

# Von nanostrukturierten molekularen Materialien zu praxistauglichen, hocheffizienten elektrooptischen ausgerichteten Polymeren\*\*

Milko E. van der Boom\*

Optische Telekommunikation und öffentliche Computernetze erfordern eine schnelle Interkonversion optischer und elektrischer Signale, was wiederum zu einem großen Bedarf an anspruchsvollen, äußerst effizienten Gerätebauteilen wie Wellenleiter, Schalter, Emitter und Detektoren führt.<sup>[1]</sup> Die Entwicklung funktioneller „weicher Materialien“ in Form robuster organischer dünner Filme und ihr Einbau in Bauteilprototypen sind eine große Herausforderung und bieten die Aussicht auf neue Bauteileigenschaften, verbesserte Leistung und möglicherweise geringere Herstellungskosten.<sup>[2]</sup> Die nichtlinearen optischen (NLO) und elektrooptischen (EO) Eigenschaften von ausgerichteten Polymeren wurden in den letzten beiden Jahrzehnten beträchtlich verbessert, und neue Entwicklungen führten dazu, dass sie es fast schon mit herkömmlichen anorganischen Materialien wie Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) aufnehmen können.<sup>[1-7]</sup> Trends in den Hyperpolarisierbarkeiten ( $\beta$ ) erster und zweiter Ordnung als Folge von Substitutionsmustern, Chromophoreigenschaften und der Länge des Abstandhalters zwischen Donor- und Acceptor-einheit konnten für eine Vielfalt organischer Verbindungen von den Gruppen um Marder, Blanchard-Desce und viele andere nachgewiesen werden.<sup>[2-7]</sup> Darüber hinaus existiert eine zuverlässige theoretische Grundlage zum Verständnis der Mechanismen und zur Vorhersage neuer Molekülstrukturen mit sogar noch stärkeren Antwortsignalen.<sup>[4]</sup>

Von den unterschiedlichen Ansätzen zur Synthese azentrischer Chromophormatrizes wurden das Ausrichten von Polymeren,<sup>[5-7]</sup> das Langmuir-Blodgett-Verfahren und ähnliche Methoden zum Aufbringen von Filmen sowie die Selbstorganisation von Molekülen am intensivsten untersucht.<sup>[2, 8]</sup> Gleichwohl bleibt das innovative Design praktisch nutzbarer, nichtzentrosymmetrischer organischer Materialien mit ausgezeichneten EO-Antworten weiterhin eine Herausforderung und hoch interessant. Es gibt nämlich immer noch beträchtliche Lücken im Verständnis des Einflusses des Chromophormusters auf die Struktur-Funktions-Beziehungen eines Materials. Eine Herausforderung liegt auf der Hand: Welche Parameter kann man bei einem gegebenen Chromophor mit hohem  $\beta$ -Wert verstetzen, wenn man nach praxistauglichen Materialien mit optimalen nichtlinearen und elektrooptischen Antworten sucht?

Dalton, Jen und Steier beschrieben kürzlich eine Reihe neuer Chromophore, nanostrukturierter funktioneller Mate-

