



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116249733 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 09

(21) 申请号 202180066265.X

T · 弗莱彻

(22) 申请日 2021.10.29

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

(30) 优先权数据

2017227.6 2020.10.30 GB

专利代理师 王海宁

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.28

(51) Int.Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/080224 2021.10.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/090523 EN 2022.05.05

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 M · 罗伯特斯 P · 加韦尔

P · 本泽尔 J · 皮洛 M · 卡斯

S · 金 M · 哈姆弗里斯

权利要求书3页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

手性聚合物和其用途

(57) 摘要

一种手性聚合物,其包括重复单元,所述重复单元具有:安置在第一平面中的第一平面基团;安置在与所述第一平面不同的第二平面中的第二平面基团;连接所述第一平面基团和所述第二平面基团的键或基团;以及连接第一平面基团和所述第二平面基团的第一二价结合基团。所述聚合物可以用作电光调制器的活性材料。

1. 一种手性聚合物,其包括重复单元,所述重复单元具有:安置在第一平面中的第一平面基团;安置在与所述第一平面不同的第二平面中的第二平面基团;连接所述第一平面基团和所述第二平面基团的键或基团;以及连接第一平面基团和所述第二平面基团的第一二价结合基团。

2. 根据权利要求1所述的聚合物,其中所述重复单元通过第一键和第二键与相邻的重复单元结合,并且其中所述第一键与所述第二键之间的角度为 $180^\circ \pm 10^\circ$ 。

3. 根据权利要求2所述的聚合物,其中所述第一键和所述第二键是共线的。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物,其中所述重复单元包括第二二价结合基团。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物,其中所述第一平面与所述第二平面之间的角度在 $1-89^\circ$ 的范围内。

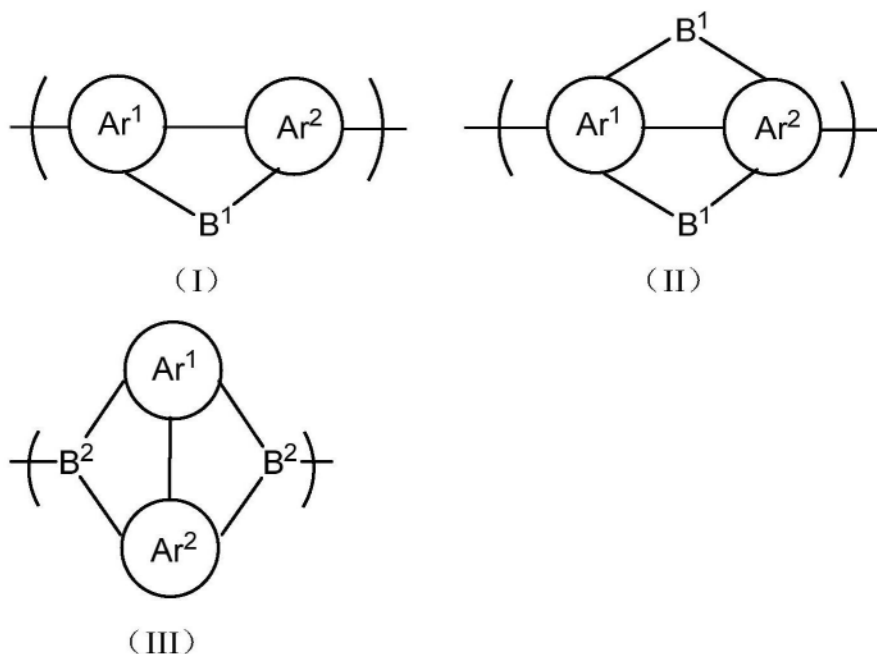
6. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物,其中所述第一平面基团和所述第二平面基团分别为第一亚芳基或亚杂芳基和第二亚芳基或亚杂芳基,并且其中所述第一亚芳基或亚杂芳基和所述第二亚芳基或亚杂芳基中的每一个独立地为未经取代的或被一个或多个取代基取代。

7. 根据权利要求6所述的聚合物,其中所述第一亚芳基或亚杂芳基和所述第二亚芳基或亚杂芳基通过直接键连接。

8. 根据权利要求7所述的聚合物,其中所述直接键平行于所述聚合物的轴线。

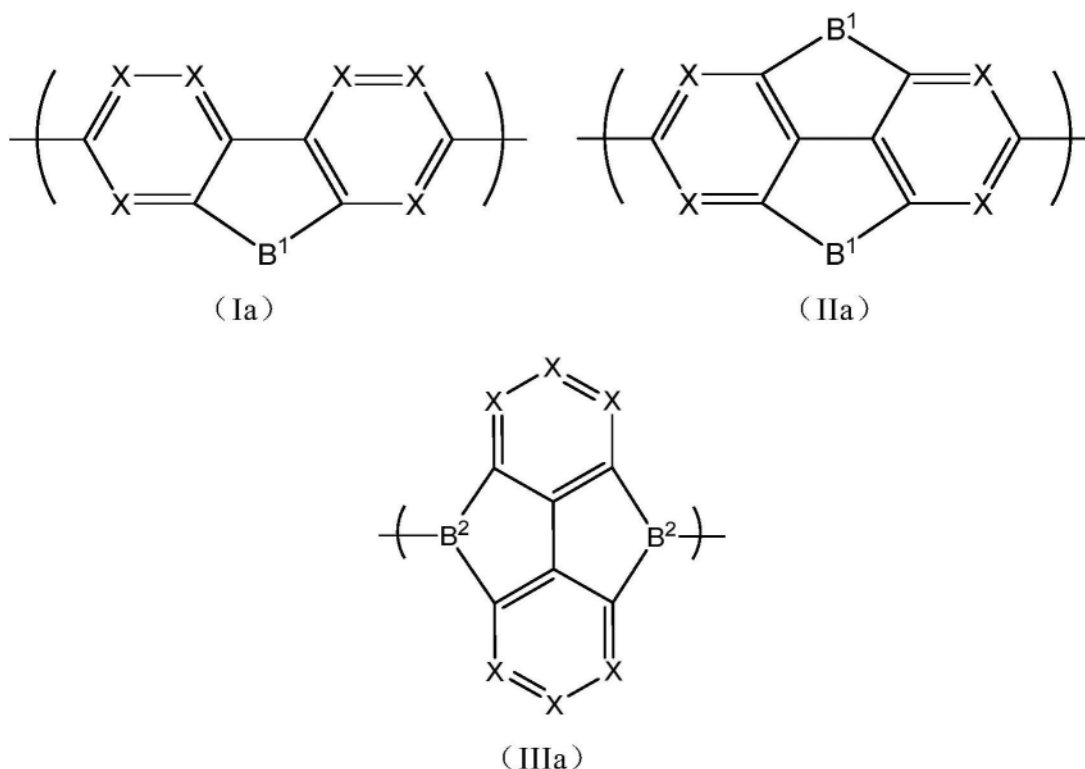
9. 根据权利要求7所述的聚合物,其中所述直接键垂直于所述聚合物的轴线。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物,其中所述重复单元选自式(I) - (III):

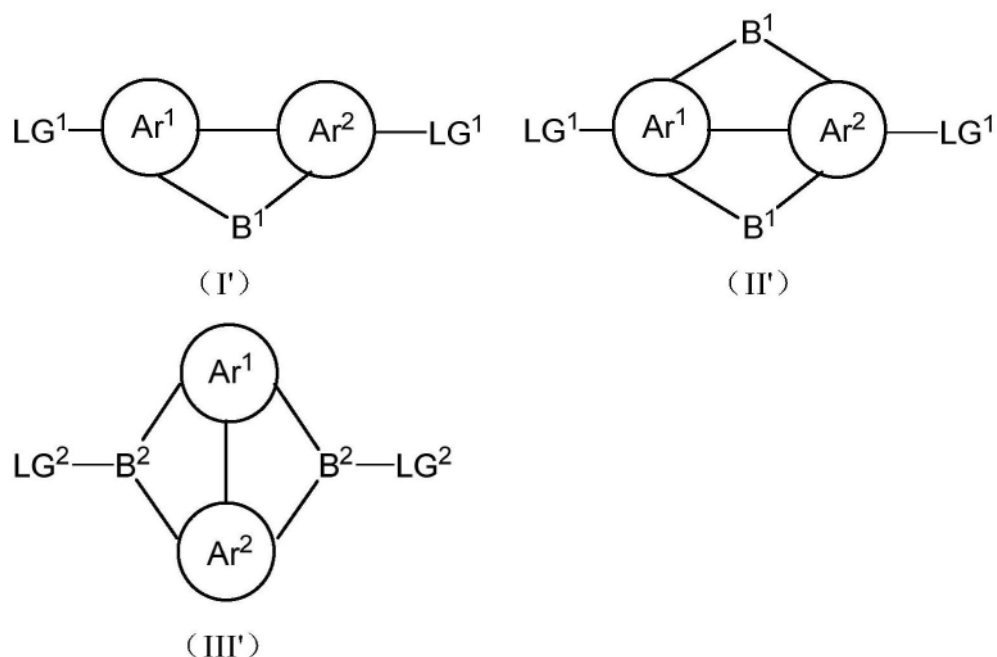


其中 $Ar^1$ 为未经取代的或被一个或多个取代基取代的亚芳基或亚杂芳基; $Ar^2$ 为未经取代的或被一个或多个取代基取代的亚芳基或亚杂芳基; $B^1$ 在每次出现时为二价结合基团,并且 $B^2$ 在每次出现时独立地为二价结合基团。

11. 根据权利要求10所述的聚合物,其中所述重复单元选自式(Ia) - (IIIa):



12. 一种式(I')或(II')或(III')的手性单体:



其中Ar<sup>1</sup>为未经取代的或被一个或多个取代基取代并且安置在第一平面中的亚芳基或亚杂芳基;Ar<sup>2</sup>为未经取代的或被一个或多个取代基取代并且安置在不同于所述第一平面的第二平面中的亚芳基或亚杂芳基;B<sup>1</sup>在每次出现时独立地为二价结合基团;B<sup>2</sup>在每次出现时独立地为二价结合基团;LG<sup>1</sup>在每次出现时独立地为离去基团;并且LG<sup>2</sup>在每次出现时独立地为离去基团。

13. 根据权利要求12所述的手性单体,其中LG<sup>1</sup>在每次出现时为与Ar<sup>1</sup>或Ar<sup>2</sup>的芳香族碳原子结合的卤化物、假卤化物或硼酸或酯;并且LG<sup>2</sup>为与B<sup>2</sup>的N原子结合的H。

