AMINE FUNCTIONALIZED POROUS POLYMERIC MATERIALS FOR HETEROGENOUS CATALYSIS AND ANTIMICROBIAL APPLICATION

AMIT KUMAR

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

JUNE 2024

AMINE FUNCTIONALIZED POROUS POLYMERIC MATERIALS FOR HETEROGENOUS CATALYSIS AND ANTIMICROBIAL APPLICATION

by

Amit Kumar

Department of Materials Science and Engineering

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of

Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

JUNE 2024

dedicated to my Family

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled " **Amine Functionalized Porous Polymeric Materials for Heterogenous Catalysis and Antimicrobial Application**" being submitted by Mr. Amit Kumar to the 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 him.

Prof. Leena Nebhani
Associate Professor
Department of Materials Science & Engineering
Indian Institute of Technology Delhi
Hauz Khas, New Delhi - 110016

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to begin by extending my heartfelt thanks to my thesis advisor, Professor Leena Nebhani. I am indebted to her for the guidance and opportunities which will help me throughout my career. She has always encouraged me to develop a deep understanding and carry out meaningful scientific research. Additionally, I wish to express my appreciation to the members of the SRC, including Prof. Josemon Jacob, Saha, and Preeti Srivastava, for their invaluable suggestions and feedback throughout the process. I would like to express my gratitude to Prof. Dirk Kuckling from University of Paderborn in Germany for hosting me in his lab for three months under the DST-DAAD program. I am highly thankful to Prof. R. K. Shukla and Prof. Prashant Tevatia for personally teaching me several experimental techniques. It is my pleasure to thank Mr. E. Islam, Mr. Surendra, Mr. Gajraj, Mrs. Astha, Mr. Jitendra, Mr. Brijesh, and Mr. Gyanendra, Mrs. Shalini, Mr. Amit, Mr. Sudhir, Mr. Narendra, Mr. Aashish, Mr. Mohit, Mr. Rajesh, Mr. E. Islam, Mr. Shubham, Mr. Ramesh for tremendous support. I extend my sincere thanks to all the colleagues in Surface and Macromolecular Chemistry Laboratory and friends – Dr. Pratibha Sharma, Dr. Sumbul, Dr. Aanchal, Dr. Tina, E. Islam, Lukkumanul, Subhendu, Amit, Deepali, Gaurav, Ingita, Manish, Priyanshi, Rafiq, Subhajit, Debjit, Siddhesh, Reshma, Premchand, Abhishek, Hemant, Anubhav, Shailendra. I especially thank Dr. Pratibha Sharma for stimulating academic and non-academic discussions.

During my doctoral studies, I want to thank my all friends, for their support and help. Their presence has made this time genuinely memorable. I greatly acknowledge the generous financial support from the MHRD for my doctoral studies.

Expressing my sincerest gratitude to my family for their unwavering support and love – my parents, Mrs. Jaimala Devi and Mr. Vijay Pal Singh; My uncle, Mr. Raj Pal Singh; my sisters, Madhu, Sonika, Nisha and Vinti; my brother Dr. Pawan Kumar and late Sumit Kumar; my brother-in-law Mr. Dinesh Kumar and Mr. Ashish Chauhan; and my nephews Kartik, Raghav, Himank, and Yugank. Their love and constant belief in me give me the strength to face challenges with utmost courage. I am always indebted to them for their continuous encouragement and tireless efforts, which have been indispensable to my success.

Amit Kumar

ABSTRACT

This thesis presents a detailed investigation into the design, synthesis, and utilization of functional porous polymeric microparticles and macroporous antimicrobial polymer gels, aimed at addressing key challenges in catalysis and antimicrobial applications. Firstly, porous and nonporous microparticles via distillation-precipitation polymerization has been done, wherein varying contents of amine functionality are incorporated. These microparticles serve as catalysts for the Knoevenagel condensation reaction between 4-nitrobenzaldehyde and malononitrile. Porous microparticles exhibit superior catalytic activity, achieving complete conversion in ethanol at 50°C, owing to their larger accessible surface area. The proposed mechanism is determined by using density functional theory, elucidating the role of basic nitrogen sites in catalysis. Further, the fabrication of macroporous antimicrobial polymer gels (MAPGs) functionalized with quaternary ammonium cations of varying hydrocarbon chain lengths has been done using cryogelation. Antimicrobial activity, as well as the mechanical properties of the macroporous gels, was found to be influenced by the alkyl chain length attached to the quaternary ammonium cations as well as by the amount of crosslinker used for the fabrication of the gel. The gels based on the quaternized C8 monomer displayed the highest antimicrobial activity and mechanical stability as compared to the gels based on the C4 and C6 monomers. The escalation in antimicrobial performance with increasing hydrophobic alkyl chain has been attributed to enhanced hydrophobic interactions with bacterial cell walls.

