

**NOBLE METAL NANOPARTICLES AS PICKERING  
INTERFACIAL CATALYST FOR HYDROLYTIC  
OXIDATION OF ORGANOSILANES**

**BHAWANA JANGIR**



**DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI  
AUGUST 2017**

©Indian Institute of Technology Delhi (IITD), New Delhi, 2017

**NOBLE METAL NANOPARTICLES AS PICKERING  
INTERFACIAL CATALYST FOR HYDROLYTIC  
OXIDATION OF ORGANOSILANES**

*by*

**BHAWANA JANGIR**

*Submitted*

*In fulfillment of the requirements of the degree of*  
**DOCTOR OF PHILOSOPHY**

*to the*



**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**  
**INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI**  
**AUGUST 2017**

*Dedicated to My Family*

## **CERTIFICATE**

This is to certify that the thesis entitled “*NOBLE METAL NANOPARTICLES AS PICKERING INTERFACIAL CATALYST FOR HYDROLYTIC OXIDATION OF ORGANOSILANES*” being submitted by **Ms. Bhawana Jangir** to the Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Delhi, for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** is a record of bonafide research work carried out by her.

Bhawana Jangir has worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements for the submission of this thesis, which to my knowledge has reached the requisite standard.

The results contained in this thesis have not been submitted in part or in full to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.

**Prof. Ravi Shankar**

Department of Chemistry,  
Indian Institute of Technology Delhi,  
New Delhi-110016, India.

## ACKNOWLEDGEMENT

*This thesis is the result of five years of work whereby I have been accompanied and supported by many people. It is pleasure that I now have the opportunity to express my gratitude to all of them.*

*I wish to express my profound sense of gratitude to my supervisor Prof. Ravi Shankar, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Delhi for his inspiring gratitude, invaluable suggestions and constant encouragement during this tenure. The completion of this project would not have been possible without his active involvement during all stages from the conception to the actual culmination of the project.*

*I would like to thank Dr. Nidhi Jain for providing me DLS instrument for analysis. I would like to give my sincere thanks to the staff of the Instrument Lab whose dedication and flexibility went a long way in the completion of the work. Thanks are also due to Mr. Alok and Mr. Keshav for recording the NMR data reported in this thesis. The staff of the TEM laboratories, Mr. Akshay, Mr. Jitender and Mr. Khanna, also deserves special mention.*

*I would like to thank UGC-India for the award of Junior Research and Senior Research Fellowships, which have supported me during my research.*

*I wish to express my appreciation and warm feelings to my lab seniors Dr. Nisha Singla, Dr. Manchal Chaudhary, Dr. Meenal Mehra, Rohit sir, Dr. Amanpreet Kaur for their encouragement and practical advices that I have received during my PhD work. My deepest feelings are for Asmita and Swati who are not only my colleagues but more than that which is difficult to express. I would also like to thank my lab mates Ekta, Nidhi, Archishmati, Nivedita,*

*Mohit, Prashant, Madhu, Priya, Jitender, Rajinder and Anmol deserve special thanks. They have always been very supportive, friendly and eager to help.*

*I convey my special thanks to Nidhi Katyal and Richa Rathore, who have always been there to help and cheer me. I have spent some of the best moments of my life with these friends and can never forget the love, support and care that they have given during my stay in IIT Delhi. I would also like to acknowledge Bhavna Sharma and Hari for their well wishes and support.*

*Words fail to express my sentiments for my loving and respectable parents (My father Mr. Bhanwar Lal Jangir and my mother Mrs. Rukamani Jangir). Without their unconditional love, encouragement and continuous support, it would have been impossible for me to arrive where I am today. My sister Payal and my brother Himanshu are thanked for their love, invaluable support and care that they have always shown for me. I express my special thanks to my loving stars Devanshi, Garvesh and Saket for their love and care. To my husband Mr. Murari Jangir, thank you for encouraging me in all of my pursuits and inspiring me to follow my dreams. I also wish to thank my in laws for their love, support and affection.*

*Most of all, thanks to **God-the devine** who continues to make the impossible possible.*

**Bhawana Jangir**

## ABSTRACT

Catalytic reactions offer a wide scope to construct siloxane frameworks. In this context, synthetic methods involving dehydrogenative/ dealkylative coupling of appropriate molecular/ oligomeric organosilane precursors have received a great deal of attention. The formation of Si-O bonds *via* these methods is accompanied by elimination of dihydrogen (H<sub>2</sub>)/ alkane (RH) as the only by product, thus eliminating the need for tedious work up procedure. The selectivity of the catalytic event often eliminates undesired metathesis/ redistribution reactions and is often promising to incorporate new functional groups on the siloxane backbone.