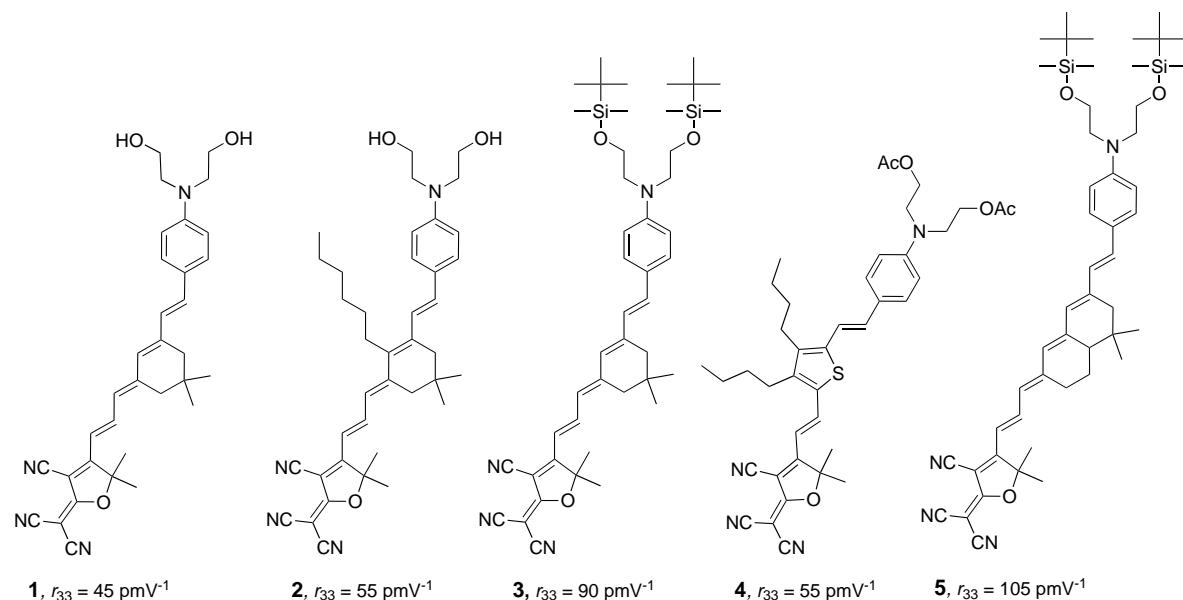
rialien (Blockcopolymerer, die phasengetrennt vorliegen, Dendrimerer) zur Bildung von Polymeren, die unter geringem Verlust der optischen Eigenschaften ausgerichtet wurden, und das Design von Bauteilprototypen mit der erstrebenswerten Kombination einer sehr großen EO-Antwort und ausgezeichneter thermischer Stabilität und Lebensdauer.<sup>[6, 7]</sup> Eine hohe Chromophordichte ist eine Voraussetzung für die Bildung polarer organischer Materialien mit außergewöhnlichen EO-Eigenschaften. Allerdings begrenzen bei einem gegebenen Chromophor mit großem Dipolmoment intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungen im ausgerichteten Polymer den Wert für den maximal möglichen makroskopischen EO-Koeffizienten ( $r_{33}$ ) beträchtlich.<sup>[9]</sup> So sind die EO-Antworten von ausgerichteten Polymeren mit dem Grundgerüst von **1** (Schema 1) durch die Bildung von Farbstoffaggregaten bei hoher Chromophordichte begrenzt.<sup>[6, 7]</sup>

Möglicherweise lässt sich die makroskopische optische Nichtlinearität stark erhöhen, wenn man die Aggregation thermisch widerstandsfähiger Polymermatrices (Polyimide, Polychinoline)<sup>[6e]</sup> und die Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung verringert oder verhindert und zugleich einen hohen Wert der Chromophordichte beibehält. Tatsächlich führte die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten wie *n*-Hexyl (**2**), *n*-Butyl (**4**) und *tert*-Butyldimethylsilyl (**3, 5**) in Vorstufen der Chromophore ohne Änderung des  $\beta$ -Wertes zu ausgerichteten Polymeren mit deutlich verringerten elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Chromophorbausteinen. Die nichtzentrosymmetrischen Eigenschaften dieser modifizierten Chromophore mit hohem  $\beta$ -Wert prägen sich effektiver in makroskopischen Eigenschaften aus und ermöglichen so die Herstellung von Materialien mit besseren makroskopischen NLO-Effekten zweiter Ordnung und viel höheren  $r_{33}$ -Werten. Ausgeföhlte ausgerichtete Polymermodulatoren mit **1** und den elektronisch isolierten Verbindungen **2-5** als Grundgerüst, die bei den bei der Telekommunikation verwendeten Wellenlängen (1.3 und 1.55  $\mu\text{m}$ ) mit Halbwelldruckspannungen ( $V_\pi$ ) von nur 0.8 V arbeiten, sind ein bedeutender Fortschritt.<sup>[7]</sup> Solche Bauteilprototypen erreichen oder übertreffen bald die Leistung von Bauteilen mit  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristallen, was die Bandbreite und die Betriebsspannung betrifft.

