

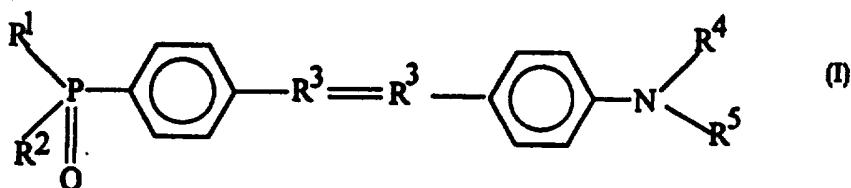


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C07F 9/53, G02F 1/35, C07F 9/6509, C08F 30/02</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/22993</b>
			(43) Date de publication internationale: <b>1er août 1996 (01.08.96)</b>
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR96/00107</b>		(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Date de dépôt international: <b>23 janvier 1996 (23.01.96)</b>			
(30) Données relatives à la priorité: 95/00765 24 janvier 1995 (24.01.95) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMIS- SARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75015 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cédex 16 (FR).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LEQUAN, Minh [FR/FR]; 74, avenue Paul-Valéry, F-92160 Antony (FR). CHANE CHING, Kathleen [FR/FR]; 3, allée de l'Orangerie, F-95600 Eaubonne (FR). KAJZAR, François [FR/FR]; 5, allée des Cerisiers, F-78960 Voisins-le-Bretonneux (FR).			
(74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).			

(54) Title: POLYMERISABLE OR POLYCONDENSABLE PHOSPHINE OXIDE, POLYMERS OBTAINED THEREFROM, AND USE THEREOF IN NON-LINEAR OPTICS AND ELECTRO-OPTICS

(54) Titre: OXYDE DE PHOSPHINE POLYMERISABLE OU POLYCONDENSABLE, POLYMERES OBTENUS A PARTIR DE TELS OXYDES ET LEUR UTILISATION EN OPTIQUE NON LINEAIRE ET EN ELECTRO-OPTIQUE



## (57) Abstract

Polymerisable or polycondensable phosphine oxides of formula (I), wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are aryl groups, R<sup>3</sup> is N or CH and R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are hydrocarbon groups optionally forming a heterocyclic ring and comprising an ethylenically unsaturated group or hydroxyl groups. Said phosphine oxides may be polymerised or polycondensed to form an optically active polymer for use in non-linear optics and electro-optics.

## (57) Abrégé

L'invention concerne des oxydes de phosphine, polymérisables ou polycondensables répondant à la formule (I), dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont des groupes aryle, R<sup>3</sup> est N ou CH et R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> sont des groupes hydrocarbonés formant éventuellement un hétérocycle et comportant un groupe à insaturation éthylénique ou des groupes hydroxyle. Ces oxydes de phosphine peuvent être polymérisés ou polycondensés pour former un polymère optiquement actif, utilisable en optique non linéaire et en électro-optique.

***UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION***

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**OXYDE DE PHOSPHINE POLYMERISABLE OU POLYCONDENSABLE,  
POLYMERES OBTENUS A PARTIR DE TELS OXYDES ET LEUR  
UTILISATION EN OPTIQUE NON LINEAIRE ET EN ELECTRO-  
OPTIQUE.**

5

**Description**

La présente invention a pour objet de nouveaux oxydes de phosphines polymérisables ou polycondensables, ayant de bonnes propriétés pour des applications en optique non linéaire et électro-optique.

10 Par le terme optique non linéaire, on entend le domaine de l'optique qui s'étend de la conversion des fréquences optiques (obtention d'un rayonnement optique à partir de deux rayonnements de fréquences différentes, la fréquence du rayonnement de conversion étant égal à la somme ou à la différence des fréquences des deux rayonnements) à la 15 modulation électro-optique (modification d'une des caractéristiques d'un rayonnement par application d'un champ électrique à un matériau traversé par le dit rayonnement).

20 On sait que de nombreux matériaux minéraux sont susceptibles de convenir à la conversion des fréquences optiques ou à la modulation électro-optique mais ces matériaux minéraux tels que le diphosphate de potassium et le niobate de lithium, présentent l'inconvénient de manquer d'efficacité, ce qui oblige à les employer sous de fortes épaisseurs.

Aussi, depuis quelques années les recherches ont porté sur la 25 réalisation de matériaux organiques présentant une efficacité améliorée.

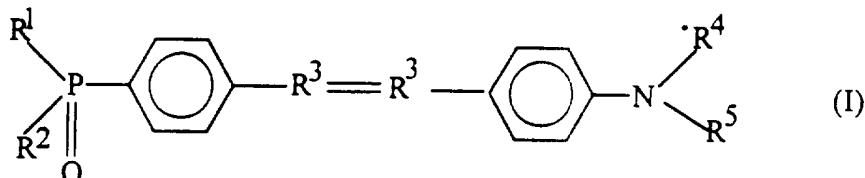
Les matériaux organiques susceptibles d'être utilisés en modulation électro-optique faisant appel au doublement de fréquence, à la fabrication des sources laser accordables en longueur d'onde (oscillateur paramétrique) ou à la réalisation de films minces en vue d'applications en propagation guidée non linéaire, doivent présenter une structure non 30 centrosymétrique.

Selon la présente invention, on a envisagé d'utiliser comme matériau 35 organique présentant cette propriété des polymères amorphes et transparents, fonctionnalisés avec des molécules organiques non centrosymétriques. Aussi, on a développé de nouvelles molécules polymérisables ou polycondensables, capables de conduire à des

polymères présentant ces propriétés. Ces molécules sont des chromophores actifs dérivés de la famille des oxydes de phosphines.