An emerging offshoot in the area of catalysis is the study of Pickering emulsions of two immiscible liquids (water in oil/ oil in water) to realize chemical transformation of organic substrates. Nevertheless, a perusal of literature reveals that design and synthesis of polymer grafted Noble metal nanoparticles as Pickering interfacial catalysts is still far from being comprehensive and has proven to be demanding to probe under experimental conditions. The work embodied in the thesis provides a systematic study to develop new Pd and Au nanoparticle based Pickering interfacial catalysts (PICs). The entrapment of Noble metal nanoparticles at water chloroform interface is achieved by tethering the nanoparticles on amphiphilic block copolymers bearing poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and poly(isobornylmethacrylate)/ poly(isobornylacrylate) (PiBMA/PiBA) segments of varying segmental ratio. A detailed account of catalytic efficacy of PICs towards hydrolytic oxidation of primary and secondary organosilanes is presented.

The thesis is divided into five chapters. Chapter I describes recent advances in synthetic chemistry of organosiloxanes highlighting catalytic routes to construct Si-O bonds while chapter

II relates to a detailed description of synthetic procedures and characterization methods being followed in the present study. Chapters III-V include a detailed account of the results emerging from the present work.

### **Chapter III – Development of Pickering interfacial catalyst based on PdNPs for hydrolytic oxidation of organosilanes**

In this chapter, we describe the construction of new PdNP-based Pickering interfacial catalysts, namely, **Pd-1-PIC** and **Pd-3-PIC** in water-chloroform biphasic medium. The entrapment of NPs at the interface is facilitated by tethering the NPs on amphiphilic block copolymers, PiBMA<sub>45</sub>-*b*-PDMS<sub>75</sub>-*b*-PiBMA<sub>45</sub> (**1**) and PiBA<sub>20</sub>-*b*-PDMS<sub>75</sub>-*b*-PiBA<sub>20</sub> (**3**) which have been synthesized by following atom transfer radical polymerization (ATRP) approach. The formation of non-coalescent water droplets in chloroform stabilized by PdNPs is observed in each case. Interestingly, the PdNP assembly derived from polymer **1** undergoes a spontaneous transformation to vesicular morphology at water-chloroform interface and results in the formation of stable Pickering interfacial catalyst (**Pd-1-PIC**) with large surface active area. On the other hand, the morphology of PdNPs in case of **Pd-3-PIC** adopts nano-wire like structures. The Pickering catalysts were examined for hydrolytic oxidation of primary organosilanes, RSiH<sub>3</sub> (R = Ph, *n*-Hex, *n*-Oct, ThMe<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>MeSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) under optimized conditions [0.01 mol % of Pd with respect to silane; chloroform: water 4:1 (v/v)]. It is observed that the **Pd-1-PIC** performs with high degree of selectivity to afford the formation of poly(hydroorganosiloxane)s, H<sub>2</sub>RSi(OSiRH)<sub>n</sub>OSiRH<sub>2</sub>. The catalyst is found to be equally facile for hydrolytic oxidation of secondary organosilanes and resulted in the formation of Si-H terminated poly(siloxane)s, HMe(R)Si[OSi(R)Me]<sub>n</sub>OSi(R)MeH (R = Ph, *n*-Hex, *cyclo*-Hex, *n*-Oct, PhMe<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>MeSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) of M<sub>w</sub> = 1.1 x 10<sup>3</sup> to 3.1 x 10<sup>3</sup>, PDI =

1.1-1.5. The HR-TEM micrographs reveal that the catalyst does not undergo structural reorganization before and after the catalytic event suggesting its high stability and recyclability. The catalytic behavior of **Pd-3-PIC** which is comprised of Pd nanowires differs significantly from that of **Pd-1-PIC**. An examination of hydrolytic oxidation of phenylsilane with **Pd-3-PIC** as a catalyst resulted in the formation of a highly insoluble cross linked product due to complete oxidation of Si-H bonds in the precursor.

#### **Chapter IV –Development of Pickering interfacial catalyst based on AuNPs for hydrolytic oxidation of organosilanes**

As part of our ongoing studies, we endeavored to construct AuNP- based Pickering interfacial catalysts, namely **Au-1-PIC** and **Au-3-PIC**, using block copolymers **1** and **3** as scaffolds for stabilization of NPs. A detailed study by HR-TEM micrographs provides information on the size and shape of the NPs entrapped at water-chloroform interface. It has been observed that individual AuNPs are not densely packed at the interface and do not show long-range order possibly because of their broad size and shape distribution ( $35\pm 5$  nm in **Au-1-PIC**; 10-15 nm in **Au-3-PIC**).