14. 一种形成聚合物的方法,所述方法包括使根据权利要求12或13所述的单体聚合。
15. 一种电光调制器,其包括聚合物膜和电极,所述电极用于跨所述聚合物膜施加电场,其中所述聚合物膜包括手性聚合物。
16. 根据权利要求16所述的电光调制器,其中所述手性聚合物如根据权利要求1至11中任一项所述。
17. 一种用于传输数据的光学互连,所述光学互连包括:  
根据权利要求15或16所述的电光调制器;以及  
光源,所述光源耦接到所述电光调制器的输入;  
其中所述电光调制器被配置成调制由所述光源发出的光。
18. 根据权利要求17所述的光学互连,其进一步包括光纤,所述光纤在第一端处耦接到所述电光调制器的输出以接收经调制的光。
19. 根据权利要求18所述的光学互连,其进一步包括光检测器,所述光检测器耦接到所述光纤的第二端。
20. 一种系统,其包括:  
根据权利要求17至19中任一项所述的光学互连;  
第一装置;以及  
第二装置;  
其中所述光学互连被配置成将数据从所述第一装置传输至所述第二装置。
21. 根据权利要求20所述的系统,其进一步包括根据权利要求17至19中任一项所述的第二光学互连,所述第二光学互连被配置成将数据从所述第二装置传输至所述第一装置。

## 手性聚合物和其用途

### 背景技术

[0001] 本公开涉及手性聚合物和其在电光调制器中的应用。

[0002] 近年来,处理器速度和所生成的数据量两者的快速增长需要数据传输构件的带宽对应增加。

[0003] 用于将电信号转换为光信号的电光调制器(EOM)是已知的,其中EOM含有在固体状态下具有非零超极化率的材料,即所述材料的折射率随着所施加的电场而改变。已知用于电光切换的无机材料是铌酸锂( $\text{LiNbO}_3$ )。

[0004] 具有强基态偶极矩的偶极(供体-受体)有机分子的光电性质在例如Dalton和Benight, ‘有机电光材料和装置的理论指导设计(Theory guided design of organic electro-optic materials and devices)’,《聚合物(Polymers)》,2011,3,1325-1351中进行了描述。

[0005] Zyss和Ledoux ‘多极介质中的非线性光学:理论与实验(Nonlinear Optics in Multipolar Media:Theory and Experiments)’,《化学评论(Chem.Rev.)》,1994,94,77-105公开了八极有机非线性分子。

[0006] 在没有供体-受体基序的共轭聚合物的溶液中也观察到了强超极化率,所述聚合物例如Cleuvenbergen等人, ‘共轭聚合物中创纪录的高超极化率(Record-high hyperpolarizabilities in conjugated polymers)’,《材料化学杂志C(J.Mat.Chem C)》,2014,2,4533中所公开的聚菲(polyphenanthrene)和Deckers等人, ‘聚(3-烷基噻吩)表现出意想不到的二阶非线性光学响应(Poly(3-alkylthiophene)s show unexpected second-order nonlinear optical response)’,《化学通讯(Chem Commun)》,2014,50,2741-43中所公开的聚噻吩。

[0007] Verbiest等人参考: ‘超分子手性对非线性光学性质的强增强作用(Strong enhancement of nonlinear optical properties through supramolecular chirality)’,《科学(Science)》,1998,第282卷,913公开了由分子的超分子阵列构成的手性螺烯的朗穆尔-柏拉盖膜(Langmuir Blodgett film)。

[0008] Ostroverkhov等人, “非极性手性材料中的二阶谐波产生:分子与宏观性质之间的关系(Second-harmonic generation in nonpolar chiral materials:relationship between molecular and macroscopic properties)”《美国光学学会杂志B(J.Opt.Soc.Am.B)》,第18卷,第12期,2001,第1858-1865页公开了在手性介质中轴向对齐的非线性光学发色团中产生光学二阶谐波的定向气体模型。

### 发明内容

[0009] 在一些实施例中,本公开提供了一种手性聚合物,其包括重复单元,所述重复单元具有:安置在第一平面中的第一平面基团;安置在与所述第一平面不同的第二平面中的第二平面基团;连接所述第一平面基团和所述第二平面基团的键或基团;以及连接第一平面基团和所述第二平面基团的第一二价结合基团。

[0010] 在一些实施例中,本公开提供了一种电光调制器,其包括聚合物膜和电极,所述电极用于跨所述聚合物膜施加电场,其中所述聚合物膜包括手性聚合物。

[0011] 应当理解,如本文所描述的手性聚合物是含有对映体过量的手性重复单元的聚合物。同样,如本文所描述的手性单体是这样的单体,其含有过量的所述单体的某一对映体。如本文所描述的手性单体或聚合物是光学活性的,例如,其具有非零圆二色性。

[0012] 任选地,所述重复单元通过第一键和第二键与相邻的重复单元结合,并且其中所述第一键与所述第二键之间的角度为 $180^\circ \pm 10^\circ$ 。

[0013] 任选地,所述第一键和第二键是共线的。

[0014] 任选地,重复单元包括第二二价结合基团。

[0015] 任选地,所述第一平面与所述第二平面之间的角度在 $1-89^\circ$ 的范围内。

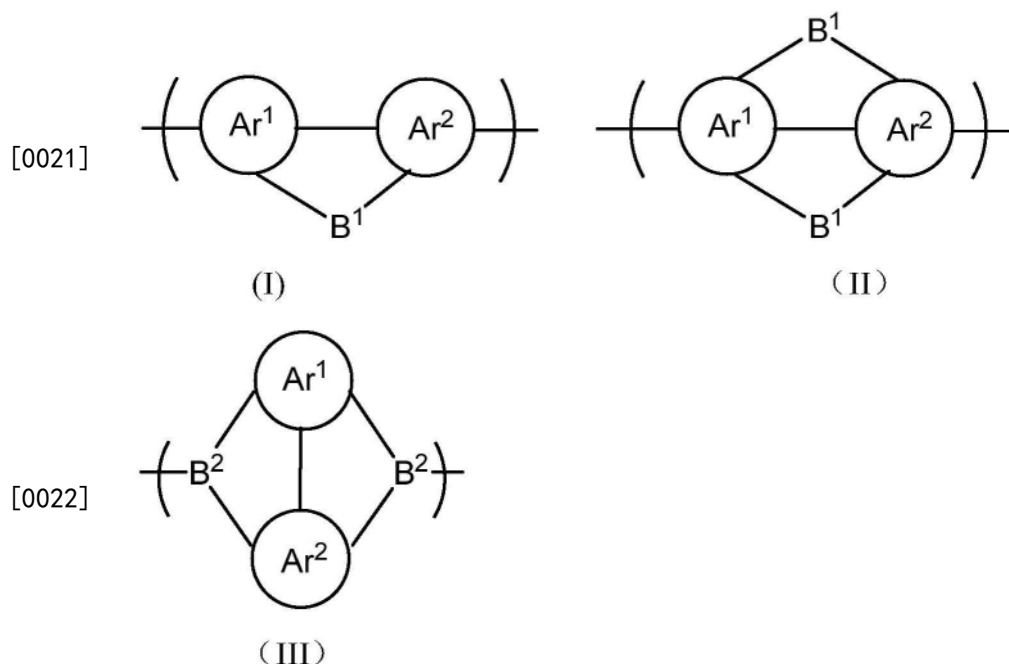
[0016] 任选地,所述第一平面基团和所述第二平面基团分别为第一亚芳基或亚杂芳基和第二亚芳基或亚杂芳基,并且其中所述第一亚芳基或亚杂芳基和所述第二亚芳基或亚杂芳基中的每一个独立地为未经取代的或被一个或多个取代基取代。

[0017] 任选地,所述第一亚芳基或亚杂芳基和所述第二亚芳基或亚杂芳基通过直接键连接。

[0018] 任选地,所述直接键平行于所述聚合物的轴线。

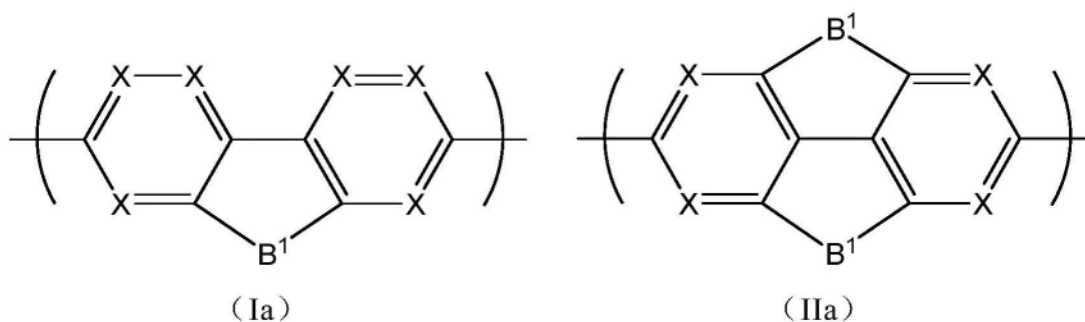
[0019] 任选地,所述直接键垂直于所述聚合物的轴线。

[0020] 任选地,所述重复单元选自式(I) - (III) :

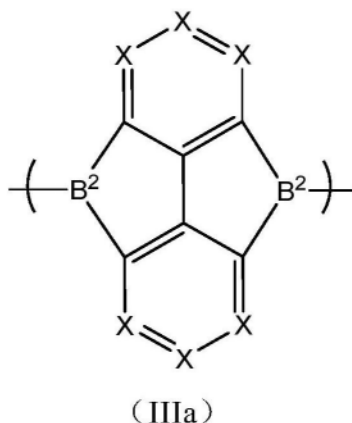


[0023] 其中 $Ar^1$ 为未经取代的或被一个或多个取代基取代的亚芳基或亚杂芳基; $Ar^2$ 为未经取代的或被一个或多个取代基取代的亚芳基或亚杂芳基; $B^1$ 为二价结合基团,并且 $B^2$ 在每次出现时独立地为二价结合基团。

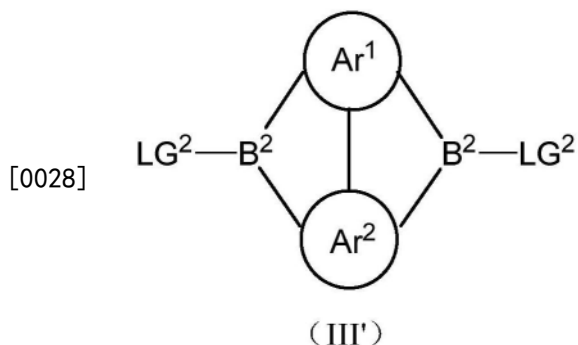
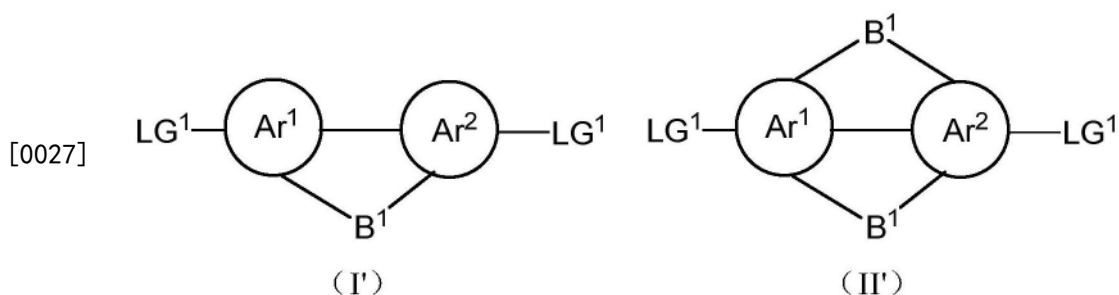
[0024] 任选地,所述重复单元选自式(Ia) - (IIIa) :