Aussi, l'invention a pour objet des oxydes de phosphines polymérisables ou polycondensables, non centrosymétriques, répondant à

5 la formule :



dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe aryle,

R<sup>3</sup> représente N ou CH, et

10 R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe alkyle éventuellement substitué, l'un au moins des R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> étant substitué par un groupe hydroxyle ou un groupe comportant une insaturation éthylénique, ou

15 dans laquelle R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un noyau hétérocyclique substitué par un groupe comportant une insaturation éthylénique.

20 Ces oxydes de phosphines sont ainsi constitués d'un groupement donneur du type amino-disubstitué (NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>), d'une chaîne insaturée conjuguée comme le stilbène ou l'azobenzéne capable de transmettre les électrons du système donneur vers un système accepteur d'électrons constitué par un diaryl phosphoryle (OPR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>).

25 Conformément à l'invention, les oxydes de phosphines répondant à la formule (I) comportent aussi, soit un groupe à insaturation éthylénique pour permettre leur polymérisation ou leur copolymérisation avec des monomères à insaturation éthylénique, soit plusieurs groupes hydroxyle en vue de les polymériser par polycondensation avec des réactifs appropriés.

30 Selon l'invention, les groupes aryle utilisés pour R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont des groupes monovalents obtenus par enlèvement d'un atome d'hydrogène à un hydrocarbure aromatique. A titre d'exemples de tels groupes aryle, on peut citer les groupes phényle, naphtyle, anthryle.

De préférence, selon l'invention R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent le groupe phényle.

5 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, les oxydes de phosphines sont des oxydes polymérisables par polycondensation. Dans ce cas, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> représentent chacun un groupe alkyle substitué par un groupe hydroxyle.

10 A titre d'exemple, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> peuvent représenter tous deux -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH.

15 De tels oxydes de phosphines peuvent conduire à la formation de polyuréthanes par polycondensation avec des diisocyanates.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, l'oxyde de phosphine est polymérisable par polymérisation radicalaire.

15 Dans ce cas, l'un des R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> représente un groupe alkyle substitué par un groupe comportant une insaturation éthylénique, ou R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un noyau hétérocyclique substitué par un groupe comportant une insaturation éthylénique.

20 Les noyaux hétérocycliques formés par R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> et N, peuvent comporter de quatre à six atomes de carbone et un ou plusieurs hétéroatomes constitués par N, O ou S. A titre d'exemple de tels noyaux hétérocycliques, on peut citer le noyau pipérazine.

Le groupe comportant une insaturation éthylénique peut être le groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-C(O)-C(R<sup>6</sup>) = CH<sub>2</sub> avec R<sup>6</sup> représentant H ou CH<sub>3</sub> et 0 ≤ n ≤ 2.

25 La présence d'un tel groupe permet d'obtenir un polymère acrylique comportant 100 % d'oxyde de phosphine ou un copolymère acrylique comprenant entre 0 et 100 % d'oxyde de phosphine par polymérisation de l'oxyde de phosphine avec un monomère acrylique ou méthacrylique.

30 Les oxydes de phosphines décrits ci-dessus sont très intéressants pour des applications en optique non linéaire car ils possèdent un moment dipolaire élevé qui peut varier entre 6 et 7 Debye.

35 L'invention a encore pour objet des polymères amorphes et transparents, fonctionnalisés avec des molécules non centrosymétriques comportant un groupe accepteur d'électrons du type diaryl phosphoryle et un groupe donneur d'électrons du type amino-substitué, séparés par une

chaîne insaturée conjuguée capable de transmettre les électrons du groupe donneur au groupe accepteur.

5 Ce polymère peut comporter en particulier des molécules non centrosymétriques constitués par les oxydes de phosphines décrits ci-dessus.

10 Les polymères fonctionnalisés par ces oxydes de phosphines présentent des propriétés très intéressantes, en particulier une température de transition vitreuse élevée, comprise dans la gamme allant de 120 à 170°C., une stabilité chimique et thermique à l'air jusqu'à des températures élevées, par exemple 220°C environ, et une réponse optique 15 non linéaire importante. Grâce à leur moment dipolaire élevé, les chromophores constitués par les oxydes de phosphines décrits ci-dessus, peuvent être orientés à la température de transition vitreuse du polymère sous un champ électrique statique extérieur, pour donner un système dans lequel les chromophores sont dirigés majoritairement dans la direction du champ, capable d'engendrer une émission de second harmonique.

20 Aussi, l'invention a encore pour objet un procédé de préparation d'un polymère utilisable en optique non linéaire, qui consiste à soumettre le polymère fonctionnalisé décrit ci-dessus, porté à une température sensiblement égale à sa température de transition vitreuse, à un champ électrique suffisant, par exemple la technique Corona, pour orienter les dipôles des molécules non centrosymétriques, puis à refroidir le polymère à la température ambiante en maintenant ledit champ pour figer l'orientation des dipôles desdites molécules.

25 Le champ électrique appliqué peut avoir une valeur de 6 à 10 KV.

Etant donné que la température de transition vitreuse de ces polymères est élevée par rapport à la température d'utilisation (généralement la température ambiante), l'orientation des dipôles reste stable pendant une longue durée, ce qui est particulièrement intéressant 30 pour les applications en optique non linéaire.

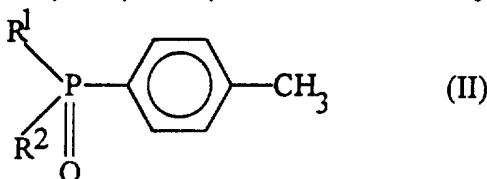
Par ailleurs, les polymères obtenus à partir des oxydes de phosphines de l'invention sont solubles et peuvent être déposés en film mince sur un substrat approprié à partir d'une solution du polymère dans un solvant approprié par des techniques classiques, par exemple à la

tournette. Les solvants utilisés peuvent être par exemple le chloroforme ou le dichlorométhane.