The application of **Au-1-PIC** for hydrolytic oxidation of organosilanes is limited due to its instability during the catalytic event and formation of large aggregates of NPs of size 100-200 nm. However, **Au-3-PIC** is found to be stable and the reaction of primary organosilanes,  $\text{RSiH}_3$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  or alkyl) with water (0.01 mol % of Au) proceeds efficiently at 80 °C to afford the formation of linear poly(hydrosiloxane)s,  $\text{H}_2\text{RSi}(\text{OSiHR})_n\text{OSiRH}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , *n*-Hex, *cyclo*-Hex, *n*-octyl,  $\text{PhMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{ThMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{MeSiCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ). Thus, the catalyst performs selectively in a manner

similar to **Pd-1-PIC** described in chapter III. However, **Au-3-PIC** exhibits a much lower activity [TOF ( $\text{h}^{-1}$ ), I<sup>st</sup>/ II<sup>nd</sup> cycle: 825/ 205 for PhSiH<sub>3</sub>] as compared to **Pd-1-PIC** [TOF ( $\text{h}^{-1}$ ), I<sup>st</sup>/II<sup>nd</sup> cycle: 1800/ 1450 for PhSiH<sub>3</sub>]. This large difference in the catalytic activity is substantiated by examining the fate of the metal NPs after the second cycle of the reaction. The HR-TEM micrographs reveal no structural reorganization of PdNPs during the catalytic event suggesting that the catalyst is highly stable. On the other hand, aggregation of AuNPs is evident from the TEM micrographs. The results clearly suggest that the vesicular structure acting as scaffold for PdNPs impart stability and large surface active area to promote higher activity as compared to **Au-3-PIC** for the hydrolytic oxidation of Si-H bonds.

## **Chapter V – Functionalization of poly(hydrophenylsiloxane)**

The study described in this chapter relates to chemical modification of the preformed polymer, H<sub>2</sub>PhSi(OSiPhH)<sub>n</sub>OSiPhH<sub>2</sub> using hydrosilylation approach. The synthesis of the polysiloxane (M<sub>w</sub> = 1800 – 2050, PDI = 1.3–1.4) is described in chapter IV. A variety of vinyl/ allyl-substituted substrates such as RSCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (R = *n*-dodecyl, *n*-hexyl, *n*-butyl), CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> and ThMe<sub>2</sub>SiCH=CH<sub>2</sub> have been used for hydrosilylation reaction. Following this method, a number of hitherto unknown poly(siloxane)s with thio/ oligoether-substituted side chains have been synthesized and characterized by GPC, IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} and <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy, as well as thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis.

## विषय-सार

उत्प्रेरक अभिक्रियाओं ने साईलोकज़ेन फ्रेमवर्क बनाने के लिए एक व्यापक अवसर प्रदान किया है। इस संदर्भ में उचित आणविक/ ऑलिगॉमैरिक ओर्गेनोसाईलेन अग्रदूतों के डीहाइड्रोजीनेटीव/ डीअल्काईलेटिव युग्मन से युक्त कृत्रिम विधियों पर बहुत अधिक ध्यान दिया गया है। इन विधियों के माध्यम से Si-O बंध के निर्माण के दौरान डाईहाइड्रोजन (H<sub>2</sub>)/ ऐल्केन (RH) को पक्ष उत्पाद के रूप में निकाला जाता है, इस तरह से जटिल प्रक्रिया की आवश्यकता को समाप्त कर दिया जाता है। उत्प्रेरक की चयनात्मकता अक्सर अवांछित मेटाथीसिस/ पुनर्वितरण अभिक्रियाओं को समाप्त करती है तथा अक्सर साईलोकज़ेन मुख्य श्रृंखला पर नए कार्यात्मक समूहों को शामिल करने का वायदा करती है।

जैविक क्रियाधार के रासायनिक परिवर्तन के लिए दो अमिश्रणीय तरल पदार्थों (पानी में तेल / तेल में पानी) के पिकरिंग पायस का अध्ययन उत्प्रेरण के क्षेत्र में एक उभरती हुई शाखा है। फिर भी, साहित्य के एक अवलोकन से पता चलता है कि पिकरिंग इंटरफेसियल उत्प्रेरक के रूप में बहुलक प्रत्यारोपित नॉबल धातु नैनोकणों की रूपरेखा और संश्लेषण अभी भी व्यापक नहीं हैं और प्रायोगिक परिस्थितियों में जांच करने की मांग की जा रही है। शोध-प्रबंध में लिखा गया काम नए पैलेडीयम (Pd) और गोल्ड (Au) नैनोकणों पर आधारित पिकरिंग इंटरफेसियल उत्प्रेरक (PIC) विकसित करने के लिए एक व्यवस्थित अध्ययन प्रदान करता है। पानी- क्लोरोफॉर्म इंटरफेस पर नॉबल धातु नैनोकणों का स्थिरीकरण परिवर्तनशील खंड के अनुपात वाले एम्फीफिलिक खंड सहबहुलक पॉली (डाइमिथाइल साईलोकज़ेन) (PDMS) और पॉली (आईसोबोर्नाईल मेथअक्राइलेट)/ पॉली (आईसोबोर्नाईल अक्राइलेट) (PiBMA/ PiBA) खंडों पर नैनोकणों को मिलाकर हासिल किया जाता है। प्राथमिक और द्वितीयक ओर्गेनोसाईलेन्स के हाइड्रोलाइटिक ऑक्सीकरण के लिए PIC की उत्प्रेरक प्रभावकारिता का विस्तृत विवरण प्रस्तुत किया गया है।