[0025]



[0026] 在一些实施例中,本公开提供了一种式(I')、(II')或(III')的单体:



[0029] 其中Ar<sup>1</sup>为未经取代的或被一个或多个取代基取代并且安置在第一平面中的亚芳基或亚杂芳基;Ar<sup>2</sup>为未经取代的或被一个或多个取代基取代并且安置在不同于所述第一平面的第二平面中的亚芳基或亚杂芳基;B<sup>1</sup>在每次出现时独立地为二价结合基团;B<sup>2</sup>在每次出现时独立地为二价结合基团;LG<sup>1</sup>在每次出现时独立地为离去基团;并且LG<sup>2</sup>在每次出现时独立地为离去基团。

[0030] 任选地,LG<sup>1</sup>在每次出现时为与Ar<sup>1</sup>或Ar<sup>2</sup>的芳香族碳原子结合的卤化物、假卤化物或硼酸或酯;并且LG<sup>2</sup>为与B<sup>2</sup>的N原子结合的H。

[0031] 在一些实施例中,本公开提供了一种形成聚合物的方法,所述方法包括使如本文所描述的单体聚合。

[0032] 在一些实施例中,本公开提供了一种电光调制器,其包括聚合物膜,其中所述聚合物膜包括手性聚合物。

[0033] 任选地,所述手性聚合物包括重复单元,所述重复单元具有:安置在第一平面中的第一平面基团;安置在与所述第一平面不同的第二平面中的第二平面基团;连接所述第一平面基团和所述第二平面基团的键或基团;以及连接第一平面基团和所述第二平面基团的第一二价结合基团。

[0034] 在一些实施例中,本公开提供了一种用于传输数据的光学互连,所述光学互连包括:

[0035] 如本文所描述的电光调制器;以及

[0036] 光源,所述光源耦接到所述电光调制器的输入;

[0037] 其中所述电光调制器被配置成调制由所述光源发出的光。

[0038] 任选地,所述光学互连进一步包括光纤,所述光纤在第一端处耦接到所述电光调制器的输出以接收经调制的光。

[0039] 任选地,所述光学互连进一步包括光检测器,所述光检测器耦接到所述光纤的第二端。

[0040] 在一些实施例中,本公开提供了一种系统,其包括:

[0041] 如本文所描述的光学互连;

[0042] 第一装置;以及

[0043] 第二装置;

[0044] 其中所述光学互连被配置成将数据从所述第一装置传输至所述第二装置。

[0045] 任选地,所述系统包括如本文所描述的第二光学互连,所述第二光学互连被配置成将数据从所述第二装置传输至所述第一装置。

## 附图说明

[0046] 所公开的技术和附图描述了所公开技术的一些实施方案。

[0047] 图1展示了聚噻吩链的不同可能构象;

[0048] 图2展示了根据一些实施例的重复单元;

[0049] 图3示意性地展示了根据一些实施例的电光调制器;

[0050] 图4A示意性地展示了输入到如图3所示的电光调制器的光;

[0051] 图4B示意性地展示了施加到如图3所示的电光调制器的电信号;以及

[0052] 图4C示意性地展示了从如图3所示的电光调制器输出的光。

[0053] 附图未按比例绘制并且具有各种观点和透视图。附图是一些实施方案和实例。另外地,出于讨论所公开技术的一些实施例的目的,一些组件和/或操作可以被分成不同的块或组合成单个块。此外,虽然技术可采用各种修改和替代形式,但是在附图中已经通过举例示出了具体实施例并且在下文中对其进行详细描述。然而,并不旨在将本技术限制于所描述的特定实施方案。相反,技术旨在涵盖落入由所附权利要求限定的技术的范围内的所有修改、等效物和替代方案。

## 具体实施方式

[0054] 除非上下文清楚地另外要求,否则在整个说明书和权利要求书中,词语“包括(comprise)”、“包括(comprising)”等应在包含性的意义上解释,而不是在排他性或穷举的意义上,也就是说,在“包含但不限于”的意义上解释。另外地,当在本申请中使用,词语“本文”、“上文”、“下文”和类似意义的词语是指本申请整体,而不是指本申请的任何特定部分。在上下文允许的情况下,具体实施方式中使用单数或复数的词语也可以分别包含复数或单数。提及两个或多个项目的列表时,“或”一词涵盖了对所述词的所有以下解释:列表中的任何项目、列表中的所有项目以及列表中项目的任何组合。当在本申请中使用,提及“在另一层之上的层”意味着层可以直接接触或者可以存在一个或多个中间层。当在本申请中使用,对“在另一层上的层”的提及意味着层直接接触。除非另有明确说明,对特定原子的提及包含所述原子的任何同位素。

[0055] 本文所提供的技术的教导可以应用于其它系统,不一定是下文描述的系统。下文所描述的各个实例的元素和动作可以组合以提供所述技术的进一步实施方案。所述技术的一些替代性实施方案不仅可以包含对下文提到的那些实施方案的另外的元素,而且还可以包含更少的元素。

[0056] 鉴于以下详细描述,可以对技术做出这些和其它改变。虽然描述描述了所述技术的某些实例,并且描述了所设想的最佳模式,但无论描述出现多么详细,都可以以多种方式实践所述技术。如上所述,当描述技术的某些特征或方面时使用的特定术语不应被视为暗示所述术语在本文中重新定义以限于所述技术的与所述术语相关的任何具体特性、特征或方面。通常,在以下权利要求中使用的术语不应被解释为将技术限于说明书所公开的具体实例,除非具体实施方式部分明确定义了此类术语。因此,所述技术的实际范围不仅涵盖所公开的实例,还涵盖实践或实施权利要求中的技术的所有等效方式。

[0057] 为了减少权利要求的数量,所述技术的某些方面在下文以某些权利要求形式呈现,但是申请人以任何数量的权利要求形式考虑所述技术的各方面。

[0058] 在以下描述中,出于解释的目的,阐述了许多具体细节以提供对所公开技术的实施方案的透彻理解。然而,对于本领域的技术人员将显而易见的是,可以在没有这些具体细节中的一些的情况下实践所公开技术的实施例。

[0059] 本发明人已经发现,手性聚合物,即其中聚合物链含有对映体过量的手性重复单元的聚合物,可以用作电光调制器中的活性材料。

[0060] 本发明人进一步发现,重复单元的手性可以被“锁定”以提供热力学稳定的对映体。

[0061] 图1示意性地展示了聚合物链可以能够采用的不同构型,具体取决于单体间扭转角的取值。图1展示了聚噻吩链,然而可以理解的是,这可以是芳香族环或杂芳香族环的任何重复单元链。可能的构型包含右旋螺旋、左旋螺旋和非螺旋构象,例如线性或其它随机的非螺旋构象。由于大量不受约束的单体间扭转角的可能性,聚(杂)亚芳基(如聚噻吩)的单个链可能会采用大量此类构象,具体取决于环境,所述构象中的每一种都会对超极化率做出贡献。不希望受任何理论的约束,据信固体状态的此类聚合物链的轴向有序膜可以引起正、负或零净电光响应(r33)。

[0062] 本发明人已经发现,通过提供在单体结构中具有扭转的非平面手性重复单元,所

得聚合物链可以被限制为采用具有非零手性超极化率组分的静态螺旋构象。聚合物链的手性中的对映体过量可以通过使具有过量的(+)或(-)对映体之一的此类单体聚合来实现。

[0063] 对映体过量的手性重复单元可以为至少25%，更优选地至少50%，又更优选地75%或100%。对映体过量的手性重复单元可以与用于形成聚合物的对映体过量的对应单体直接对应。

[0064] 应当理解，如本文所描述的聚合物手性由聚合物链的拓扑产生，例如右旋螺旋聚合物链：左旋螺旋聚合物链的比率不是1:1。因此，本文所描述的重复单元可以包含或者可以不包含手性的立体中心或轴线。

[0065] 用于形成手性重复单元的此类对映体过量的单体可以通过包含对映体选择性反应步骤和/或手性拆分步骤的单体合成来实现。

[0066] 手性拆分步骤可以在单体合成中的任何点处进行，包含起始材料、单体中间体或单体中的任一种的外消旋混合物手性拆分。可以使用本领域的技术人员已知的任何合适的手性拆分，包含但不限于结晶或与对映体纯手性试剂反应，分离所得非对映体。

[0067] 如本文所描述的手性聚合物适当地是静态的，即在25℃下在固体状态下或在溶液中，手性重复单元转化为其光学活性镜像在热力学上不是有利的。任选地，如本文所描述的手性单体在298K下具有至少2kT，任选地至少10kT的外消旋能量。

[0068] 静态构型可以通过在聚合物的重复单元的第一平面基团与第二平面基团之间提供至少一个结合基团来实现，使得重复单元的热力学上最有利的构象是其中第一平面基团和第二平面基团位于不同平面(即扭转)的构象。应当理解，此类结合基团限制了第一平面基团和第二平面基团相对于彼此的移动自由度，并且优选地将第一平面基团和第二平面基团锁定成扭转构型。

[0069] 在一些实施例中，聚合物是共轭的，即，聚合物主链中的重复单元与相邻的重复单元直接 $\pi$ 共轭。优选地，共轭聚合物的重复单元的芳香族或杂芳香族重复单元的碳环原子直接与相邻重复单元的芳香族或杂芳香族重复单元的碳环原子结合。

[0070] 在一些实施例中，聚合物是非共轭的。在这些实施例中，聚合物可以包括含有共轭基团的重复单元，例如不与相邻重复单元共轭的芳香族或杂芳香族基团。

[0071] 优选地，通过如本文所描述的聚合物的凝胶渗透色谱法测得的聚苯乙烯当量数均分子量( $M_n$ )在约 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^8$ ，并且优选地 $1 \times 10^4$ 至 $5 \times 10^6$ 的范围内。聚合物的聚苯乙烯当量重均分子量( $M_w$ )可以为 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^8$ ，并且优选地为 $1 \times 10^4$ 至 $1 \times 10^7$ 。