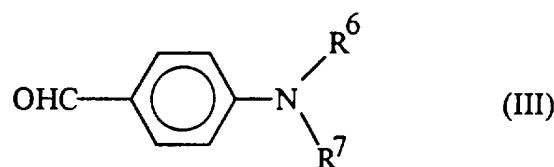
Les substrats utilisés peuvent être en verre standard, en verre ITO (oxyde d'indium et d'étain) ou en quartz.

5 Les oxydes de phosphines répondant à la formule (I) donnée ci-dessus peuvent être préparés par des procédés classiques.

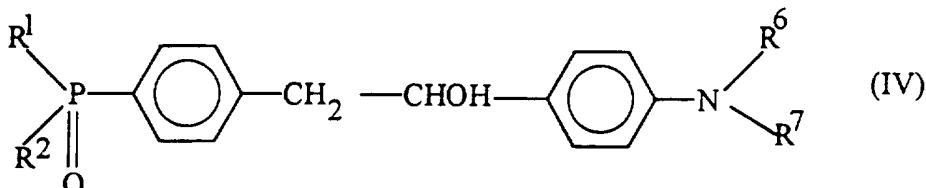
Ainsi dans le cas où  $R^3$  représente  $CH$ , on peut obtenir ces oxydes de phosphine par réaction de l'oxyde de phosphine de formule



10 dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  sont tels que définis ci-dessus avec un aldéhyde de formule :



dans laquelle  $R^6$  et  $R^7$  représentent  $R^4$  et  $R^5$  ou des groupes précurseurs de  $R^4$  et  $R^5$  pour former l'alcool secondaire de formule :



15 Cette réaction est suivie d'une déshydratation de l'alcool secondaire obtenu et éventuellement d'une conversion de  $R^6$  et  $R^7$  en  $R^4$  et  $R^5$ .

Dans le cas où  $R^3$  représente  $N$ , on peut obtenir l'oxyde de phosphine par réaction de p-bromoaniline avec une phényl amine, suivie 20 d'une réaction avec le chlorure de phosphine  $CIP R^1R^2$  et une oxydation de la phosphine obtenue.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés, bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence aux dessins annexés sur lequel :

25 - la figure 1 représente le schéma de synthèse du composé 1 de l'exemple 1 ;

- la figure 2 représente le schéma de synthèse du composé 5 de l'exemple 2 ;
- la figure 3 représente le schéma de synthèse du composé 10 de l'exemple 11 ;
- 5 - la figure 4 illustre de façon schématique un interféromètre utilisant un polymère conforme à l'invention et
- la figure 5 illustre de façon schématique le modulateur élecro-optique de l'interféromètre de la figure 4.

10 **Exemple 1: Préparation de l'oxyde de{4-[2-(méthacryloyloxy)éthyl]pipérazino}stilbén-4-yl diphényl}phosphine. (Composé 1).**

Les schémas réactionnels de cette synthèse sont illustrés sur la figure 1 annexée.

15 **1) Préparation de {4-[4-(2-hydroxyéthyl)pipérazino]bensaldéhyde (M = 234) (Composé 2)**

Dans un tricol de 250 cm<sup>3</sup>, on introduit 12,4 g (0,1 mol) de 4-fluorobenzaldéhyde, 13 g (0,1 mol) de pipérazine-1-éthanol, 14 g de carbonate de potassium et 50 cm<sup>3</sup> de diméthylformamide (DMF). La solution est agitée et portée à 80°C pendant 48 heures.

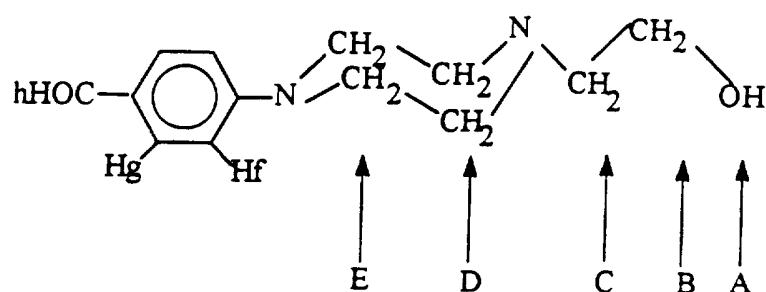
20 Après refroidissement, le mélange est filtré sur cellite afin de séparer la solution organique des solides minéraux. L'évaporation sous vide du DMF fournit un résidu qui est solubilisé dans 100 ml de dichlorométhane. Cette solution est lavée 3 fois avec 50 ml d'eau permutée afin d'extraire les impuretés minérales ainsi que le DMF résiduel.

25 La solution organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée, puis le solvant est évaporé.

On recueille 13,5 g de produit pur après recristallisation dans l'acétone.

Rendement : 58 %

30 RMN <sup>1</sup>H dans CDCL<sub>3</sub> :



(composé 2)

	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>	H <sub>E</sub>	H <sub>F</sub>	H <sub>G</sub>	H <sub>H</sub>
δ(ppm)	~ 2,7	3,65	~ 2,7	~ 2,7	3,3	6,9	7,8	9,85
		J <sub>H<sub>A</sub>H<sub>C</sub></sub> =4,8Hz		J <sub>H<sub>D</sub>H<sub>F</sub></sub> =5,1 Hz	J <sub>H<sub>F</sub>H<sub>G</sub></sub> = 9Hz			

2) Préparation de l'oxyde de (4-(4-[2-(hydroxyéthyl) pipérazino]-phényléthyl-1-ol-2-yl) phényl diphényl) phosphine (M = 526). (Composé 3)

5 Dans un tricol de 250 cm<sup>3</sup> on introduit sous argon 35 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane (THF) anhydre, 10,2 g (35 mmol) d'oxyde de diphénylparatolylphosphine et 9,8 cm<sup>3</sup> (70 mmol) de diisopropylamine (M=101, d=0,722) fraîchement distillée.