शोध प्रबंध को पांच अध्यायों में विभाजित किया गया है। अध्याय १ Si-O बंध बनाने के लिए उत्प्रेरक मार्गों को उजागर करने वाले ओर्गेनोसाईलोकज़ेन के कृत्रिम रसायन विज्ञान में हाल ही में हुई प्रगति का वर्णन करता है, जबकि अध्याय २ में वर्तमान अध्ययन में कृत्रिम प्रक्रियाओं और

निस्प्रण वर्णन पद्धतियों का विस्तृत विवरण शामिल है। अध्याय ३-५ में वर्तमान कार्य से उभरने वाले परिणामों का विस्तृत विवरण शामिल है।

### अध्याय ३ - ओर्गेनोसाईलेन्स के हाइड्रोलॉजिक ऑक्सीकरण के लिए पैलेडीयम नैनोकणों पर आधारित पिकरिंग इंटरफेसियल उत्प्रेरक का विकास

इस अध्याय में, हम नए पैलेडीयम नैनोकणों पर आधारित पिकरिंग इंटरफेसियल उत्प्रेरक यानि **Pd-1-PIC** और **Pd-3-PIC** का पानी-क्लोरोफॉर्म द्विप्रावस्थिक माध्यम में निर्माण का वर्णन करते हैं। इंटरफेस पर नैनोकणों का स्थिरीकरण एम्फीफिलिक खंड सहबहुलक,  $\text{PiBMA}_{45}\text{-}b\text{-PDMS}_{75}\text{-}b\text{-PiBMA}_{45}$  (**1**) and  $\text{PiBA}_{20}\text{-}b\text{-PDMS}_{75}\text{-}b\text{-PiBA}_{20}$  (**3**) पर नैनोकणों को मिलाकर किया जाता है जिन्हें ऐटम ट्रांसफर रेडिकल पोलिमराइजेशन (ATRP) विधि के माध्यम से बनाया जाता है। प्रत्येक स्थिति में क्लोरोफॉर्म में अमिश्रणीय PdNPs द्वारा स्थिर पानी की बूंदों का निर्माण देखा जाता है। रोचक बात यह है कि बहुलक **1** से प्राप्त PdNPs समूह पानी-क्लोरोफॉर्म इंटरफेस पर पुटिकाकार (vesicular) आकृति में परिवर्तित हो जाता है तथा परिणामस्वरूप बड़े सक्रिय सतह क्षेत्र के साथ स्थिर पिकरिंग इंटरफेसियल उत्प्रेरक (**Pd-1-PIC**) का निर्माण होता है। दूसरी तरफ, **Pd-3-PIC** के मामले में PdNPs की आकृति नैनो तार जैसी संरचना को अंगीकृत करती है। पिकरिंग उत्प्रेरक की अनुकूलित परिस्थिति में [0.01 मोल % Pd; क्लोरोफॉर्म: पानी 4: 1 (v/v)] प्राथमिक ओर्गेनोसाईलेन्स,  $\text{RSiH}_3$  (R = Ph, *n*-Hex, *n*-Oct,  $\text{ThMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{MeSiCH}_2\text{CH}_2$ ) के हाइड्रोलॉजिक ऑक्सीकरण के लिए जांच की गई है। यह पाया जाता है कि **Pd-1-PIC** उच्चतर चयनात्मकता के साथ पाली(हाइड्रॉऑर्गेनोसाईलॉक्ज़ेन),  $\text{H}_2\text{RSi(OSiRH)}_n\text{OSiRH}_2$  का निर्माण करता है। उत्प्रेरक द्वितीयक ओर्गेनोसाईलेन्स के हाइड्रोलॉजिक ऑक्सीकरण के लिए समान रूप से सहज पाया जाता है और परिणामस्वरूप Si-H निरस्त पाली(साईलॉक्ज़ेन्स),  $\text{HMe(R)Si[OSi(R)Me]}_n\text{OSi(R)MeH}$  (R = Ph, *n*-Hex, *cyclo*-Hex, *n*-Oct,  $\text{PhMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{MeSiCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ) ( $M_w = 1.1 \times 10^3$  to  $3.1 \times 10^3$ , PDI = 1.1-1.5) बनाता है। HRTEM माइक्रोग्राफ से पता चलता है कि अपनी उच्च स्थिरता और पुनः प्रयोज्यता के कारण उत्प्रेरक अभिक्रिया से पहले और बाद में संरचनात्मक परिवर्तन नहीं करता है। **Pd-3-PIC** का उत्प्रेरक व्यवहार जिसमें Pd नैनो तार शामिल है, **Pd-1-PIC** से काफी अलग है। **Pd-3-PIC** उत्प्रेरक के साथ  $\text{PhSiH}_3$  के हाइड्रोलॉजिक ऑक्सीकरण की परीक्षा

के परिणामस्वरूप Si-H बंध के पूर्ण ऑक्सीकरण के कारण अत्यधिक अघुलनशील क्रॉस-लिंकड उत्पाद बनता है।