#### [0072] 重复单元

[0073] 在一些实施例中，聚合物的扭转重复单元包括第一亚芳基或亚杂芳基 $Ar^1$ 和第二亚芳基或亚杂芳基 $Ar^2$ ，其中 $Ar^1$ 和 $Ar^2$ 通过单键连接并且通过至少一个结合基团进一步连接。

[0074] 任选地， $Ar^1$ 的平面与 $Ar^2$ 的平面之间的角度为1-89°，并且优选地为20-60°，如使用量子计算优化的单体结构所测量。

[0075] 使用Gaussian 09修订版D.01软件进行量子化学计算。施用DFT模型在B3LYP/6-31g(d)理论水平上对结构进行了优化。基态极小值是基于对在同一水平上计算的分析频率的分析而确定的，这些基态极小值没有显示虚频率。在B3LYP/6-31g(d)理论水平上使用DFT模型在预优化的几何结构上计算分子静态和频率相关超极化率，并且极性作业类型和其选

择如在Gaussian 09,修订版D.01中所实施。

[0076]  $Ar^1$ 和 $Ar^2$ 各自优选地选自由单环或多环芳香族或杂芳香族基团组成的组。 $C_{6-20}$ 亚芳基是优选的,例如亚苯基或亚萘基。

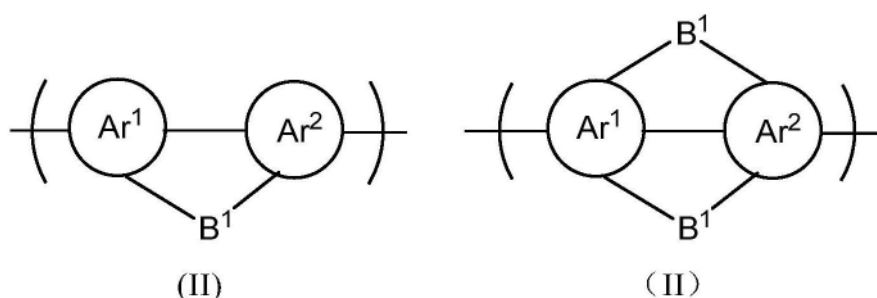
[0077]  $Ar^1$ 和 $Ar^2$ 可以相同或不同,优选地相同。

[0078] 可以选择一个或多个结合基团,以便在 $Ar^1$ 与 $Ar^2$ 之间引起扭转。这在图2中展示,其中亚苯基 $Ar^1$ 与 $Ar^2$ 之间的丙烯结合基团引起这些基团之间的扭转。

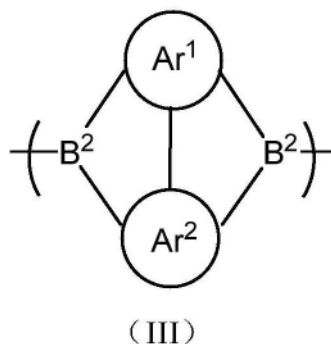
[0079] 重复单元的键A1和A2与相邻重复单元之间的角度优选地为 $180^\circ$ ,如图2所示。范围可以为 $180 \pm 35^\circ$ ,优选地为 $180 \pm 20^\circ$ ,更优选地为 $180^\circ \pm 10^\circ$ 。

[0080] 键A1和A2可以是平行的。优选地,键A1和A2是共线的,即,其位于共同的轴线上。

[0081] 在一些实施例中,扭转的重复单元可以选自式(I) - (III):



[0082]



[0083] 其中 $B^1$ 在每次出现时独立地为二价结合基团,并且 $B^2$ 在每次出现时独立地为二价结合基团。

[0084]  $Ar^1$ 和 $Ar^2$ 各自独立地为未经取代的或被一个或多个取代基取代。取代基可以在每次出现时独立地选自F、Cl、 $NO_2$ 、CN、 $NH_2$ 、OH、可以是未经取代的或被一个或多个取代基取代的芳基或杂芳基 $Ar^3$ 以及 $C_{1-12}$ 烷基,其中一个或多个不相邻的C原子可以被O、S、 $NR^6$ 替代,其中 $R^6$ 为H或取代基、CO或COO,并且一个或多个H原子可以被F替代。

[0085]  $Ar^1$ 或 $Ar^2$ 的芳基或杂芳基取代基可以是未经取代的或被选自F、Cl、CN、 $NO_2$ 或 $C_{1-12}$ 烷基的一个或多个取代基取代,其中一个或多个非相邻的C原子可以被O、S、 $NR^6$ 、CO或COO替代,并且一个或多个H原子可以被F替代。芳基或杂芳基取代基可以为 $C_6-20$ 芳基,例如苯基或萘基、单环5元或6元杂芳环或稠合的杂芳香族基团。

[0086] 在其中 $R^6$ 是取代基的情况下,其优选地是 $C_{1-20}$ 烷基。

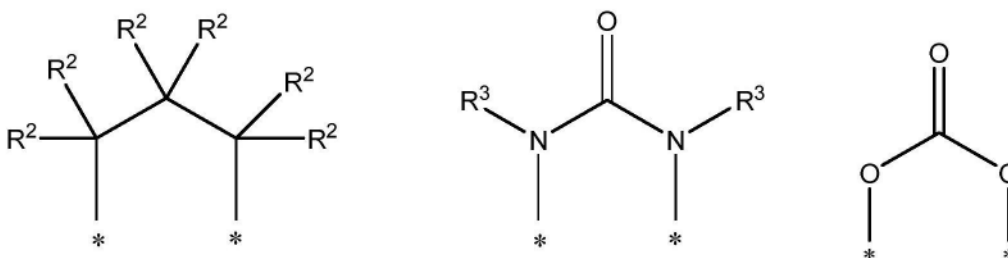
[0087] 优选的基团 $Ar^1$ 和 $Ar^2$ 为亚苯基和萘。

[0088] 在一些实施例中,式(I)或(II)的手性轴,即 $Ar^1$ 与 $Ar^2$ 之间的键,平行于聚合物主链。

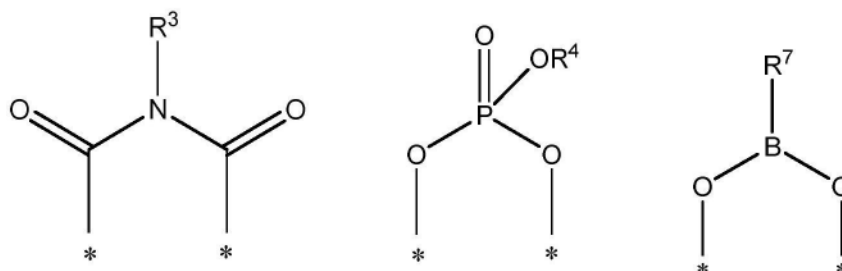
[0089] 在一些实施例中,式(III)的手性轴垂直于聚合物主链。

[0090] 优选地,  $B^1$  与  $Ar^1$  和  $Ar^2$  一起形成7元环。

[0091] 示例性  $B^1$  基团包含但不限于:



[0092]



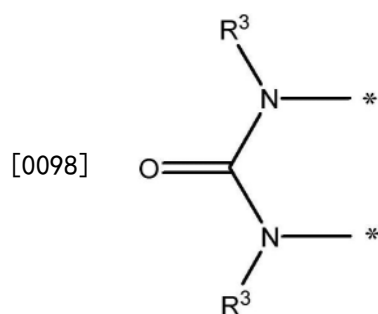
[0093] 其中  $R^2$ - $R^4$  在每次出现时独立地为H或取代基;  $R^7$  为取代基, 任选地为  $C_{1-20}$  烷基; 并且\*表示与  $Ar^1$  或  $Ar^2$  的键。

[0094]  $R^2$  在每次出现时优选地为: H; F;  $C_{1-12}$  烷基, 其中一个或多个非相邻的C原子可以被O、S、 $NR^5$ 、C=O或COO替代; 或苯基, 其可以是未经取代的或被选自  $C_{1-12}$  烷基的一个或多个取代基取代, 其中一个或多个非相邻的C原子可以被O、S、 $NR^5$ 、C=O或COO替代。

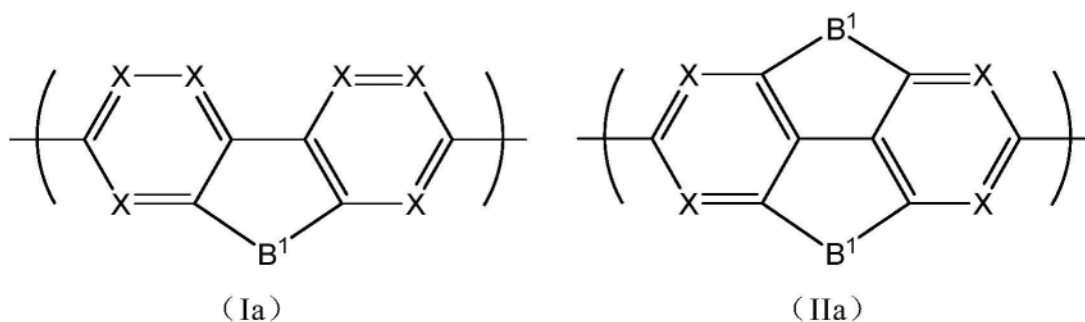
[0095]  $R^3$  和  $R^4$  在每次出现时优选地为H或  $C_{1-20}$  烷基。

[0096] 如本文任何地方所描述的  $C_{1-20}$  烷基优选地选自  $C_{1-12}$  烷基、未经取代的苯基和被一个或多个  $C_{1-12}$  烷基取代的苯基。

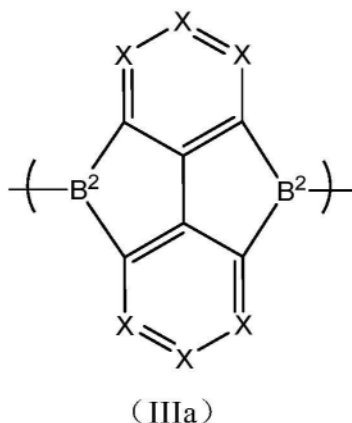
[0097] 优选地,  $B^2$  与  $Ar^1$  和  $Ar^2$  一起形成7元环。示例性结合基团  $B^2$  为:



[0099] 优选地, 式(I)、(II)和(III)分别选自式(Ia)-(IIIa):