Furthermore, porous and nonporous microparticles functionalized with quinuclidine were synthesized for catalyzing the Baylis–Hillman reaction. Porous microparticles exhibited exceptional catalytic efficiency, achieving full conversion within 16 hours at 50 °C. The optimized system demonstrated promising recyclability over multiple cycles, underscoring its potential for sustainable catalytic processes. In addition, the synthesis of macroporous antimicrobial polymer gels incorporating quaternized quinuclidine with varying alkyl chain lengths has been done. Enhanced antimicrobial activity has been observed with longer alkyl chains, validated by molecular dynamics simulations elucidating the interaction with bacterial membranes.

Additionally, the synthesis of porous microparticles immobilized with DMAP for catalyzing the Baylis–Hillman reaction has been done, which was optimized using DFT calculations to determine the energetics of reaction pathways. The catalyst's

reusability and efficiency across various reactants have been evaluated, offering insights into reaction kinetics and mechanisms. Lastly, smart solvent-responsive polymer gels functionalized with quaternized DMAP varying in alkyl chain length with inherent antimicrobial properties are designed and fabricated. Extensive characterization studies employing FTIR, and solid-state NMR provide insights into gel properties. Molecular dynamics simulations further elucidate gel interactions with bacterial membranes, contributing to a comprehensive understanding of their antimicrobial efficacy.

सारांश

यह थीसिस संवादात्मक गुंजाइश, संश्लेषण, और कार्यात्मक धारावाहिक पॉलीमरिक माइक्रोधातु और मैक्रोपोरस एंटीमाइक्रोबियल पॉलिमर जेल के डिज़ाइन, सिंथेसिस, और उपयोग का विस्तृत अध्ययन प्रस्तुत करती है, जो कैटलिसिस और एंटीमाइक्रोबियल अनुप्रयोगों में मुख्य चुनौतियों का समाधान करने का उद्देश्य रखती है। पहले, डिस्टिलेशन-निपटान पॉलिमरीकरण के माध्यम से धातुरीय और अधातुरीय माइक्रोधातु बनाए गए हैं, जिसमें अमाइन कार्यक्षमता की विभिन्न सामग्रियों को शामिल किया गया है। ये माइक्रोधातु नोएवेनगेल आंतरदीप्ति अभिक्रिया के लिए कैटलिस्ट के रूप में काम करते हैं, जो 4-नाइट्रोबेंजल्डिहाइड और मैलोनोनाइट्राइल के बीच क्नोवेनागल आंतरदीप्ति अभिक्रिया है। धातुरीय माइक्रोधातु बड़े पृष्ठ क्षेत्र के कारण 50 °C पर एथेनॉल में पूर्ण परिवर्तन प्राप्त करते हैं, इसके लिए उन्होंने उत्तम कैटलिटिक गतिविधि प्रकट की है। प्रस्तावित अभिक्रिया मेकेनिक कार्य गणनाओं द्वारा पुष्टि की गई है, जो कैटलिसिस में बेसिक नाइट्रोजन साइटों की भूमिका को स्पष्ट करती है। और भी, क्रायोजेलेशन का उपयोग करके विभिन्न हाइड्रोकार्बन श्रृंग लंबाई के क्वार्टर्नरी एमोनियम कैशन्स के साथ संयुक्त मैक्रोपोरस एंटीमाइक्रोबियल पॉलिमर जेल का निर्माण किया गया है। एंटीमाइक्रोबियल गतिविधि के साथ-साथ मैक्रोपोरस जेलों की मैकेनिकल गुणवत्ता को भी क्वार्टर्नरी ऐमोनियम कैशन्स के संलग्न लंबाई के द्वारा प्रभावित पाया गया है और जेल के निर्माण के लिए क्रॉसलिंकर के प्रयोग से। C8 मोनोमर पर आधारित जेल्स उच्चतम एंटीमाइक्रोबियल गतिविधि और यांत्रिक स्थिरता प्रदर्शित करते हैं जो C4 और C6 मोनोमर पर आधारित जेल्स के तुलना में होते हैं। एल्काइल श्रृंग की बढ़ती स्थिति में एंटीमाइक्रोबियल गतिविधि में उन्नति को बढ़ावा दिया गया है जो जीवाणु कोशिकाओं के अपने भारी अंश के साथ वृष्टि संवादों के साथ सुधारित अभिक्रियाओं का स्वागत करता है।