#### अध्याय ४ - ओर्गेनोसाईलेन्स के हाइड्रोलाइटिक ऑक्सीकरण के लिए गोल्ड नैनोकणों पर आधारित पिकरिंग इंटरफेसियल उत्प्रेरक का विकास

हमारे चल रहे अध्ययन के भाग के रूप में, हमने खंड सहबहुलक 1 और 3 को नैनोकणों के स्थिरीकरण में उपयोग करते हुए AuNPs पर आधारित पिकरिंग इंटरफेसियल उत्प्रेरक, यानी **Au-1-PIC** और **Au-3-PIC** का निर्माण करने का प्रयास किया। HRTEM माइक्रोग्राफ के विस्तृत अध्ययन पानी-क्लोरोफॉर्म इंटरफेस पर फंसे नैनोकणों के आकार और आकृति की जानकारी प्राप्त होती है। यह देखा गया है कि संभवतः व्यापक आकार और आकृति वितरण (**Au-1-PIC** में  $39 \pm 9$  nm; **Au-3-PIC** में  $10-19$  nm) के कारण AuNPs इंटरफेस पर सघन सम्मुच्य नहीं बनाते और ना ही लंबी दूरी तक क्रमवत रहते हैं।

उत्प्रेरक अभिक्रिया के दौरान अस्थिरता और NPs के 100-200 nm आकार वाले बड़े समुच्चय के निर्माण के कारण ओर्गेनोसाईलेन्स के हाइड्रोलाइटिक ऑक्सीकरण के लिए **Au-1-PIC** का उपयोग सीमित है। हालांकि, **Au-3-PIC** स्थिर पाया जाता है और इसकी उपस्थिति में प्राथमिक ओर्गेनोसाईलेन्स,  $\text{RSiH}_3$  (R = Ph or alkyl) की 80 डिग्री सेल्सियस पर पानी के साथ अभिक्रिया रैखिक पाली(हाइड्रॉऑर्गेनोसाईलॉक्ज़ेन),  $\text{H}_2\text{RSi}(\text{OSiRH})_n\text{OSiRH}_2$  (R = Ph, *n*-Hex, *cyclo*-Hex, *n*-octyl,  $\text{PhMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{ThMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{MeSiCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ) का निर्माण करती है। इस प्रकार यह उत्प्रेरक अध्याय 3 में वर्णित **Pd-1-PIC** के समान ही प्रदर्शन करता है। यद्यपि, **Au-3-PIC** [TOF ( $\text{h}^{-1}$ ), प्रथम/ द्वितीय चक्र: 825/205  $\text{PhSiH}_3$  के लिए], **Pd-1-PIC** [TOF ( $\text{h}^{-1}$ ), प्रथम/ द्वितीय चक्र: 100/1890  $\text{PhSiH}_3$  के लिए] की तुलना में बहुत कम गतिविधि दर्शाता है। अभिक्रिया के दूसरे चक्र के बाद धातु के नैनोकणों की स्थिति का परीक्षण करने पर उत्प्रेरक गतिविधि में यह बड़ा अंतर प्रमाणित हुआ है। HRTEM माइक्रोग्राफ उत्प्रेरक अभिक्रिया के दौरान PdNPs में कोई संरचनात्मक परिवर्तन नहीं बताते हुए उत्प्रेरक को बेहद स्थिर बताते हैं। दूसरी ओर AuNPs का एकत्रीकरण TEM माइक्रोग्राफ से स्पष्ट है। परिणाम स्पष्ट रूप से सुझाव देते हैं कि पुटिकाकार संरचना पाइ के रूप में PdNPs को स्थिरता और बड़ा सक्रिय सतह क्षेत्र प्रदान करके Si-H बंध

के हाइड्रोलाइटिक ऑक्सीकरण के लिए **Au-3-PIC** की तुलना में उच्च गतिविधि को बढ़ावा देती हैं।

#### अध्याय ५ - पाली(हाइड्रॉऑर्गनोसाईलॉक्ज़ेन) का फंक्शन्लाईज़ेशन

इस अध्याय में वर्णित अध्ययन, उपरोक्त बहुलक, पाली(हाइड्रॉऑर्गनोसाईलॉक्ज़ेन),  $H_2PhSi(OSiPhH)_nOSiPhH_2$  के हाइड्रोसिलाइलेशन विधि के उपयोग के द्वारा रासायनिक संशोधन से संबंधित है। पॉलिसाईलॉक्ज़ेन ( $M_w = 1800 - 2050$ ,  $PDI = 1.3-1.4$ ) का संश्लेषण अध्याय ४ में वर्णित है। विभिन्न प्रकार के vinyl / allyl- प्रतिस्थापित क्रियाधारों जैसे कि  $RSCH_2CH=CH_2$  ( $R = n\text{-dodecyl}, n\text{-hexyl}, n\text{-butyl}$ )  $CH_2=CHCH_2(OCH_2CH_2)_3OCH_3$  और  $ThMe_2SiCH=CH_2$  का हाइड्रोसिलाइलेशन अभिक्रिया के लिए इस्तेमाल किया गया है। इस पद्धति के अनुसरण में, अब तक thio/ oligoether- प्रतिस्थापित पक्ष श्रृंखलाओं के साथ नये पॉलिसाईलॉक्ज़ेन्स का निर्माण किया गया है और GPC, IR,  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  और  $^{29}Si\{^1H\}$  NMR स्पेक्ट्रोस्कोपी, साथ ही थर्मोग्राविमेट्रिक (TGA) और डीफरेंशियल स्कैनिंग कैलोरीमेट्री (DSC) विश्लेषण से चिन्हित किया गया है।