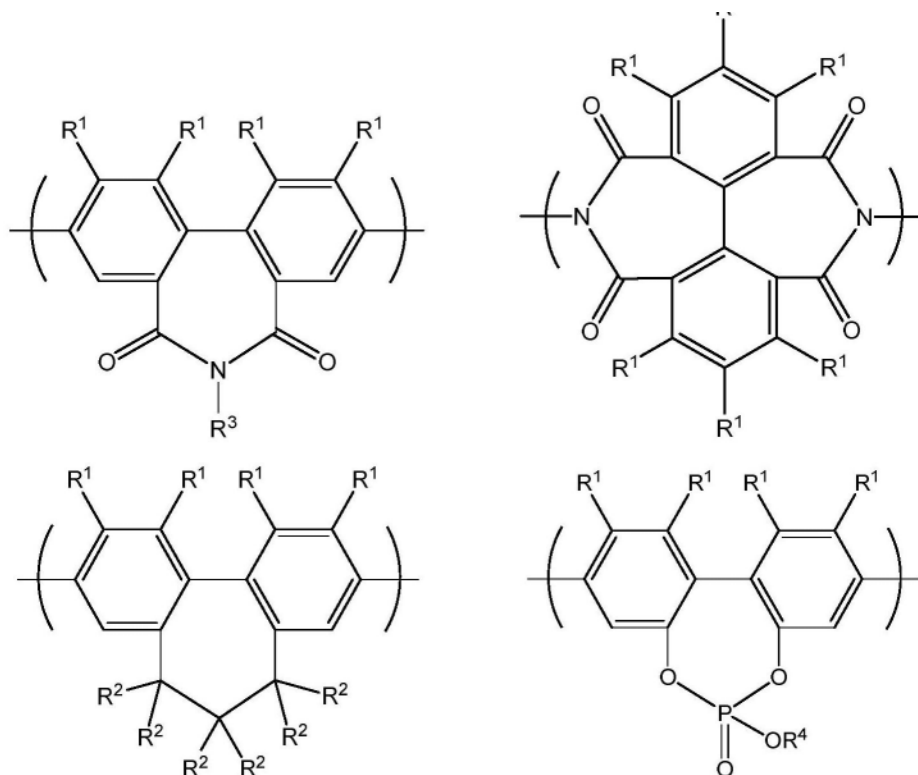


[0100]



[0101] 其中X在每次出现时为CR<sup>1</sup>或N;R<sup>1</sup>在每次出现时为H或取代基,并且与相邻碳原子连接的取代基R<sup>1</sup>可以被连接以形成芳香族环或非芳香族环。任选地,非H基团R<sup>1</sup>或通过两个R<sup>1</sup>基团的连接形成的环的取代基选自:F;Cl;NO<sub>2</sub>;CN;NH<sub>2</sub>;OH;Ar<sup>3</sup>;和C<sub>1-12</sub>烷基,其中一个或多个非相邻的C原子可以被O、S、NR<sup>6</sup>、CO或COO替代,并且一个或多个H原子可以被F替代。Ar<sup>3</sup>为如上文所描述的芳基或杂芳基。

[0102] 示例性扭转重复单元为:



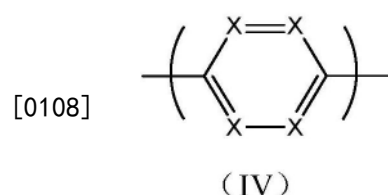
[0103]

[0104] 在一些实施例中,  $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^2$  是聚合物主链中的手性重复单元的仅有的两个亚芳基或亚杂芳基, 其不在同一平面中。在其它实施例中, 手性重复单元可以包括不在同一平面中的多于两个的亚芳基或亚杂芳基。

[0105] 在一些实施例中, 聚合物是均聚物, 例如包括式 (IIa) 或 (IIb) 的重复单元的均聚物。

[0106] 在一些实施例中, 聚合物是包括如本文所描述的扭转重复单元和一个或多个共重复单元的共聚物, 例如包括式 (IIa)、(IIb) 或 (IIc) 的重复单元和共重复单元的 AB 共聚物。优选地, 共重复单元与相邻重复单元的键之间的角度为  $180^\circ$ 。优选地, 共重复单元与相邻重复单元的键位于同一轴线上。

[0107] 优选的共重复单元具有式 (IV) :



[0109] 其中 X 在每次出现时为 N 或  $\text{CR}^1$ , 其中  $\text{R}^1$  为 H 或取代基, 如上文所描述。特别优选的共重复单元为 1,4-亚苯基。

#### [0110] 聚合物形成

[0111] 本文所描述的聚合物可以通过本领域的技术人员已知的任何方法形成。

[0112] 示例性方法是使用于分别形成均聚物或共聚物的一个或多个单体聚合, 其中每个单体具有两个卤化物离去基团, 例如 Cl、Br 或 I, 并且包含用于形成如本文所描述的重复单元的至少一个单体, 例如, 如 T. Yamamoto, “通过有机金属工艺制备导电且热稳定的  $\pi$  共轭聚(亚芳基) (Electrically Conducting And Thermally Stable  $\pi$ -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes)”, 《聚合物科学进展 (Progress in Polymer Science)》1993, 17, 1153-1205 中所描述, 所述文献的内容通过引用并入本文。

[0113] 另一种示例性方法是使具有卤化物或假卤化物 (例如, 磺酸酯) 离去基团和硼酸或硼酸酯离去基团的一个或多个单体聚合。在一些实施例中, 单体包含被两个卤化物或假卤化物基团取代的一个或多个单体以及被两个硼酸或硼酸酯基团取代的一个或多个单体, 其中所述单体包含用于形成如本文所描述的重复单元的至少一个单体。在一些实施例中, 单体可以包括被一个卤化物或假卤化物基团和一个硼酸或硼酸酯基团取代的单体或由其组成。根据此方法的聚合在例如 WO 00/53656、WO 2003/035796 和 US 5777070 中描述, 其内容通过引用并入本文。

[0114] 另一种示例性方法是使具有卤化物或假卤化物 (例如, 磺酸酯) 离去基团和氨基 ( $\text{NH}$  或  $\text{NH}_2$ ) 基团的一个或多个单体聚合。在一些实施例中, 单体包含被两个卤化物或假卤化物基团取代的一个或多个单体以及被两个氨基取代的一个或多个单体, 其中所述单体包含用于形成如本文所描述的重复单元的至少一个单体。在一些实施例中, 单体可以包括被一个卤化物或假卤化物基团和一个氨基取代的单体或由其组成。根据此方法的聚合在例如 US 9,598,539 中描述, 其内容通过引用并入本文。

#### [0115] 聚合物膜

[0116] 如本文所描述的包括手性螺旋聚合物或由手性螺旋聚合物组成的膜可以通过沉

积包括所述聚合物的溶液来形成。所述溶液包括溶解在一种或多种溶剂中的聚合物和膜的任何其它材料。

[0117] 可以将溶液沉积到衬底上,然后蒸发溶剂。可以通过本领域的技术人员已知的任何方法沉积溶液,例如旋涂、浸涂、辊涂、喷涂、刮刀涂覆、线棒涂或狭缝涂覆。

[0118] 可以在溶液沉积期间和/或之后控制聚合物链的对齐。控制聚合物链的对齐的方法包含以下中的一种或多种:通过刮刀涂覆沉积;在高于其玻璃化转变温度的温度下摩擦沉积的膜;以及在具有如孔和/或通道等的表面特征的表面上或者在图案化以引起在特定方向上的对齐的表面上对齐。

[0119] 优选地,聚合物膜的大多数聚合物链,即聚合物膜的 $>50\text{mol}\%$ 的聚合物链,被布置成 $\pm 10^\circ$ 平行于聚合物膜的对齐轴线。

[0120] 聚合物膜的对齐度可以根据膜的二向色比来测定。

[0121] 聚合物膜可以由对映体过量的手性螺旋聚合物组成,或者其可以包括一种或多种其它材料,例如一种或多种绝缘聚合物。

[0122] 应用

[0123] 图3展示了根据本公开的一些实施例的电光调制器(EOM)1。

[0124] EOM 1包括波导2,所述波导具有输入3、输出4、在输入3与输出4之间延伸的第一路径5以及在输入3与输出4之间延伸的第二路径6。输入3和输出4可以各自采用分叉结的形式,尽管可以使用用于在第一路径5与第二路径6之间基本上相等地划分入射光7的其它结构来替代分叉结结构。

[0125] 同样参考图4A,入射光7基本上是未经调制的,并且具有窄带宽。通常,入射光7由耦接到波导2的激光源(例如,激光二极管)供应。入射光可以具有与穿过聚合物膜8的良好透射和膜的稳定性相配的任何波长。可以使用典型的通信波长,例如,包含600nm、850nm、1310nm、1550nm等的波段。

[0126] 第一路径5包括聚合物膜8,所述聚合物膜使用如本文所描述的聚合物形成并且提供波导部分,穿过第一路径5的光通过所述波导部分。第一电极9和第二电极10被布置成跨聚合物膜8彼此相对,用于跨聚合物膜8施加电场。在一些实施例中,电极9、10可以直接施加到聚合物膜8上。在一些实施例中,电极9、10中的一个或两者可以通过绝缘层11与聚合物膜8分离。绝缘层11可以由有机或无机绝缘材料形成,并且可以用于改进电极9、10之间的介电击穿电阻和/或可以充当由聚合物膜8提供的波导段的更常规的光学包层。任选地,膜的厚度在100nm-10微米的范围内。尽管在图3中展示为在输入3与输出4之间部分延伸,但在一些实例中,聚合物膜8可以在输入3与输出4之间延伸。电极9、10不需要与聚合物膜8共同延伸。

[0127] 优选地,聚合物膜8的聚合物链以 $45^\circ \pm 10^\circ$ 的角度与波导传播轴线对齐。

[0128] 同样参考图4B,跨电极9、10施加时变电压信号 $V_{\text{sig}}(t)$ 以跨聚合物膜8产生时变电场 $E_{\text{sig}}(t)$ 。通常,时变电压信号 $V_{\text{sig}}(t)$ 是在导通状态12与截止状态13之间切换的二进制信号。由于聚合物膜8的电光系数 $r_{33}$ ,聚合物膜8的折射率 $n$ 也将与信号 $V_{\text{sig}}(t)$ 的导通状态12相对应的第一值 $n_1$ 与和信号 $V_{\text{sig}}(t)$ 的截止状态13相对应的第二值 $n_2$ 之间切换。

[0129] 还参考图4C,第一路径5和第二路径6的长度被布置为使得当聚合物膜8具有第二值 $n_2$ 时,沿第一路径5和第二路径6通过的光的光程差为 $n \times \lambda$ ,其中 $n$ 为整数, $n \geq 0$ 。光发生相长干涉,并且输出光14具有相对高的强度状态15。相比之下,当聚合物膜8具有第一值 $n_1$ 时,

沿第一路径5和第二路径6通过的的光的光程差为  $(n \pm 1/2) \times \lambda$  光发生相消干涉,并且输出光14具有相对低的强度状态16。

[0130] 尽管图4C中展示了第一值 $n_1$ 与低强度状态16相对应并且第二值 $n_2$ 与高强度状态15相对应,使得输出光14信号是与时变电压信号 $V_{sig}(t)$  相反的二进制信号,在其它实例中,第一值 $n_1$ 可以改为与高强度状态15相对应,而第二值 $n_2$ 与低强度状态16相对应。