इसके अतिरिक्त, क्विन्युक्लिडिन के साथ संयुक्त धातुरी और अधातुरी माइक्रोधातु बेरुनग्यक को बेरुनग्यक अभिक्रिया के लिए संशोधित किया गया। धातुरीय माइक्रोधातु अद्वितीय कैटलिटिक कुशलता प्रदर्शित करते हैं, 50 °C पर 16 घंटों में पूर्ण परिवर्तन प्राप्त करके अत्यधिक कैटलिटिक प्रभाव प्रदर्शित करते हैं। अनुकूलित प्रणाली बहुमुखी चक्रों पर अच्छे परिणाम प्रदर्शित करती है, जिससे इसकी स्थायी कैटलिटिक प्रक्रियाओं के लिए संभावनात्मकता को प्रमुखता दी जाती है। साथ ही, विभिन्न अल्काइल श्रृंग लंबाई के साथ क्वार्टर्नाइज़ विभिन्न हाइड्रोकार्बन श्रृंग के साथ संयुक्त मैक्रोपोरस एंटीमाइक्रोबियल पॉलिमर जेल का सिंथेसिस किया गया है। लंबे अल्काइल श्रृंग के साथ उन्नत एंटीमाइक्रोबियल गतिविधि को देखा गया है, जिसे जीवाणु मेम्ब्रेन के साथ अंतर्क्रिया को स्पष्ट करने वाले मोलेक्युलर गतिविधियों के द्वारा सत्यापित किया गया है।

इसके अतिरिक्त, कैटलाइजिंग बेलिस-हिलमैन अभिक्रिया के लिए डीएमएपी के साथ संशोधित पोरस माइक्रोधातुओं का संश्लेषण किया गया है, जिसे रिएक्शन पथ की ऊर्जा वायुमान का निर्धारण करने के लिए डीएफटी गणनाओं का उपयोग करके अनुकूलित किया गया था। कैटलिस्ट की पुनःप्रयोगिता और प्रभावशीलता को विभिन्न अभिक्रियाओं के साथ मूल्यांकित किया गया है, जो प्रतिक्रिया की गतिकी और तंत्रिकों में दर्शाते हैं। अंत में, बुद्धिमान रोग संवेदनशील पॉलिमर जेल डिज़ाइन और निर्माण किए गए हैं, जो अंतर्निहित एंटीमाइक्रोबियल गुणों के साथ अल्काइल श्रृंग लंबाई में विभिन्नता दिखाते हैं। जेल के गुणों के बारे में जानकारी प्रदान करने के लिए एफटीआईआर और ठोस-राज्य एनएमआर का उपयोग करने वाले व्यापक विश्लेषण अध्ययन किए गए हैं। अणुज गतिविधियों के सिमुलेशन ने जेल के जीवाणु मेम्ब्रेन के साथ अंतर्क्रिया को स्पष्ट किया है, जिससे उनकी एंटीमाइक्रोबियल प्रभावक्षमता के समग्र ज्ञान को संबोधित किया गया है।

TABLE OF CONTENT

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

LIST OF ABBREVIATION

AIBN	Azobisisobutyronitrile
OEG-DMA	Oligoethylene dimethacrylate
DVB	Divinyl benzene
PDI	Polydispersity index
E. Coli	Escherichia coli
S. aureus	Staphylococcus aureus
B. subtilis	Bacillus subtilis
P. aeruginosa	Pseudomonas aeruginosa
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ACN	Acetonitrile
UTM	Universal Testing Machine
CLSM	Confocal laser scanning microscopy
FTIR	Fourier-transform infrared
DFT	Density functional theory
DMAEMA	2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate
SEM	Scanning electron microscopy
THF	Tetrahydrofuran
XPS	X-ray photoelectron microscopy
DOPE	1,2-Dioleoyl-sn-Glycero-3-Phosphoethanolamine
DOPG	1,2-Dioleoyl-sn-Glycero-3-[Phospho-rac-(1-glycerol)
DMSO	Dimethyl sulfoxide
E	Young's modulus
θ	Swelling degree