10 Cette solution est refroidie à 0°C avant d'y ajouter goutte à goutte simultanément grâce à deux ampoules à brome : 46,2 cm<sup>3</sup> (70 mmol) de butyllithium 1,6 mol.l<sup>-1</sup> dans l'hexane et 6,55 g (28 mmol) de 4-(4-(2-hydroxyéthyl) pipérazino) benzaldéhyde dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de THF, celui-ci étant ajouté avec un léger retard pr rapport au butyllithium.

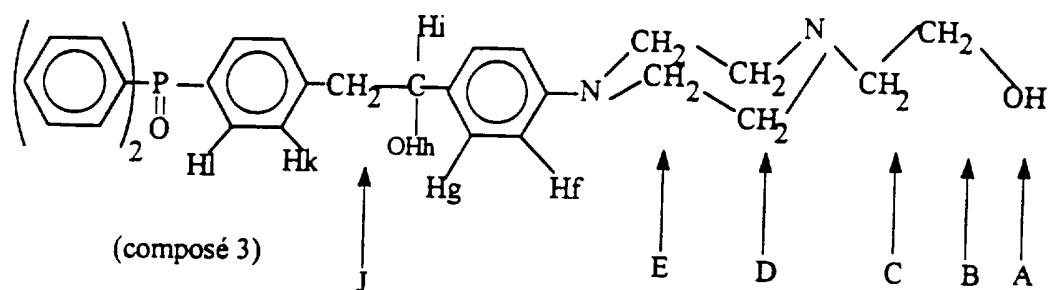
15 La température est maintenue à 5°C pendant une heure environ, puis on laisse le mélange revenir à température ambiante, et sous agitation pendant une nuit.

Après hydrolyse avec 40 cm<sup>3</sup> d'eau permutée, le produit est extrait au dichlorométhane. La phase est séchée sur sulfate de magnésium puis le solvant est évaporé.

20 Un solide jaune orangé pâteux est recueilli et purifié par lavage à l'acétone puis recristallisation dans le dichlorométhane. On obtient ainsi 7,25 g de produit pur, jaune pâle.

Rendement : 49,2 %.

RMN  $^1\text{H}$  dans le DMSO  $d^6$  (diméthylsulfoxyde deutéré)



	$\text{H}_A$	$\text{H}_B$	$\text{H}_C$	$\text{H}_D$	$\text{H}_E$	$\text{H}_F$	$\text{H}_G$	$\text{H}_H$	$\text{H}_I$	$\text{H}_J$	$\text{H}_K$	$\text{H}_L$	Autres
$\delta$ (ppm)	4,52	3,6	2,51	2,61	3,15	6,92	7,25	5,22	4,76	2,97		7,55	7,57 à 7,75
$J$ (Hz)		$J_{\text{H}_B\text{H}_C}=6,2$	$J_{\text{H}_D\text{H}_F}=5$	$J_{\text{H}_E\text{H}_G}=8,7$				$J_{\text{H}_I\text{H}_J}=6,52$	$J_{\text{H}_K\text{H}_I}=8,2$	$J_{\text{H}_L\text{H}_D}=11,6$			

5

3) Préparation de l'oxyde de {4-[4-(2-hydroxyéthyl)pipérazino]stilbén-4-yl diphenyl} phosphine (M = 508). (Composé 4)

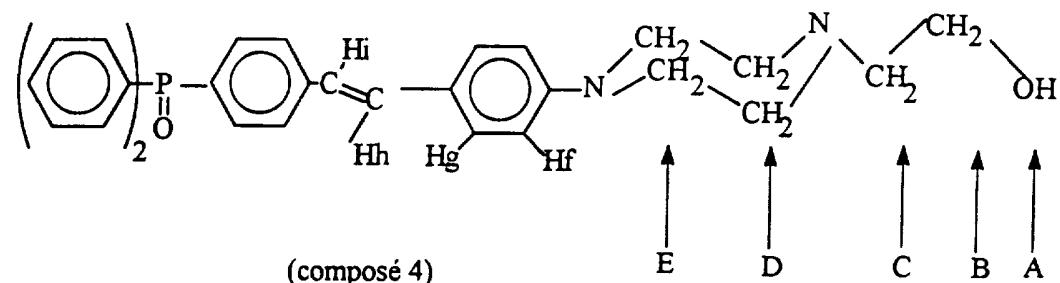
Dans un tricol de 250 cm<sup>3</sup> sont introduits 9,62 g (18,3 mmol) du composé 3 préparé précédemment, 4,18 g (22 mmol) d'acide para-toluenesulfonique monohydraté (APTS, H<sub>2</sub>O) et 120 cm<sup>3</sup> de toluène fraîchement distillé. Le contenu du tricol est porté au reflux pendant 24 heures.

Après distillation du toluène, une gomme marron clair est recueillie. Le produit de déshydratation est séparé de cette gomme par ajout d'acétone dans laquelle lui seul est insoluble. Après filtration, le produit solide est dissous dans 250 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane. Cette solution est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée, puis concentrée au 10eme de son volume.

On obtient 5,8 g de poudre jaune par précipitation provoquée par l'ajout d'acétone, puis on sèche sous vide.