Der Einsatz von ausgerichteten Polymeren ist oft durch die relativ niedrigen Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) der Polymermatrices begrenzt.<sup>[2, 7]</sup> Daher wurden beträchtliche Forschungsanstrengungen unternommen, um den Wert von  $T_g$  zu erhöhen und so eine thermische Relaxation des Chromophordipolmoments zu verhindern.<sup>[2, 5, 6]</sup> Polyurethan(PU)-Matrices, die aus Triethanolamin und Toluol-2,4-diisocyanat entstehen, beispielsweise haben eine dynamische Stabilität bis etwa 90 °C, die noch verbessert werden kann, indem man 1) weniger bewegliche Quervernetzungsbausteine und 2) che-

[\*] Dr. M. E. van der Boom  
Weizmann Institute of Science  
Department of Organic Chemistry  
Rehovot, 76100 (Israel)  
Fax: (+972) 8-934-4142  
E-mail: milko.vanderboom@weizmann.ac.il

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Henri-Gutwirth-Fonds für Forschung unterstützt.

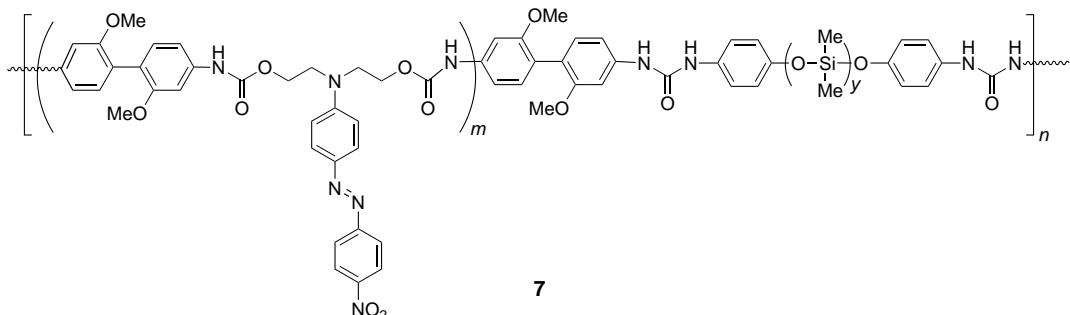
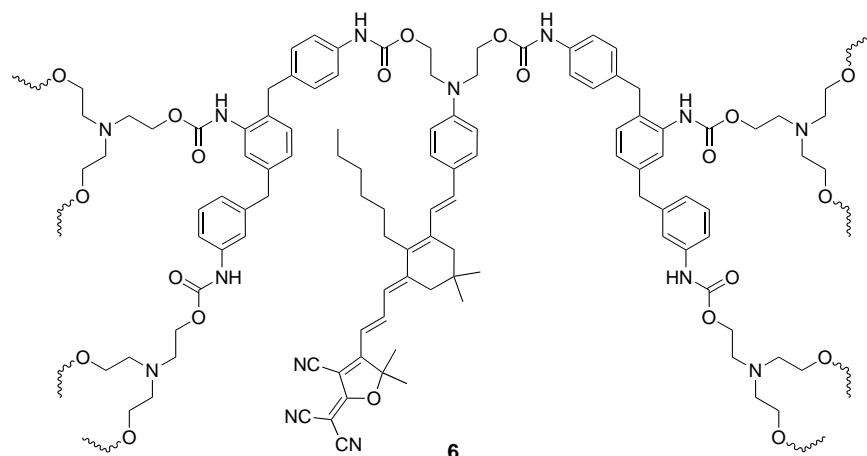


Schema 1. Chemische Strukturen des Phenyltetraenchromophors **1** und der hierzu verwandten Verbindungen **2–5** mit großen Dipolmomenten.<sup>[6b,d, 7c]</sup>

mischierte PU-Polymeren mit Harnstoff- und Siloxan-einheiten einsetzt (**6, 7**; Schema 2).<sup>[6b,c]</sup>

Praktisch einsetzbare polare organische Materialien müssen einer Kombination zahlreicher Kriterien genügen, was oft zu einem Kompromiss zwischen EO-Effizienz und Material-stabilität führt. Es gibt zahlreiche organische Materialien mit ausgezeichneten EO-Werten,<sup>[2, 3]</sup> doch Filme hoher Qualität

sind äußerst selten.<sup>[2, 5–7]</sup> Die Betriebstemperatur der Bauteile und die Temperaturen, die während der Verarbeitung der Materialien entstehen, erfordern Materialien mit einer langen chemischen, photochemischen, mechanischen und thermischen Stabilität. Elektrooptische Modulation geschieht durch spannungsinduzierte Veränderungen des Brechungsindex eines Funktionsmaterials, wozu man entweder relativ hohe