[0131] 在其它实例中,第二路径6也可以包含聚合物膜8和对应的电极9、10。第一路径5和第二路径6可以被布置成使得对于包含半波长 $1/2\lambda$ 的总光程差,第一路径5在导通状态12期间提供光程差  $(n+1/4) \times \lambda$ ,而第二路径提供光程差  $(m-1/4) \times \lambda$  (其中 $m$ 为整数, $m \geq 0$ )。

[0132] 在一些实例中,输入3、输出4和两个路径5、6都可以由聚合物膜8形成,以帮助折射率与提供入射光7和/或接收输出光14的波导匹配。

[0133] 用于传输数据的光学互连(未示出)可以包含EOM 1。光源(未示出)可以耦接到EOM的输入3以提供入射光7。光源(未示出)可以是任何合适的光源,例如发光二极管(LED)和有机发光二极管(OLED)、激光二极管、有机激光二极管等。光源(未示出)可以直接耦接到EOM 1的输入3,或者可以通过一个或多个光纤(未示出)或其它波导耦接到EOM 1。EOM 1可以用于对由如上文所描述的光源发出的光7进行调制。光学互连(未示出)还可以包含光纤(未示出)或任何其它合适的波导结构,其耦接到输出4以接收经调制的输出光14。光学互连(未示出)还可以包含耦接到光纤(或其它波导结构)的相对端以接收经调制的输出光14的光检测器(未示出)。光检测器(未示出)可以是任何合适的类型,例如光电二极管,但是应当具有至少与EOM 1的预期调制速率一样快的带宽(响应时间)。

[0134] 在光学互连(未示出)的一些实例中,通向输入3的第二个波导2可以在没有任何介入光纤(未示出)的情况下耦接到光源(未示出)。另外地或可替代地,波导2的远离输出4的部分可以向上延伸至光检测器(未示出),而没有任何介入光纤(未示出)或到单独波导结构的过渡。波导2的部分的延伸对于短距离互连来说可能是优选的,而使用光纤(未示出)可以更容易地提供更长的互连。

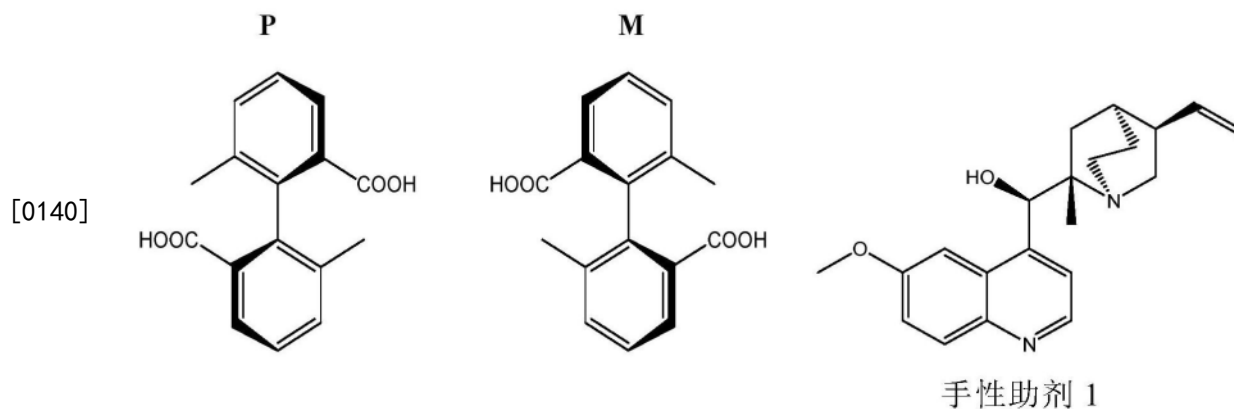
[0135] 包含EOM 1的光学互连(未示出)可以被配置成连接在第一装置(未示出)与第二装置(未示出)之间,以便将数据从第一装置传输到第二装置,或反之亦然。第二光学互连可以任选地在相反方向上传输数据。

[0136] 第一装置和第二装置(未示出)可以是任何类型的数据处理装置,并且不需要是相同类型的。包含EOM 1的光学互连(未示出)可以被配置成在一定范围的尺度上连接在第一装置(未示出)与第二装置(未示出)之间,例如,在两个完全分离的计算机之间、在单个计算机的内部组件之间(例如,将数字电子处理器连接到存储器、硬盘等)、在安装到同一电路板的组件之间或者甚至在由单个半导体晶圆形成的组件之间。例如,光学互连(未示出)可以将一对服务器、服务器内的一对机架、数字电子处理器连接到存储器或其它计算机组件、在多核数字电子处理器的一对核之间等。

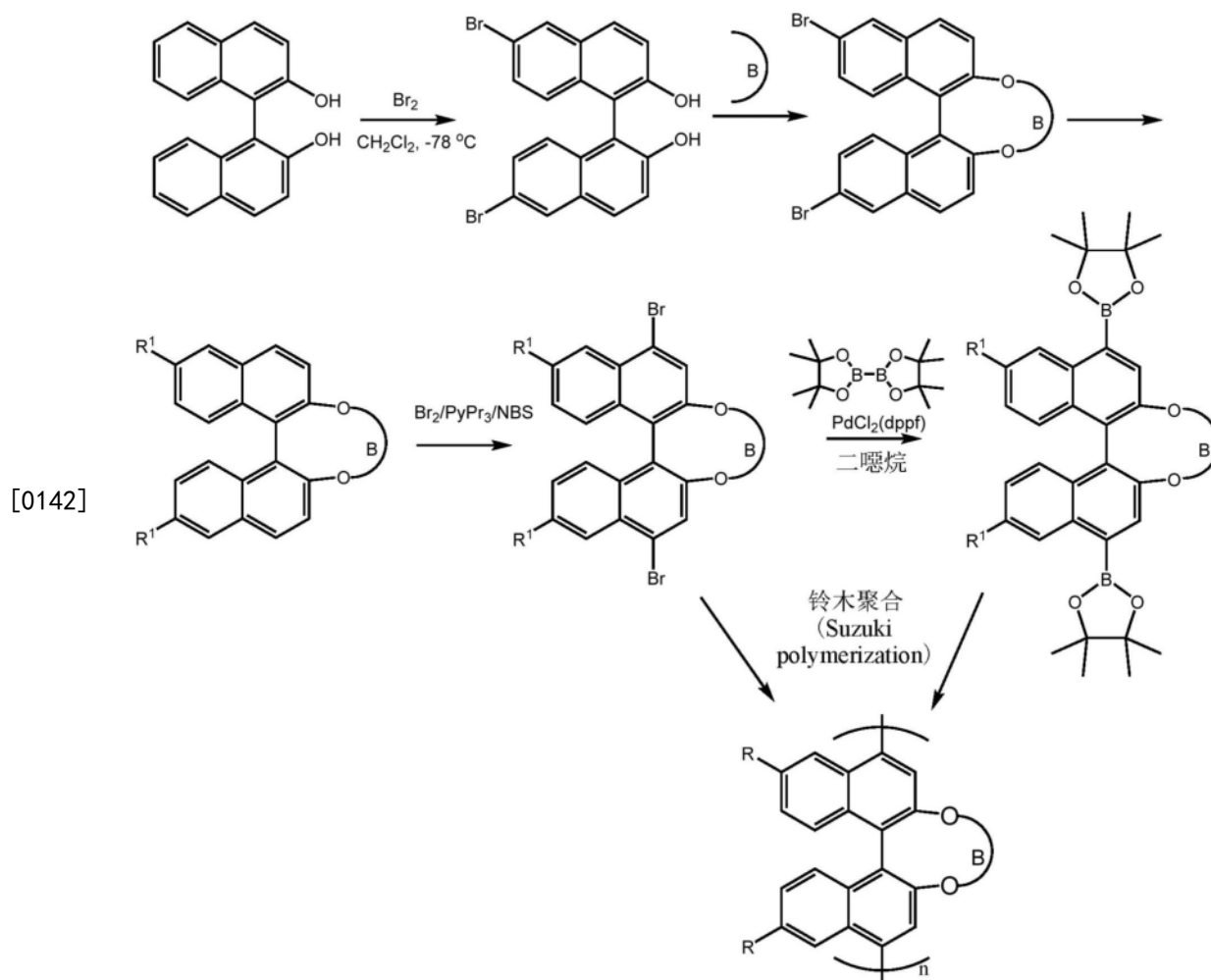
[0137] 实例

[0138] 手性中间体形成

[0139] 可以使用如奎宁等手性助剂使P和M的外消旋混合物结晶,如《有机化学杂志(J.Org.Chem.)》2002,67,3479-3486中所描述,所述文献的内容通过引用并入本文,以形成非对映体盐,其可以被分离以得到纯对映体。



