

DISS. ETH Nr. 21714

***Synthesis of Polyphenylenes with removable side chains - towards
an all Polyphenylene material***

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN der ETH ZÜRICH

(Dr. sc. ETH Zürich)

vorgelegt von

Samuel Paul Jakob

MSc Chemistry ETH Zürich

geboren am 09.09.1983

Von
Hombrechtikon, ZH

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Dieter Schlüter

Prof. Dr. Paul Smith

Prof. Dr. Holger Frauenrath

2014

Abstract

Polyphenylenes have been subject of research interest because of their materials properties since many years. As high molecular weight pure polyphenylenes are practically insoluble, access to polyphenylenes was limited to their substituted derivatives. Flexible side-chains attached on the rigid polymer backbone induced enough solubility to allow synthesis and processing of high molecular weight polyphenylenes. These side-chains, however, alter and deteriorate the materials properties characteristic for the rigid polymer backbone. The development of a process to make such un-substituted polymer materials available was the subject of the present thesis.

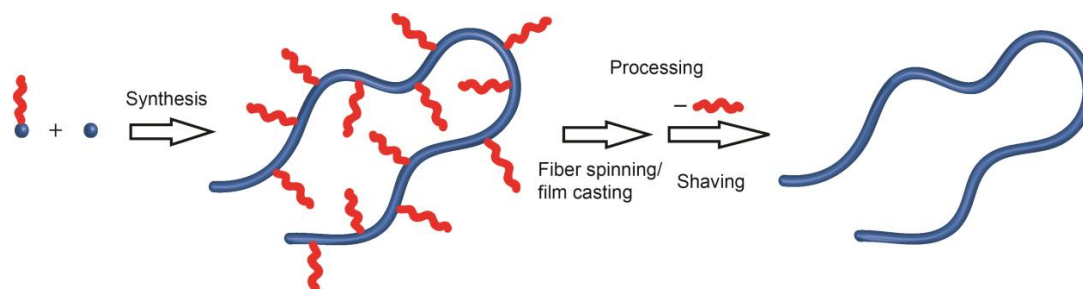


Figure a. Two synthesized monomers were subjected to SPC. The resulting polymer was processed into a desired shape and by a facile post-processing step converted into the target material.

The "shaving" approach was envisioned as follows (Figure a): synthesis of a precursor polymer, decorated with side-chains, which then could be easily removed from the polymer at a desired point, thus resulting in a pure polyphenylene material. The concept was developed bottom up, starting from rationally designed monomer systems, which could be synthesized in multi-gram scale and high purity. Model studies to investigate side-chain cleavage reactions were carried out. Synthesis of the precursor polymers **I** and **II** (Figure b) by Suzuki Polycondensation (SPC) and characterization by NMR-spectroscopy, MALDI-TOF mass spectroscopy and GPC allowed structural analysis and molecular weight determination. The highest molecular weight obtained for an unfractionated polymer sample was $M_w = 50$ kDa for polymer **I** and $M_w = 49$ kDa for polymer **II**. Cyclic oligomers could be identified as a major side-product, which could be removed by fractionation, leading to significantly increased molecular weights ($M_w = 98$ kDa) for polymer **I**. Cleavage reactions in solution (**I**), gel (**I**) and bulk (**I+II**) were carried out. Complete cleavage of the side-

chains under various conditions was observed for the transformation of **I**, while a complete transformation of **II** was not observed. Success of the aforementioned transformations was confirmed by solid-state NMR-Spectroscopy, MALDI-TOF mass spectroscopy, ATR-IR spectroscopy and elemental analysis.

In addition, the precursor polymer **I** could be processed into self-supporting fibers. This was done by electrospinning from a 20 wt-% solution of **I** in Chloroform, with a voltage of 7 kV and a spinning distance of 15 cm.

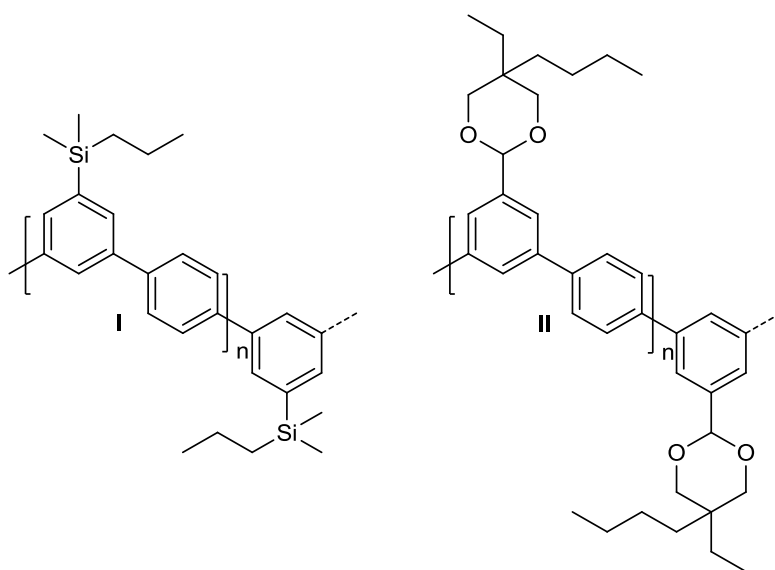


Figure b. Polymer **I** and **II** synthesized during the present thesis carrying two different cleavable side-chains.