Schema 2. Beispiele für Filme mit Polyurethan als Grundgerüst (**6** und **7**), die thermisch stabiler sind als PU.<sup>[6b,c]</sup>

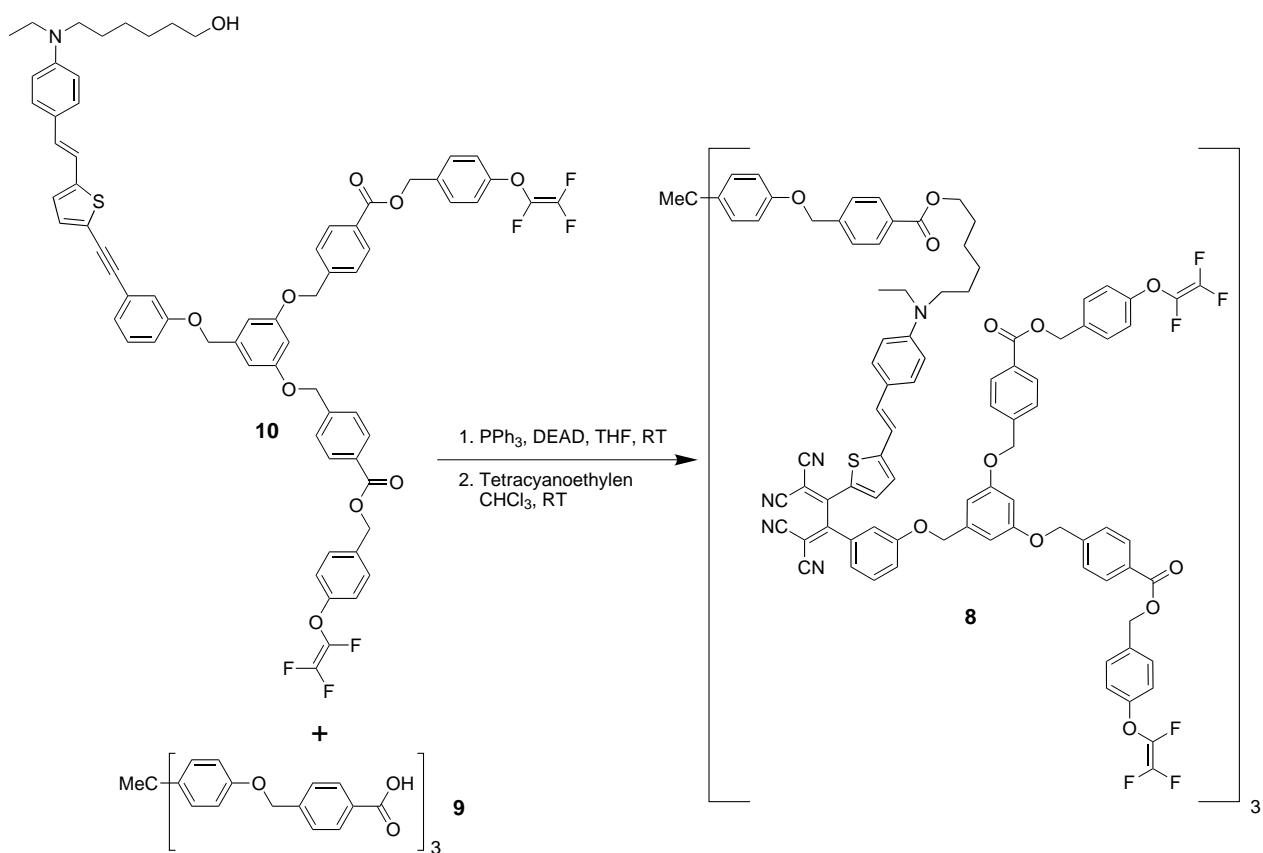
Spannungen oder lange Elektroden benötigt. Um Absorptionsverluste in großen Bauteilen möglichst klein zu halten, können C-H-Gruppen durch C-D- und/oder C-F-Gruppen ersetzt werden, was bekanntlich die optische Transparenz des Polymers bei den in der Telekommunikation verwendeten Wellenlängen.<sup>[2,7c]</sup>

Alle der bisher aufgeführten wichtigen Anforderungen, die man an Materialien zur Herstellung leistungsfähiger Bauteile stellt, sind zum ersten Mal im kürzlich entwickelten Dendrimersystem **8** mit dem Thienylstyrol-Chromophor (Schema 3) vorteilhaft kombiniert worden.<sup>[6a]</sup> Das multifunktionelle Dendrimer **8** hat Trifluorvinylether-Dendrite, die sich zur Erhöhung der thermischen und Langzeitstabilität der ausgerichteten Polymere quervernetzen lassen, wodurch man die thermische Relaxation der ausgerichteten Chromophordipole verhindert.