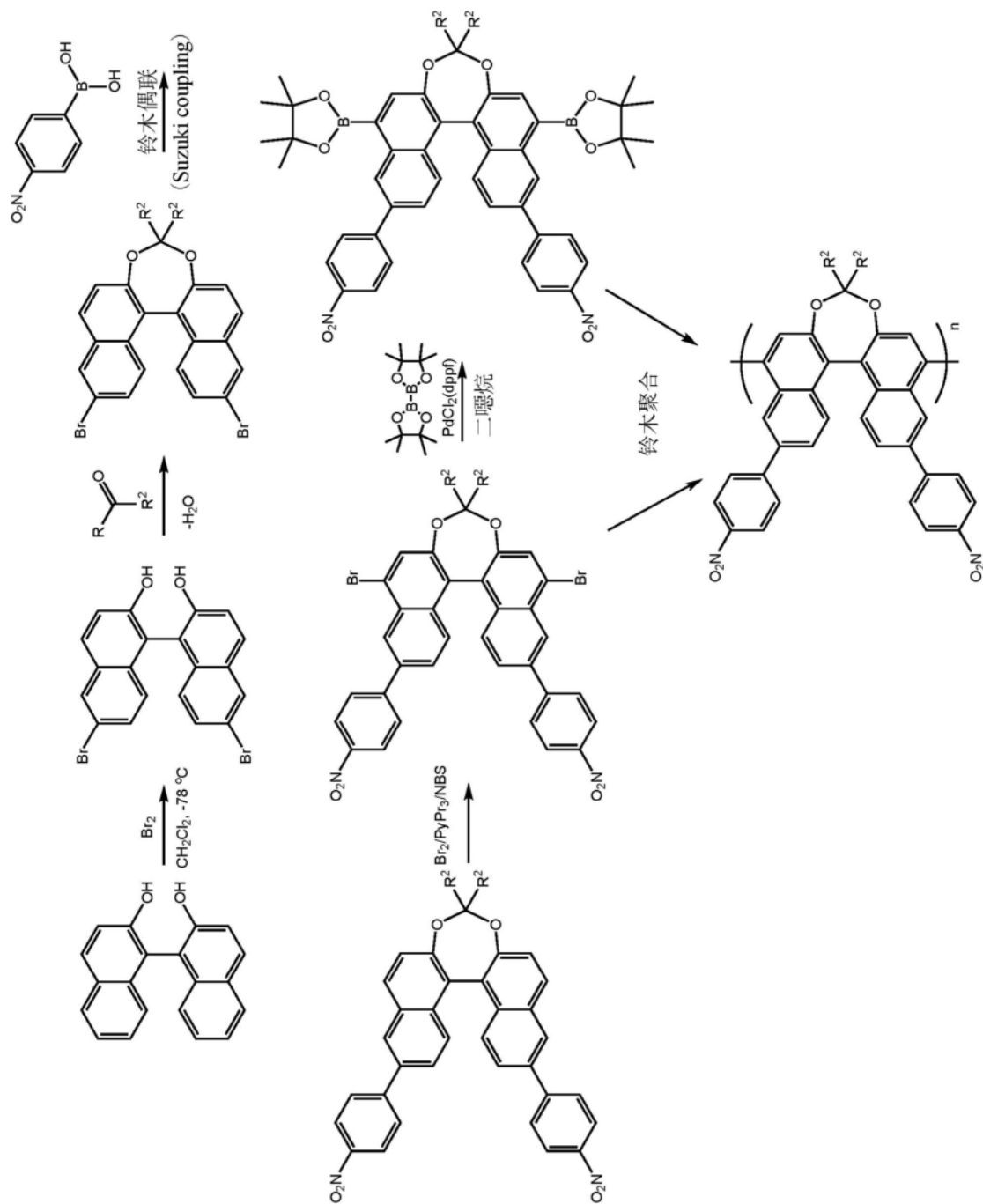
[0141] 如本文所描述的含有联萘基的手性单体可以由BINOL形成,如通用方案1所展示,其中B与binol起始材料的羟基一起形成结合基团:



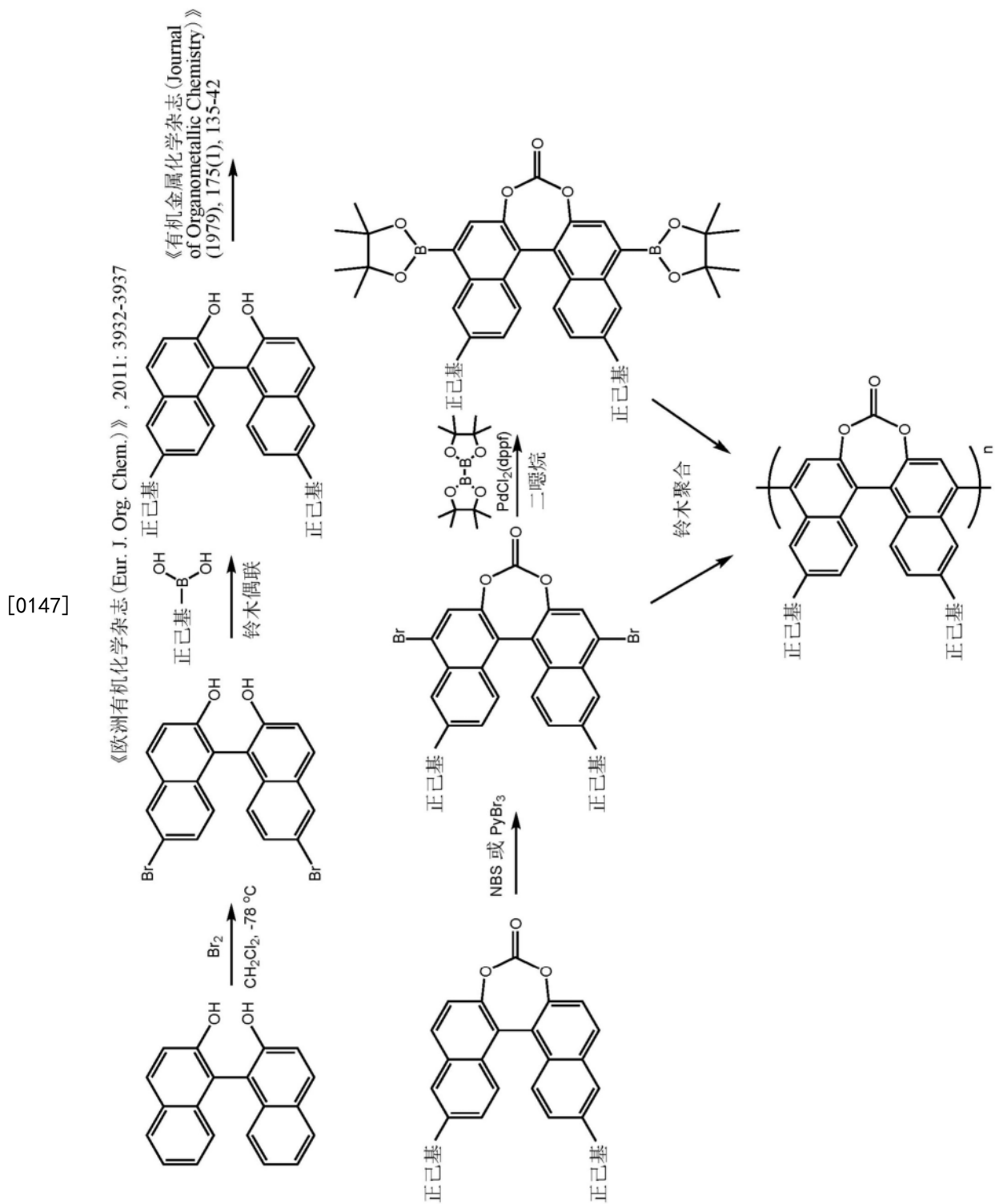
[0143] 通用方案1

[0144] 方案1A和方案1B中示出了通用方案1的具体实例

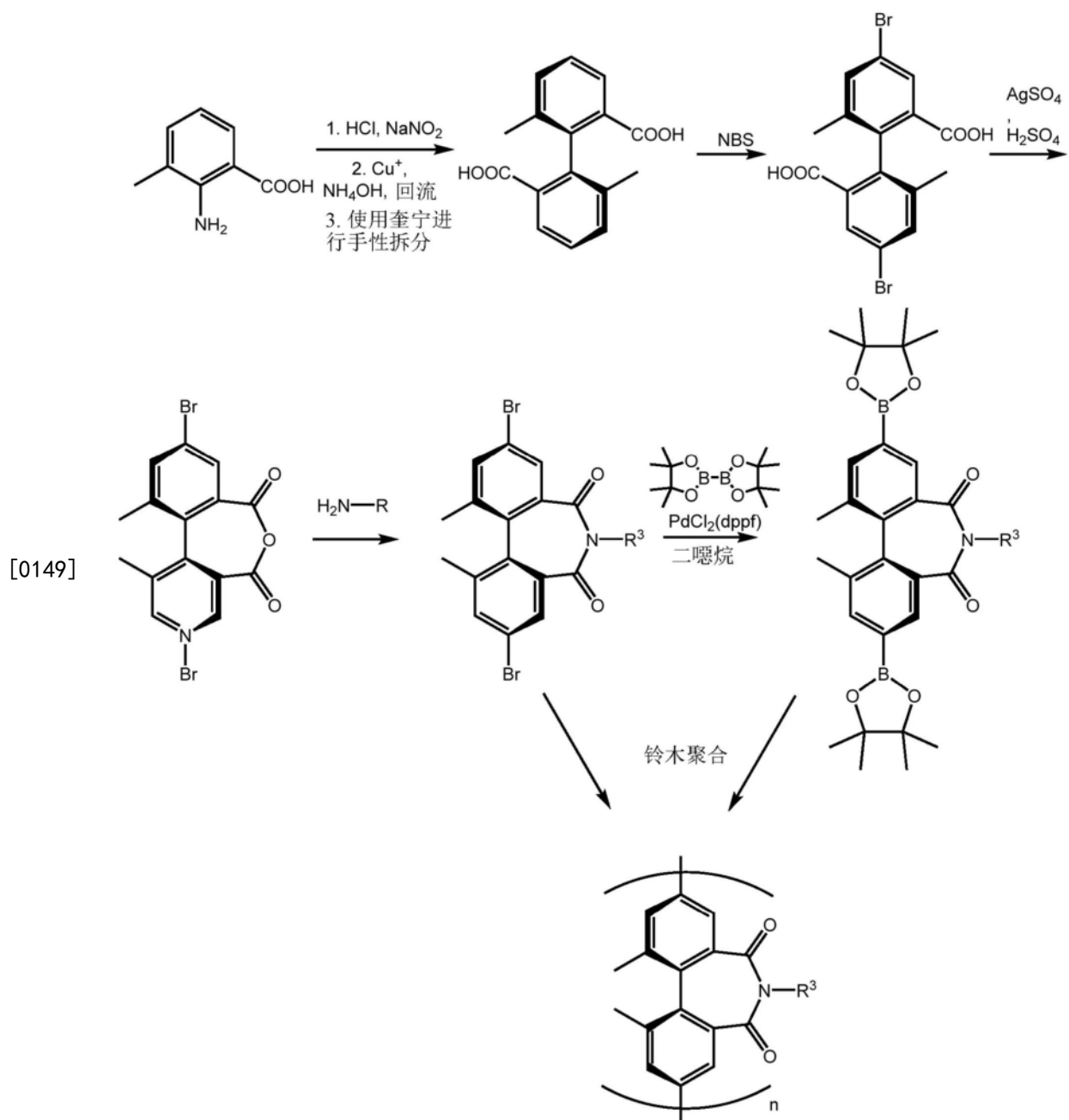
[0145]