Rendement : 62,4 %, température de fusion : 202°C

RMN  $^1\text{H}$  dans CDCl<sub>3</sub> et DMSO  $d^6$  :



Protons	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>	H <sub>F</sub>	H <sub>F</sub>	H <sub>G</sub>	H <sub>H</sub>	H <sub>I</sub>	Autres
$\delta$ (ppm) CDCl <sub>3</sub>	-2,65	3,68	2,63	2,68	3,27	6,9		6,95	7,14	7,4 à 7,8
$\delta$ (ppm) DMSO <sub>d</sub> 6	4,5	3,56	2,48	2,56	3,20	6,95	7,48	7,10	7,30	7,53 à 7,75
J (Hz)		J <sub>HBRHC</sub> =5,3		J <sub>HDHF</sub> =4,9		J <sub>HFHG</sub> =8,8		J <sub>HHHI</sub> =16,3		

#### 4) Préparation de l'oxyde de $\{\{4-[2-(\text{méthacryloyloxy}) \text{éthyl}-\text{pipérazino}\} \text{stilbén-4-yl} \text{diphényl phosphine}$ ( $M = 576$ ). (Composé 1)

5 Dans un tricol de 250 cm<sup>3</sup> on introduit 2 g (3,94 mmol) de composé 4, 1,1ml (7,9 mmol) de triéthylamine (M=101, d = 0,726) et 150 cm<sup>3</sup> de THF fraîchement distillé

0,4 cm<sup>3</sup> (4,1 mmol) de chlorure de méthacryloyle (M = 104,4, d = 1,07 est ajouté à l'aide d'une seringue, puis 20 heures après, à nouveau 0,4 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthacryloyle et l'agitation est maintenue 5 heures

Le mélange est filtré sur cellite, afin de séparer le chlorure d'ammonium formé. L'évaporation du solvant permet de recueillir une poudre jaune orangée.

15 L'ester est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant = 1° acétate d'éthyle : 80, dichlorométhane : 20:2°) Acétate d'éthyle pur)

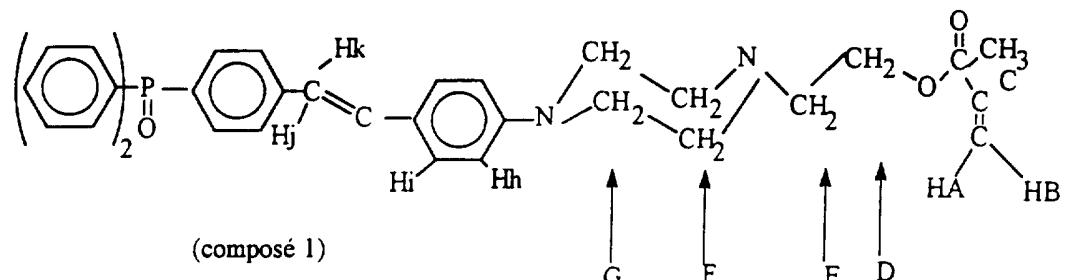
2,15 g de produit sont recueillis et séchés sous vide

Rendement : 95 %

## Analyse chimique

%	C	H	N	O	P
calculé	75	6,42	4,86	8,33	5,38
mesuré	73,93	6,60	4,65		5,53

Température de fusion : 162°C

RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCL}_3$ 

Protons	$\text{H}_\text{A}$	$\text{H}_\text{B}$	$\text{H}_\text{C}$	$\text{H}_\text{D}$	$\text{H}_\text{E}$	$\text{H}_\text{F}$	$\text{H}_\text{G}$	$\text{H}_\text{H}$	$\text{H}_\text{I}$	$\text{H}_\text{J}$	$\text{H}_\text{K}$	Autres
$\delta$ (ppm)	5,6	6,13	1,98	4,37	2,8	2,73	3,30	6,92		6,95	7,15	7,4 à 7,8
$J$ (Hz)				$J_{\text{H}_\text{D}\text{H}_\text{E}}=5,86$	$J_{\text{H}_\text{E}\text{H}_\text{G}}=4,7$	$J_{\text{H}_\text{H}\text{H}_\text{I}}=8,82$	$J_{\text{H}_\text{J}\text{H}_\text{K}}=16,3$					

5

Exemple 2 : Préparation de l'oxyde de [4-(4-[2-méthacryloyoxyéthyl]méthyl]amino]phénylazo)phényldiphényl] phosphine. Composé 5

10 Les schémas réactionnels de cette synthèse sont illustrés sur la figure 2.

1) Préparation de N,N-(2-tétrahydropyranyloxyéthyl)méthylphénylamine (M = 234). (Composé 6)

15 Dans un tricol de  $250 \text{ cm}^3$ , on introduit 50g (0,4 mol) de 2-bromoéthanol,  $55 \text{ cm}^3$  (0,6 mol) de dihydropyranne (M=84, d= 0,922) sont ajoutés goutte à goutte dans le tricol maintenu à  $5^\circ\text{C}$ , puis  $0,5 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique concentré. Cette solution est agitée pendant deux heures à température ambiante.

20 Le milieu est hydrolysé par ajout de  $20 \text{ cm}^3$  d'eau, et l'alcool protégé est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec plusieurs portions de  $20 \text{ cm}^3$  d'eau afin d'éliminer les traces d'acide (dont la révélation est faite à l'aide de papier pH). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée, puis le solvant est évaporé.

25 Le liquide recueilli est introduit dans un tricol de  $500 \text{ cm}^3$  contenant  $200 \text{ cm}^3$  de diméthylformamide, auquel on ajoute 43,3 ml (0,4 mol) de N-

méthylphénylamine ( $M = 107$ ,  $d = 0,989$ ) et 57 g (0,41 mol) de carbonate de potassium.

