2020). "Remarkably catalytic activity in reduction of 4-nitrophenol and methylene blue by Fe₃O₄@ COF supported noble metal nanoparticles." Applied Catalysis B: Environmental **260**: 118142.

Yamamoto, H., et al. (2012). "N, N-Dimethylformamide-stabilized gold nanoclusters as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol." Nanoscale **4**(14): 4148-4154.

Yan, S., et al. (2019). "Three-dimensional salphen-based covalent-organic frameworks as catalytic antioxidants." Journal of the American Chemical Society **141**(7): 2920-2924.

Yang, Y., et al. (2018). "Surface pore engineering of covalent organic frameworks for ammonia capture through synergistic multivariate and open metal site approaches." ACS central science **4**(6): 748-754.

Young, A. J., et al. (2019). "One-step synthesis and XPS investigations of chiral NHC-Au (0)/Au (I) nanoparticles." Nanoscale **11**(17): 8327-8333.

Zanella, R., et al. (2006). "New preparation method of gold nanoparticles on SiO₂." J. Phys. Chem. B **110**(17): 8559-8565.

Zhang, B., et al. (2023). "Adsorption Performance of Magnetic Covalent Organic Framework Composites for Bisphenol A and Ibuprofen." Molecules **28**(13): 5214.

Zhang, M., et al. (2019). "N-rich covalent organic frameworks with different pore size for high-pressure CO₂ adsorption." Microporous Mesoporous Mater. **285**: 70-79.

Zhang, Y., et al. (2020). "Design and synthesis of polyimide covalent organic frameworks." Macromolecular Rapid Communications **41**(22): 2000402.

Zhang, Z., et al. (2011). "In situ assembly of well-dispersed gold nanoparticles on electrospun silica nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol." Chem. Commun. **47**(13): 3906-3908.

Zhao, Y., et al. (2021). "Ultra-stable fluorescent 2D covalent organic framework for rapid adsorption and selective detection of radioiodine." Microporous and mesoporous materials **319**: 111046.

Zhu, Q.-L. and Q. Xu (2016). "Immobilization of ultrafine metal nanoparticles to high-surface-area materials and their catalytic applications." Chem **1**(2): 220-245.

Zhu, Q., et al. (2022). "Morphology-controlled synthesis of gold nanoparticles with chitosan for catalytic reduction of nitrophenol." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **640**: 128471.

Zhu, Q., et al. (2022). "Morphology-controlled synthesis of gold nanoparticles with chitosan for catalytic reduction of nitrophenol." Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. **640**: 128471.

Zhukhovitskiy, A. V., M. J. MacLeod and J. A. J. C. R. Johnson (2015). "Carbene ligands in surface chemistry: from stabilization of discrete elemental allotropes to modification of nanoscale and bulk substrates." Chem. Rev. **115**(20): 11503-11532.