[0146] 方案1A

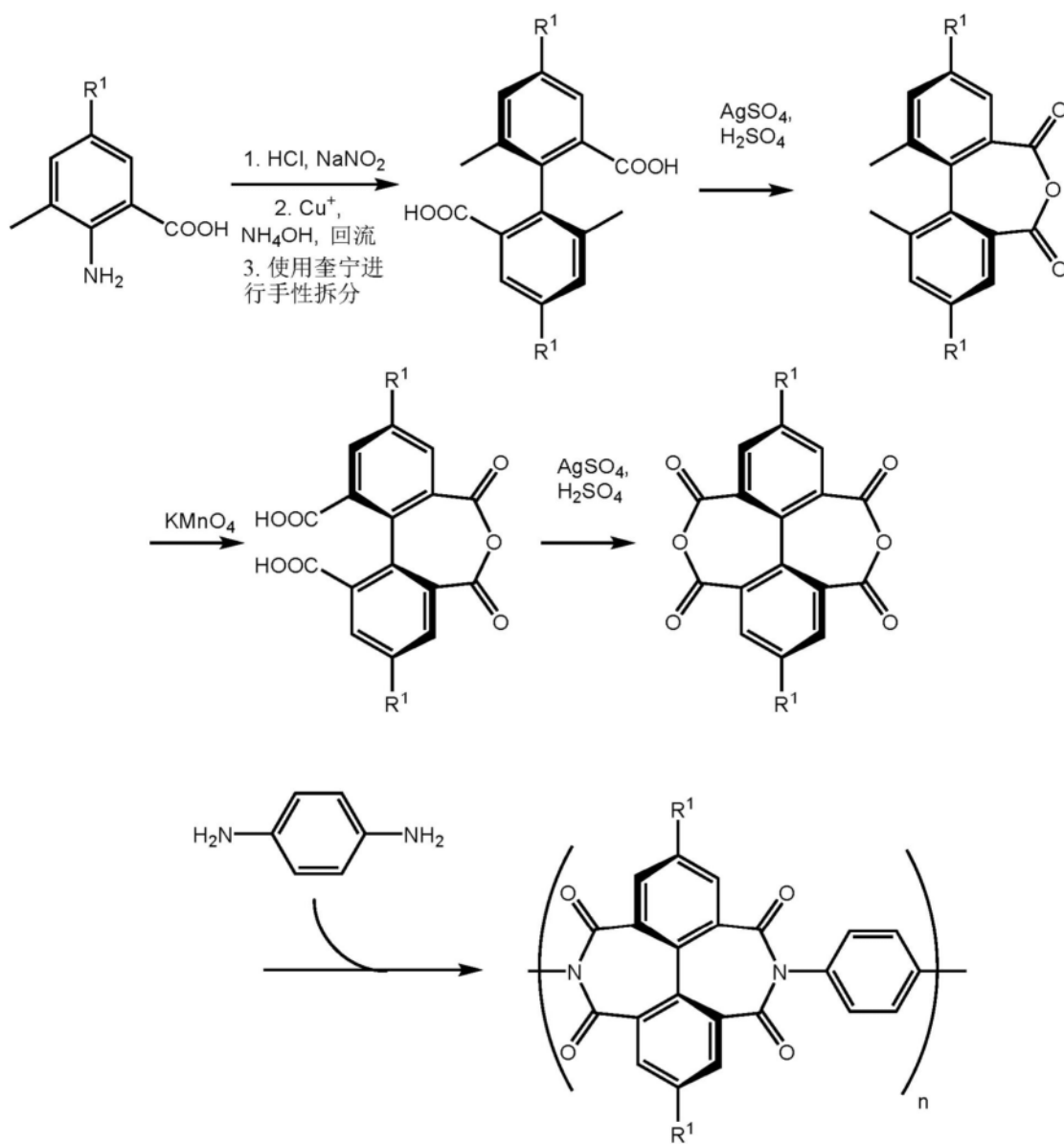


[0148] 方案1B方案2A-2C中示出了含有手性联苯基的单体和聚合物的示例性合成。



[0150] 方案2A

[0151]



[0152] 方案2B



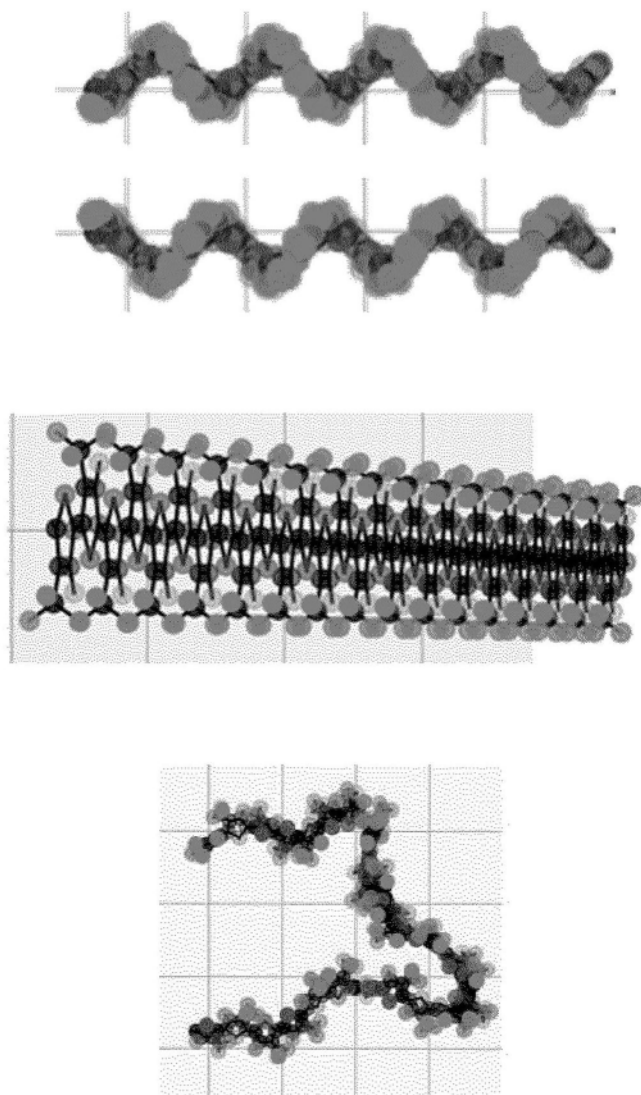


图1

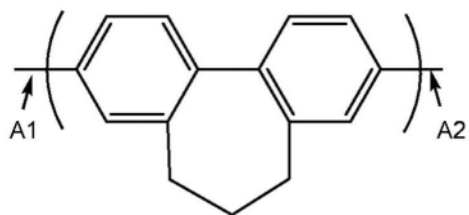


图2

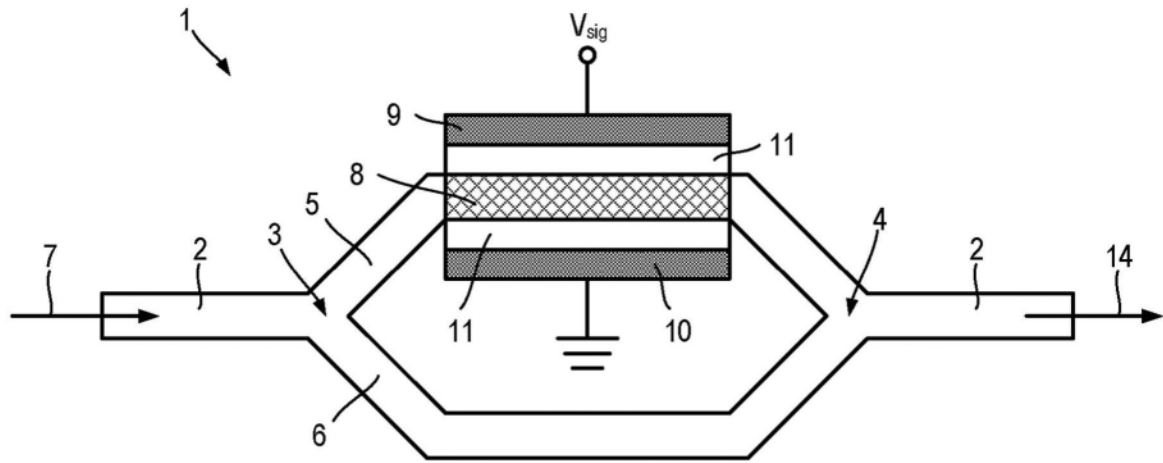


图3

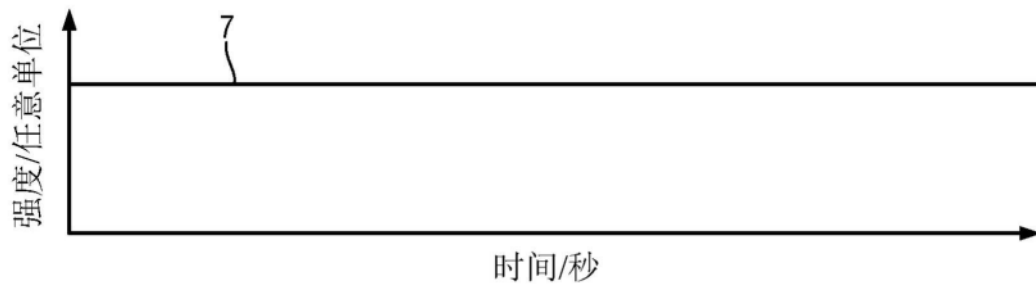


图4A

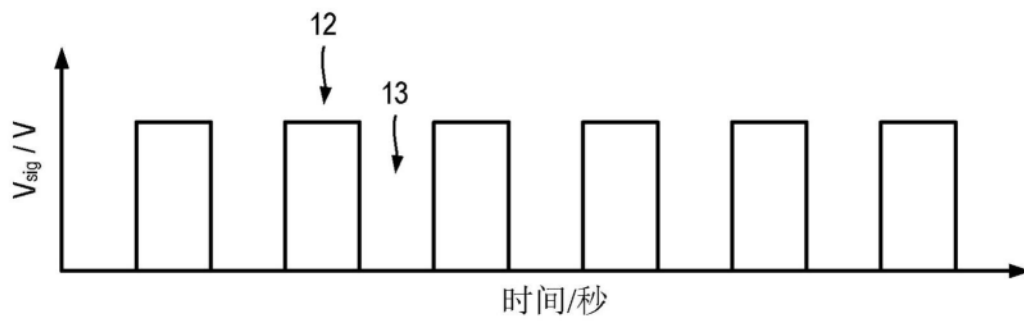


图4B

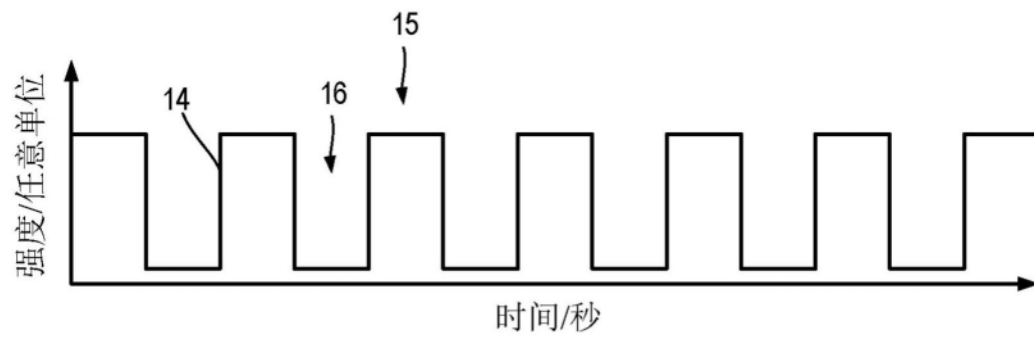


图4C