Le mélange est agité à la température de 80°C pendant 48 heures.

On laisse refroidir à température ambiante, puis après hydrolyse  
5 avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau permutée et extraction au dichlorométhane, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et le solvant est évaporé.

Le produit est séparé par distillation sous pression réduite : température de la vapeur : 110°C sous 0,21 mmHg. 58 g de liquide pur  
10 sont obtenus.

Rendement : 62 %

2) Préparation de la 4[(4-bromo)phénylazo]-N,N-(2-tétrahydro-pyrannyloxyéthyl)méthyl phénylamine ( $M = 419$ ). (Composé 7)

Dans un tricôl de 500 cm<sup>3</sup>, équipé d'un réfrigérant, on introduit 7g de  
15 4-bromoaniline (40,7 mmol) dans une solution acide obtenue par dilution de 8 ml d'acide chlorhydrique concentré dans 80 ml d'eau. Ce mélange est refroidi entre 0 et 5°C.

Une solution de 2,8g de nitrite de sodium (40,6 mmol) dans 80 cm<sup>3</sup>  
20 d'eau est ajoutée lentement (la température du mélange réactionnel doit rester inférieure à 5°C).

A cette solution jaune pâle, 9,5 g (40,4 mmol) de composé 6 sont ajoutés, la température étant maintenue entre 0 et 5°C. Le mélange prend une teinte orangée, puis rouge.

Après 1 à 2 heures d'agitation entre 0 et 5°C, on laisse la température s'élèver à 20°C et le mélange est agité 12 à 15 heures (une nuit).

Après neutralisation avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, le mélange réactionnel devenu marron est filtré sur cellite, et le solide est lavé avec 100 cm<sup>3</sup> de solution bicarbonatée, puis avec 2 fois 30 100 cm<sup>3</sup> d'eau permutée.

Cette réaction est réalisée en milieu acide qui provoque la coupure partielle de la liaison O-THP- (THP = tétrahydropyranne). Le produit attendu est séparé de l'alcool par chromatographie sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane).

8,8g d'alcool "pyrannylé" sont recueillis ainsi que 3,4g de produit de coupure.

Rendement global de diazotation : 78 %.

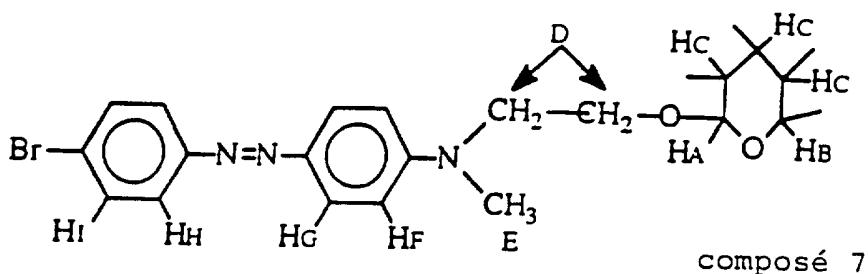
L'alcool recueilli est de nouveau protégé selon la procédure suivante :

En tricol de 250 cm<sup>3</sup> sont introduits 3,15 g (9,43 mmol) de 4-[(4-bromo)phénylazo]-N,N-(2-hydroxyéthyl)méthylphénylamine dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane, 1,6 g (19 mmol) de dihydropyranne, puis 2,4 g (9,56 mmol) de paratoluènesulfonate de pyridinium dissous dans 15 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane. Cette solution est agitée 24 heures à température ambiante.

Après hydrolyse puis extraction à l'éther, la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane).

Rendement : 87 %

RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>



	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>	H <sub>E</sub>	H <sub>F</sub>	H <sub>G</sub>	H <sub>H</sub>	H <sub>I</sub>
δ(ppm)	4,55	3,4 à 4	1,3 à 1,7	3,4 à 4	3,05	6,78	7,87	7,59	7,75
J (Hz)						J <sub>HFHG</sub> =9		J <sub>HHHI</sub> =9	

3) Préparation de l'oxyde de [4-{4-[2-(tétrahydropyrannyl oxyéthyl)-méthylamino} phénylazo]phényl diphenylphosphine (M = 540). (Composé 8)

a) Synthèse de la phosphine

En tricol de 250 cm<sup>3</sup>, équipé d'un réfrigérant, d'un septum, et sous courant d'argon, 8,36 g (20 mmol) de synthon bromé (composé 7) préalablement préparés sont dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de THF fraîchement distillé sur AlLiH<sub>4</sub>, puis le mélange est refroidi à -60°C. La solution est 5 rouge orangée.

13,5 cm<sup>3</sup> (21,6 mmol) de butyllithium 1,6 mol.l<sup>-1</sup> dans l'hexane sont ajoutés à -60°C goutte à goutte. Le mélange est alors réchauffé à -40°C, la solution prenant une teinte rouge sombre, puis à nouveau refroidi à -60°C.

10 A cette température, 3,7 cm<sup>3</sup> de Ph<sub>2</sub>PCl, soit 20 mmol, sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est maintenu à 15 minutes à -60°C, puis on laisse la température s'élever lentement jusqu'à 20°C.

15 Après trois heures d'agitation à 20°C, le mélange réactionnel est hydrolysé par ajout de 40 cm<sup>3</sup> d'eau permutée, puis extrait à l'éther. La phase éthérée est séchée sur sulfate de magnésium, puis par évaporation du solvant, une huile rouge est recueillie.