## TABLE OF CONTENTS

	<b>Page No.</b>
<i>Certificate</i>	<i>i</i>
<i>Acknowledgement</i>	<i>ii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
<i>Table of contents</i>	<i>viii</i>
<i>List of Figures</i>	<i>ix</i>
<i>List of Tables</i>	<i>xiii</i>
<i>Glossary of Symbols and Abbreviations</i>	<i>xiv</i>
<b>CHAPTER I</b>	
<b>Introduction</b>	<b>1-16</b>
<b>Scope and aim</b>	<b>17-18</b>
<b>CHAPTER II</b>	
<b>Materials and Methods</b>	<b>19-37</b>
<b>CHAPTER III</b>	
<b>Development of Pickering interfacial catalyst based on PdNPs for hydrolytic oxidation of organosilanes</b>	<b>38-85</b>
<b>CHAPTER IV</b>	
<b>Development of Pickering interfacial catalyst based on AuNPs for hydrolytic oxidation of organosilanes</b>	<b>86-109</b>
<b>CHAPTER V</b>	
<b>Functionalization of poly(hydrophenylsiloxane)</b>	<b>110-119</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>120-124</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>125-137</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>138-147</b>
<b>BIODATA OF THE AUTHOR</b>	

## LIST OF FIGURES

Figure No.	Description	Page No.
<b>Chapter III</b>		
3.2	Overlay of GPC profiles for ATRP of iBMA monomer at different time intervals.	44
3.3	Kinetic plot for ATRP of iBMA.	44
3.4	<sup>1</sup> H NMR spectrum of (a) macroinitiator and (b) PiBMA <sub>45</sub> - <i>b</i> -PDMS <sub>75</sub> - <i>b</i> -PiBMA <sub>45</sub> ( <b>1</b> ).	45
3.5	Overlay of GPC profiles for ATRP of iBA at different time intervals.	48
3.6	Plot of M <sub>n</sub> vs % conversion of iBA.	48
3.7	(a) DLS data and (b) TEM image of <b>1</b> in chloroform, inset shows the FESEM image of collapsed vesicles of <b>1</b> .	51
3.8	DLS profiles of (a) PiBMA <sub>15</sub> - <i>b</i> -PDMS <sub>75</sub> - <i>b</i> -PiBMA <sub>15</sub> ( <b>2</b> ) and (b) PiBA <sub>20</sub> - <i>b</i> -PDMS <sub>75</sub> - <i>b</i> -PiBA <sub>20</sub> ( <b>3</b> ) in chloroform.	53
3.9	HRTEM images of polymer (a) <b>2</b> and (b) <b>3</b> in chloroform.	53
3.10	TEM images of Pickering water droplets stabilized with polymer ( <b>1</b> ) vesicles.	55
3.11	HRTEM image of <b>Pd@1</b> .	58
3.12	PXRD pattern of <b>Pd@1</b> .	58
3.13	Image of PdNPs stabilized Pickering water droplets dispersed in chloroform.	60
3.14	(a) HRTEM and (b) FESEM images of <b>Pd-1-PIC</b> .	60
3.15	HRTEM images of <b>Pd@2</b> .	62
3.16	HRTEM images of (a) <b>Pd@3</b> and (b) <b>Pd-3-PIC</b> .	62
3.17	Time dependent <sup>1</sup> H NMR spectra (CDCl <sub>3</sub> ) showing hydrolytic oxidation of phenylsilane.	64