Zusammenfassung

Seit einigen Jahren stehen Polyphenylene, aufgrund ihrer Materialeigenschaften, im Interessen von Forschungsarbeiten. Da reine Polyphenylene mit hohem Molekulargewicht praktisch unlöslich sind, ist der Zugang auf deren substituierte Derivate limitiert. Flexible Seitenketten, welche am rigiden Rückgrat angebracht werden, erzeugen genug Löslichkeit um Synthese und Verarbeitung von hochmolekularen Polyphenylenen zu ermöglichen. Diese Seitenketten ändern und verschlechtern jedoch die Materialeigenschaften, welche durch den rigiden Polymerrückgrat erzeugt werden. Die Entwicklung eines Prozesses, welcher die Herstellung solcher Materialien ermöglicht, war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

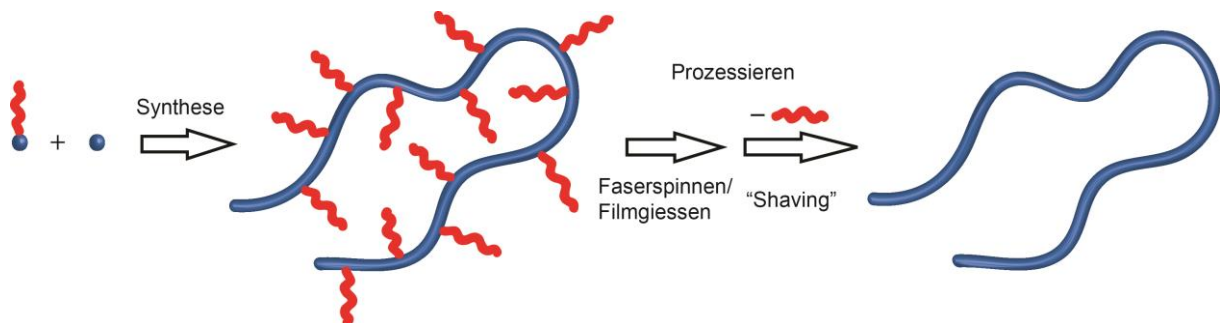


Abbildung a. Zwei synthetisierte Monomere wurden SPC unterzogen. Das resultierende Polymer wurde in eine gewünschte Form verarbeitet und durch eine einfache Nachverarbeitung in das Zielmaterial umgewandelt.

In der Folge wird beschrieben, wie sich der „shaving“ Ansatz vorgestellt wurde (Abbildung a): Synthese eines Vorläuferpolymers dekoriert mit Seitenketten, welche an einem gewünschten Punkt einfach vom Polymer entfernt werden können und auf diese Weise in einem reinen Polyphenylene-Material resultieren. Das Konzept wurde von der Basis her entwickelt, ausgehend von der Gestaltung der Monomere, welche im Multi-Gramm Massstab und mit hohem Reinheitsgrad synthetisiert werden konnten. Modell-studien zur Untersuchung von Abspaltungs-Reaktionen der Seitenketten wurden durchgeführt. Die Synthese der Vorläuferpolymere **I** und **II** (Abbildung b) und deren Charakterisierung mit NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF Massenspektrometrie und GPC erlaubten strukturelle Analyse und Molekulargewichtsbestimmung. Die höchste Molmasse, welche für eine unfraktionierte Polymerprobe erreicht wurde, war $M_w = 50$ kDa für Polymer **I** und $M_w = 49$ kDa für Polymer **II**. Zyklische Oligomere konnten als ein bedeutendes Nebenprodukt identifiziert werden. Dieses konnte durch Fraktionierung entfernt werden, was zu einem erheblichen Anstieg der mittleren Molmasse ($M_w = 98$ kDa)

von Polymer **I** führte. Abspaltungsreaktionen wurden in Lösung (**I**), im Gel (**I**) und im Festkörper (**I+II**) durchgeführt. Komplette Abspaltung der Seitenketten wurde unter verschiedenen Bedingungen für die Umsetzung von **I** beobachtet. Hingegen wurde für die Transformation von **II** keine komplette Abspaltung beobachtet. Der Erfolg der zuvor erwähnten Transformation konnte mit Festkörper NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF Massenspektroskopie, ATR-IR Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt werden.

Des Weiteren konnte das Vorläuferpolymer **I** in selbsttragende Fasern gesponnen werden. Dies wurde per Elektrosponnen aus einer 20 gew.-% Lösung von **I** in Chloroform gemacht, die angelegte Spannung betrug 7 kV und die Spinnndistanz war 15 cm.

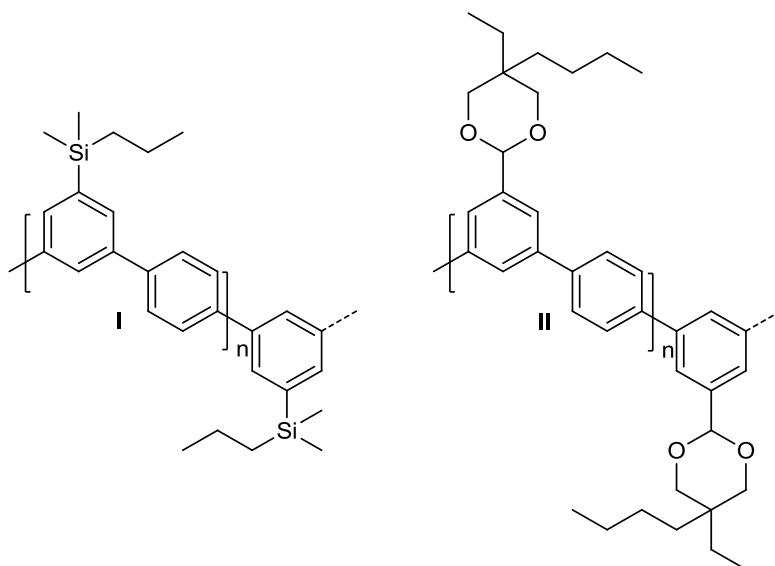


Abbildung b. Polymer **I** und **II**, welche im Verlauf der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden, tragen zwei unterschiedliche, abspaltbare Seitenketten.