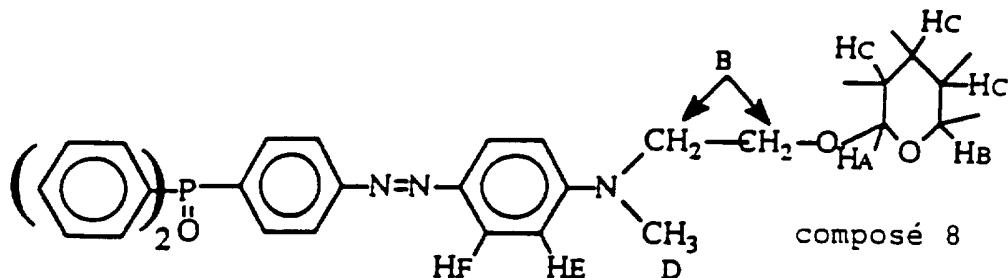
Oxydation.

20 L'huile est dissoute dans 50 cm<sup>3</sup> d'acétone, la solution obtenue est refroidie à 5°C, puis 2 ml d'eau oxygénée 110 volumes sont ajoutés goutte à goutte. L'agitation est maintenue 15 minutes. Le mélange est alors versé sur 50 cm<sup>3</sup> d'eau froide : l'oxyde de phosphine est séparé du milieu par extraction au dichlorométhane, puis la phase organique est séchée sur sulfate de potassium, filtrée, et le solvant est évaporé.

25 1,9 g de produit pur orange sont recueillis par recristallisation dans un mélange dichlorométhane-pentane (50-50), puis séchés sous vide.

Rendement : 51 %

RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>



Proton	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>	H <sub>E</sub>	H <sub>F</sub>	H <sub>G</sub>	Autres
δ (ppm)	4,6	3,4 à 4	1,4 à 1,8	3,4 à 4	3,15	6,8		7,4 à 7,9
J (Hz)							J <sub>HFH</sub> = 9,2	

4) Préparation de l'oxyde de (4-[4-[(2-hydroxyéthyl-méthyl)amino]-phénylazobphényl diphenyl) phosphine (M = 456) (Composé 9)

5 Dans un tricol de 150 cm<sup>3</sup> on introduit 30 cm<sup>3</sup> d'éthanol, puis 2 g (3,71 mmol) de l'oxyde de phosphine (composé) préparé précédemment. Après ajout de 93 mg (0,37 mmol) de paratoluènesulfonate de pyridinium (PPTS) le mélange est chauffé sous agitation à 60°C pendant 24 heures.

10 Après évaporation de l'éthanol, puis ajout de 30 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane, un produit rouge est recueilli par filtration, lavé sur le filtre avec de l'éther puis séché sous vide.

1,35 g de produit pur est recueilli.

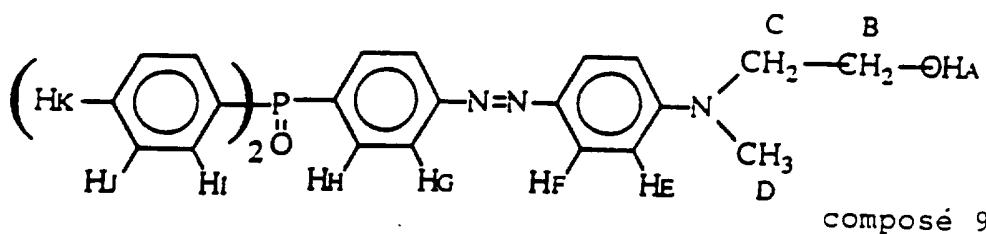
Rendement : 80 %

Température de fusion : 218°C

15 Analyse chimique :

%	C	H	N	O	P
calculé	71,21	5,71	9,23	7,03	6,81
mesuré	70,44	5,77	8,67		7,07

RMN <sup>1</sup>HCDCl<sub>3</sub>



	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>	H <sub>E</sub>	H <sub>F</sub>	H <sub>G</sub>	H <sub>H</sub>	H <sub>I</sub>	H <sub>J</sub>	H <sub>K</sub>
δ (ppm)	1,7	3,6	3,85	3,1	6,8	7,85	7,64 à 7,72	~ 7,85	7,64 à 7,72	7,41 à 7,57	
J (Hz)		J <sub>HBHC</sub> =5,7			J <sub>HEHF</sub> =9,2 5						

5        5) Préparation de l'oxyde de [4-(4-[[2-méthacryloyloxy)éthylméthyl]-amino]phénylazo)phényl dihényll]phosphine (M = 524) (Composé 5)

Dans un tricol de 250 cm<sup>3</sup> sont introduits 0,45 g (0,99 mmol) de composé 9, 0,3 cm<sup>3</sup> (2,2 mmol) de triéthylamine (M = 101, d = 0,726) et 40 cm<sup>3</sup> de THF fraîchement distillé.

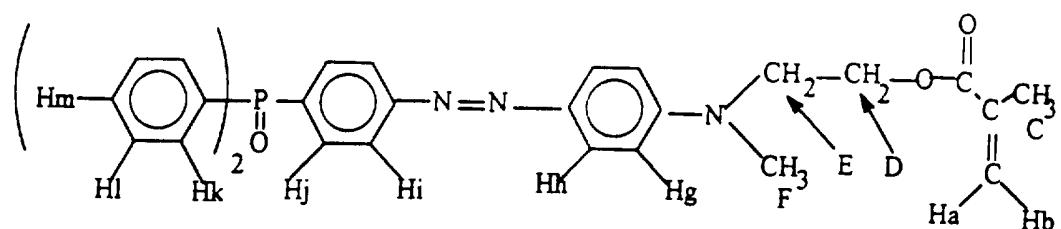
10      0,11 cm<sup>3</sup> (1,125 mmol) de chlorure de méthacryloyle (M = 104,4 d = 1,07) est ajouté à l'aide d'une seringue, puis 20 heures après, à nouveau 0,11 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthacryloyle et l'agitation est maintenue 5 heures.