Das mit einem Chromophor mit hohem  $\beta$ -Wert funktionalisierte **8** wurde in zwei Stufen hergestellt: durch eine Mitsunobu-Kondensation zwischen den Carboxylgruppen des Kerns **9** und den Hydroxygruppen von **10** und eine anschließende Reaktion mit Tetracyanoethylen. Das Dendrimer **8** wurde durch Gelpermeationschromatographie, Massenspektrometrie und <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Chromophordipole wurden bei erhöhter Temperatur durch Korona-Polung von Vakuum-getrockneten Filmen ausgerichtet, die durch Rotationsbeschichtung auf eine Indiumzinnoxid(ITO)-Glaselektrode aufgebracht worden waren. Ein zusätzlicher Vorteil bei der Verarbeitung ist das relativ hohe Molekulargewicht (4664 Da), das einen der

Rotationsbeschichtung vorgeschalteten Polymerisationsschritt überflüssig macht. Die  $r_{33}$ -Werte bei 1.55  $\mu\text{m}$  wurden mit herkömmlichen Reflexionsmethoden bestimmt. Das quervernetzte, ausgerichtete Dendrimer hat eine hohe Chromophordichte (33 Gew.-%), zeigt ausgezeichnete EO-Antworten ( $r_{33} = 60 \text{ pm V}^{-1}$ ) und weist eine gute Langzeitstabilität auf; das ausgerichtete defektfreie Material behält bei 85 °C unter Stickstoff mehr als 90 % seines ursprünglichen hohen  $r_{33}$ -Wertes über mehr als 40 Tage. Es konnte keine Aggregation beobachtet werden. Die Bedeutung dieser Dendriten-Methode konnte durch Kontrollexperimente zweifelsfrei gezeigt werden: Ähnliche Materialien ohne vernetzbare Gruppen und nichtdendritische Wirt-Gast-Polymeren zeigten eine bedeutend geringere thermische und Langzeitstabilität und auch geringere  $r_{33}$ -Werte.

In den letzten fünf Jahren hat sich der Stand der Technik bei „organischen“ elektrooptischen Materialien beträchtlich weiterentwickelt, was verbesserte elektrooptische Aktivität, geringeren Verlust optischer Absorption und erhöhte thermische und photochemische Stabilität anbelangt.<sup>[1–7]</sup> Eine weitere Optimierung und Feinabstimmung dieser Parameter durch Anwendung der hier vorgestellten neuesten Ergebnisse auf andere Chromophore mit hohem  $\beta$ -Wert, die man zu entsprechenden Materialien verarbeiten kann, und auf Makromoleküle, die sich quervernetzen lassen, ist eine klare Möglichkeit zur Herstellung einer Reihe von ausgerichteten, für Bauteile geeigneten Polymeren. Einsetzbare organische EO-Modulatoren und andere Bauteile werden vielleicht schon bald Wirklichkeit,<sup>[7,10]</sup> und der dendritische Ansatz ist



Schema 3. Chemische Struktur und Synthese des Dendrimers **8**, aus dem Polymere hoher Qualität hergestellt werden können, die durch Korona-Polung ausgerichtet werden.<sup>[6a]</sup> DEAD = Diethylazodicarboxylat.

eine wertvolle Strategie zur Bildung einer Vielfalt von kovalent vernetzten, funktionellen organischen Materialien.<sup>[11]</sup>