3.18	GC-MS spectrum of the intermediates formed during hydrolytic oxidation of phenylsilane.	65
3.19	Overlay of GPC profiles obtained at different stages of hydrolytic oxidation of phenylsilane	66
3.20	Kinetic plot for hydrolytic oxidation of phenylsilane. (circles denote % conversion of the monomer).	66
3.21	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of $\text{H}_2\text{PhSi}[\text{OSiPh}(\text{H})]_n\text{OSiPhH}_2$ , <b>4</b> .	68
3.22	HRTEM image of <b>Pd-1-PIC</b> after second catalytic cycle of oxidation of phenylsilane.	68
3.23	Overlay of GPC profiles of $\text{H}_2\text{RSi}[\text{OSiR}(\text{H})]_n\text{OSiRH}_2$ , <b>4-8</b> .	73
3.24	Monitoring of hydrolytic oxidation of methylphenylsilane by $^1\text{H}$ NMR spectra.	75
3.25	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of $\text{HPhMeSi}(\text{OSiMePh})_n\text{OSiMePhH}$ .	76
3.26	Kinetic plot for hydrolytic oxidation of $\text{PhMeSiH}_2$ .	76
3.27	Overlay of GPC profiles of $\text{HMeRSi}(\text{OSiMeR})_n\text{OSiRMeH}$ , <b>9-15</b> .	79
<b>Chapter IV</b>		
4.1	HRTEM image <b>Au@1</b> .	88
4.2	HRTEM image of <b>Au@2</b> .	88
4.3	HRTEM image of <b>Au@3</b> .	89
4.4	HRTEM image showing fringes of <b>Au@3</b> .	89
4.5	Images of AuNPs stabilized at water-chloroform interface.	91
4.6	HRTEM images of (a) <b>Au-1-PIC</b> and (b) <b>Au-3-PIC</b> (Pickering interfacial catalyst).	91
4.7	GC-MS data of the intermediates formed during hydrolytic oxidation of phenylsilane.	93
4.8	Plot of concentration of the $\text{PhSiH}_3$ vs. time during hydrolytic oxidation.	96
4.9	DSC profile of $\text{H}_2\text{PhSi}(\text{OSiPhH})_n\text{OSiPhH}_2$ , <b>17</b> .	96

4.10	Overlay of GPC profiles of $H_2RSi(OSiRH)_nOSiRH_2$ , <b>17-22</b> .	99
4.11	Reaction profiles for the formation of poly(hydrophenylsiloxane) using <b>Pd-1-PIC</b> and <b>Au-3-PIC</b> . (Condition: 80 °C, 0.01 mol % Pd/ Au catalyst).	101
4.12	Activity of <b>Pd-1-PIC</b> (grey) and <b>Au-3-PIC</b> (orange) for hydrolytic oxidation of (a) phenylsilane (TON values for 1st/ 2nd cycle; Pd: 9900/ 8500, Au 7000/ 4500 and (b) <i>n</i> -hexylsilane (Pd 9800/ 9000; Au 6800/ 3200).	101
4.13	Monitoring of hydrolytic oxidation of $PhMeSiH_2$ by $^1H$ NMR spectra.	104
4.14	Plot of concentration of $PhMeSiH_2$ vs time during hydrolytic oxidation using <b>Au-3-PIC</b> .	104
4.15	GC-MS spectra of the products obtained after hydrolytic oxidation of $PhMeSiH_2$ using <b>Au-3-PIC</b> .	105
4.16	Comparison of turn over frequencies (TOF) of <b>Pd-1-PIC</b> and <b>Au-3-PIC</b> for hydrolytic oxidation of various secondary organosilanes.	107
<b>Chapter V</b>		
5.1	GPC profiles of $H_2PhSi(OSiPhH)_nOSiPhH_2$ , <b>17</b> and functionally substituted polysiloxanes, <b>30-34</b> .	113
5.2	$^{29}Si\{^1H\}$ NMR spectra of polysiloxanes <b>17</b> , <b>30</b> and <b>34</b> .	115
5.3	$^{13}C\{^1H\}$ NMR (DEPT-135) of <b>32</b> .	117
5.4	DSC profiles of poly(siloxane)s <b>17</b> , <b>30-34</b> .	117
<b>Appendix</b>		
A1	Thermogravimetric analysis of $PiBMA_{45}-b-PDMS_{75}-b-PiBMA_{45}$ ( <b>1</b> ) $PiBMA_{15}-b-PDMS_{75}-b-PiBMA_{15}$ ( <b>2</b> ).	133
A2	$^1H$ NMR spectrum of (a) macroinitiator, and (b) $PiBA_{20}-b-PDMS_{75}-b-PiBA_{20}$ ( <b>3</b> ).	134
A3	GC-MS data of the intermediates formed during hydrolytic oxidation of methylphenylsilane using <b>Pd-1-PIC</b> .	135
A4	UV-Vis profiles of <b>Au@1</b> , <b>Au@2</b> and <b>Au@3</b> in chloroform.	136

A5	HRTEM image of <b>Au-1-PIC</b> after first catalytic cycle.	137
A6	Time dependent $^1\text{H}$ NMR spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) showing the hydrolytic oxidation of $\text{PhSiH}_3$ to $\text{H}_2\text{PhSi}[\text{OSiHPh}]_n\text{OSiPhH}_2$ .	138
A7	HRTEM image of <b>Au-3-PIC</b> after first catalytic cycle.	139
A8	Stacked TGA profiles of selected polymers ( <b>17-22</b> ).	140
A9	GCMS data of the product obtained after hydrolytic oxidation of <i>n</i> -HexMeSiH <sub>2</sub> .	141
A10	Stacked TGA profiles of selected polymers ( <b>17, 31-34</b> ).	142

## LIST OF TABLES

Table No.	Description	Page No.
<b>Chapter III</b>		
3.1	GPC, spectroscopic data and TOF values of $H_2RSi(OSiRH)_nOSiRH_2$ [R = Ph ( <b>4</b> ), <i>n</i> -Hex ( <b>5</b> ), <i>n</i> -Oct ( <b>6</b> ), ThMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ( <b>7</b> ), Ph <sub>2</sub> MeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ( <b>8</b> )]	72
3.2	GPC, spectroscopic data and TOF values of polymers HRMeSi(OSiRMe) <sub>n</sub> OSiMeRH [ R = Ph ( <b>9</b> ), <i>n</i> -Hex ( <b>10</b> ), <i>cyclo</i> -Hex ( <b>11</b> ), <i>n</i> -Oct ( <b>12</b> ), PhMe <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ( <b>13</b> ), Ph <sub>2</sub> MeSiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ( <b>14</b> ), Et <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ( <b>15</b> )]	80
3.3	Comparison of catalytic activity (TOF) of <b>Pd-1-PIC</b> with known catalysts for hydrolytic oxidation of triethylsilane	81
<b>Chapter IV</b>		
4.1	GPC data and TOF values of $H_2RSi(OSiRH)_nOSiRH_2$ [R = Ph ( <b>17</b> ), <i>n</i> -Hex ( <b>18</b> ), <i>cyclo</i> -Hex ( <b>19</b> ), <i>n</i> -Oct ( <b>20</b> ), Et <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ( <b>21</b> ), PhMe <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ( <b>22</b> ), ThMe <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ( <b>23</b> ), Ph <sub>2</sub> MeSiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ( <b>24</b> )]	98
4.2	Selected spectroscopic data and TOF values of the products, (RMeSiH) <sub>2</sub> O (X) and RMeSi(OSiRMeH) <sub>2</sub> (Y) [R = Ph ( <b>25</b> ), <i>n</i> -Hex ( <b>26</b> ), <i>cyclo</i> -Hex ( <b>27</b> ), <i>n</i> -Oct ( <b>28</b> )]	103
<b>Chapter V</b>		
5.1	GPC and T <sub>g</sub> data of polymer <b>17</b> and <b>30-34</b>	114
5.2	<sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} and <sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H} NMR spectral data (δ, ppm) of poly(siloxanes)s, <b>30-34</b>	118

## GLOSSARY OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

%	percent
$\delta$	chemical shift
$\nu$	frequency
$^{\circ}\text{C}$	degree centigrade
$\lambda_{\text{max}}$	absorption maxima
AuNPs	gold nanoparticles
ATR	attenuated total reflectance
ATRP	atom transfer radical polymerization
b.p.	boiling point
<i>b</i>	block
bcp	block copolymer
br	broad
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyl lithium
Bu <sup><i>t</i></sup>	tert-butyl
<i>cyclo</i> -Hex	<i>cyclo</i> -hexyl
cm	centimeter
Cp	cyclopentadienyl
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	dichloromethane
CDCl <sub>3</sub>	deuterated chloroform
d	doublet
DLS	dynamic light scattering
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DSC	Differential scanning calorimetry
D <sub>4</sub> <sup><i>H</i></sup>	2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane
D <sub>4</sub> <sup><i>Vi</i></sup>	2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane
e.g.	for example
ESI	electrospray ionization
Et	ethyl
Et <sub>2</sub> O	diethyl ether
FESEM	field emission scanning electron microscopy

FT	Fourier transform
Fu	furyl
g	gram
GC	gas chromatography
GPC	gel permeation chromatography
h	hour
Hz	Hertz
HPLC	high performance liquid chromatography
HRTEM	high resolution transmission electron microscopy
<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -hexyl
i.e.	that is
IR	infrared
J	coupling constant
<i>k</i>	rate constant
m	multiplet
m/z	mass/charge
MHz	Mega Hertz
M <sup>+</sup>	molecular ion
Me	methyl
M	monomer
mmol	millimole
mol	mole
mL	milliliter
M <sub>n</sub>	number average molecular weight
M <sub>w</sub>	weight average molecular weight
nm	nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance
OAc	acetate
OTf	triflate
<i>p</i> -	para
PDI	polydispersity index
PMHS	poly(hydromethylsiloxane)
Ph	phenyl

PiBMA	poly(isobornylmethacrylate)
PiBA	poly(isobornylacrylate)
PDMS	poly(dimethylsiloxane)
PMDETA	N, N, N', N'', N'''- pentamethyldiethylenetriamine
PIC	Pickering interfacial catalyst
Pd	palladium
PdNW	palladium nanowire
PXRD	powder X-ray diffraction
q	quartet
RT	room temperature
ROP	ring opening polymerization
S	singlet
SAED	selected area electron diffraction
t	triplet
TEM	transmission electron microscopy
Th	thienyl
T <sub>g</sub>	glass transition temperature
T <sub>m</sub>	melting temperature
TGA	thermogravimetric analysis
THF	tetrahydrofuran
TMS	tetramethylsilane
TON	turn over number
TOF	turn over frequency
UV	ultraviolet
wt	weight