- [1] a) E. L. Wooten, K. M. Kiss, A. Yi-Yan, E. J. Murphy, D. A. Lafaw, P. F. Hallemeier, D. Maack, D. V. Attanasio, D. J. Fritz, G. J. McBrien, D. E. Bossi, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2000**, *6*, 69–82; b) L. Eldada, L. W. Shacklette, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2000**, *6*, 54–68.
- [2] Kürzlich erschienene Übersichten und Monographien hierzu: a) F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 17–31; b) B. H. Robinson, L. R. Dalton, A. W. Harper, A. Ren, F. Wang, C. Zhang, G. Todorova, M. Lee, R. Anisfeld, S. Garner, A. Chen, W. H. Steier, S. Houbrech, A. Persoons, I. Ledoux, J. Zyss, A. K.-Y. Jenn, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 35–50; c) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, *388*, 845–851; d) *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1–278 (Sonderheft über nichtlineare optische Eigenschaften in der Chemie (Hrsg.: D. M. Burland); e) *Molecular Nonlinear Optics—Materials, Physics and Devices* (Hrsg.: J. Zyss), Academic Press, San Diego, CA, **1994**; f) P. N. Prasad, D. J. William, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**.
- [3] Neuere Beispiele: a) N. Lemaître, A.-J. Attias, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1420–1427; b) F. Würthner, S. Yao, J. Schilling, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, E. Mecher, F. Gallego-Gomez, K. Meerholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2810–2824; c) E. D. Rekaï, J.-B. Baudin, L. Jullien, I. Ledoux, J. Zyss, M. Blanchard-Desce, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4395–4402; d) M. Ahlheim, M. Barzoukas, P. V. Bedworth, M. Blanchard-Desce, A. Fort, Z.-Y. Hu, S. R. Marder, J. W. Perry, C. Runser, M. Staehelin, B. Zysset, *Science* **1996**, *271*, 335–337.
- [4] a) I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **2000**, *100*, 9714–9725; b) M. Y. Balakina, J. Li, V. M. Geskin, S. R. Marder, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9598–9609.
- [5] a) M. H. Davey, V. Y. Lee, L.-M. Wu, C. R. Moylan, W. Volksen, A. Knoesen, R. D. Miller, T. J. Marks, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1679–1693; b) C.-K. Park, J. Zieba, C.-F. Zhao, B. Swedek, W. M. K. P. Wijekoon, P. N. Prasad, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3713–3717; c) T. Verbiest, D. M. Burland, M. C. Jurich, V. Y. Lee, R. D. Miller, W. Volksen, *Science* **1995**, *268*, 1604–1606.
- [6] a) H. Ma, B. Chen, T. Sassa, L. R. Dalton, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 986–987; b) C. Zhang, C. Wang, J. Yang, L. R. Dalton, G. Sun, H. Zhang, W. H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 235–243; c) C. Wang, C. Zhang, M. S. Lee, L. R. Dalton, H. Zhang, W. H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2359–2363; d) C. Zhang, L. R. Dalton, M.-C. Oh, H. Zhang, W. H. Steier, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3043–3050; e) H. Ma, A. K.-Y. Jen, J. Wu, X. Wu, S. Liu, C.-F. Shu, L. R. Dalton, S. R. Marder, S. Thayumanavan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2218–2225.
- [7] Bauteile mit ausgerichteten Polymeren: a) H. Zhang, M.-C. Oh, A. Szep, W. H. Steier, C. Zhang, L. R. Dalton, H. Erlig, Y. Chang, D. H. Chang, H. R. Fetterman, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3136–3138; b) Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, W. H. Steier, *Science* **2000**, *288*, 119–122; c) Übersicht: L. R. Dalton, *Opt. Eng.* **2000**, *39*, 589–595.
- [8] Beispiele für intrinsisch azentrische Materialien: a) H. Schwartz, R. Mazor, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, J. T. Klug, E. Kovalev, G. Meshulam, G. Berkovic, Z. Kotler, S. Efriam, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5914–5921; b) M. E. van der Boom, G. Evmenenko, P. Dutta, T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 393–397.
- [9] a) F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2054–2057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1978–1981; b) L. R. Dalton, A. W. Harper, B. H. Robinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 4842–4847; c) S. Di Bella, G. Lanza, I. Fragalà, S. Yitzchaik, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3003–3006.
- [10] a) N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, U. Banin, *Science* **2002**, *295*, 1506–1508; b) Y. G. Zhao, A. Wu, H. L. Lu, S. Chang, W. K. Lu, S. T. Ho, M. E. van der Boom, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 587–589.
- [11] Neuere Beispiele dendritischer Systeme: a) H. Le Bozec, T. Le Bourder, O. Maury, A. Bondon, I. Ledoux, S. Deveau, J. Zyss, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1677–1681; b) A. Adronov, J. M. J. Fréchet, G. S. He, K.-S. Kim, S.-J. Chung, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2838–2841.