15      Le mélange est filtré sur cellite, afin de séparer le chlorure d'ammonium formé. L'évaporation du solvant permet de recueillir une poudre jaune orangé.

L'ester est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant = 1°) acétate d'éthyle : 80, dichlorométhane : 20, 2°) Acétate d'éthyle pur).

315 mg d'ester pur sont recueillis.

Rendement : 61 %



(composé 5)

	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>	H <sub>F</sub>	H <sub>F</sub>	H <sub>G</sub>	H <sub>H</sub>	H <sub>I</sub>	H <sub>J</sub>	H <sub>K</sub>	H <sub>L</sub>	H <sub>M</sub>
δ(ppm)	5,57	6,07	1,95	4,39	3,79	3,15	6,82	7,87 à 7,95	7,67 à 7,83	7,87 à 7,95	7,67 à 7,83		
J (Hz)				J <sub>HDHF</sub> =5,88			J <sub>HGHHH</sub> =9,56						

5

### Exemples 3 à 10 : Préparation de polymères acryliques.

Dans ces exemples, on prépare des polymères acryliques à partir du monomère obtenu dans l'exemple 1 (composé 1) ou dans l'exemple 2 (composé 5) en le polymérisant seul ou en le copolymérisant avec du méthacrylate de méthyle. On opère dans chaque exemple de la façon suivante.

Dans un tricol de 150 cm<sup>3</sup> sec et sous balayage d'argon, on introduit le monomère actif en optique non linéaire (composé 1 ou 5) et l'AIBN ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azoisobutyronitrile) fraîchement recristallisé dans l'éthanol puis séché sous vide.

15

Le contenu du tricol est séché sous vide primaire pendant 30 minutes avant d'y introduire sous balayage d'argon le méthacrylate de méthyle (MMA) et le toluène fraîchement distillé. Le mélange est dégazé à l'argon et agité pendant 30 minutes avant polymérisation. Celle-ci s'effectue sous agitation de la solution pendant 24 heures à 70°C.

20

Le polymère forme une gomme qui tapisse le fond du ballon. Après élimination du surnageant par décantation, le polymère est dissous dans une quantité minimale de dichlorométhane, puis cette solution est versée goutte à goutte dans le méthanol sous agitation. Le polymère est récupéré

par filtration puis à nouveau dissous dans le dichlorométhane et isolé par précipitation dans le méthanol.

L'absence de monomère ou de fractions de faibles masses est vérifié par chromatographie analytique.

5 Le tableau 1 qui suit résume les quantités de réactifs et le solvant utilisés dans chaque exemple, et donne les températures de transition vitreuse  $T_g$  des polymères.

Tableau 1

10

Ex.	Mono-mère actif	Volume de toluène (cm <sup>3</sup> )	monomère actif (mmol)	MMA (mmol)	AIBN % molaire	% mol monomère introduit	Rdt/mono-mère	T <sub>g</sub> (°C)
3	Comp. 1	4	0,67	3,74	4,3	15	58	140
4	Comp. 1	4	0,68	1,87	6,5	26,6	46	145
5	"	8,1	1,32	0,94	5,4	59	69	155
6	"	8	1,73	0	10,6	100	94	158
7	Comp. 5	3	0,6	3,37	4,6	15	20	145
8	"	4	0,79	1,4	4,4	36	50	140
9	"	8	1,24	0,94	5,6	57	25	146
10	"	3	0,73	0,2	4,6	78	45	157

15 Exemple 11 : Préparation de l'oxyde de (4-[4-[bis(2-hydroxy-éthylamino]phénylazo}phényldiphényl phosphine. (Composé 10)

Cette synthèse est réalisée selon le schéma réactionnel représenté sur la figure 3

20 1) Préparation de la 4-[4-bromo)phénylazo-N,N-bis (2-hydroxyéthyl)-phényl amine (M = 365). Composé 11

Dans un tricol de 500 cm<sup>3</sup> on introduit 10 g (58 mmol) de 4-bromoaniline, 4,2 g (60 mmol) de nitrite de sodium, 130 cm<sup>3</sup> d'eau permutée. Dans la solution refroidie à 5°C est ajoutée goutte à goutte une

dilution de 8 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau permutée. Ce mélange est maintenu entre 0 et 5°C et agité pendant 5 minutes.

5 10 g (55 mmol) de bis(2-hydroxy éthyl) phénylamine sont ajoutés au milieu maintenu à 5°C, puis le mélange est agité pendant 24 heures à température ambiante.

2 g de soude sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau permutée puis cette solution est versée sur le mélange réactionnel.

10 Après filtration, le produit rouge est lavé à l'eau permutée, puis au dichlorométhane et séché sous vide.

16 g de produit pur sont recueillis.

Rendement : 80 %

2) Préparation de la 4-[(4-bromo) phénylazo] -N,N- bis [2-(tétrahydropyrannyl oxyéthyl)] phénylamine (M = 532). Composé 12

15 Dans un tricol de 500 cm<sup>3</sup> sont introduits 12 g (33 mmol) du composé 11 précédemment obtenu, 14 cm<sup>3</sup> (100 mmol) de dihydropyranne et 6 g (24 mmol) de paratoluènesulfonate de pyridinium dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane. La dissolution de tous les réactifs n'est complète qu'après quelques heures. Le mélange réactionnel 20 est maintenu sous agitation pendant 48 heures.

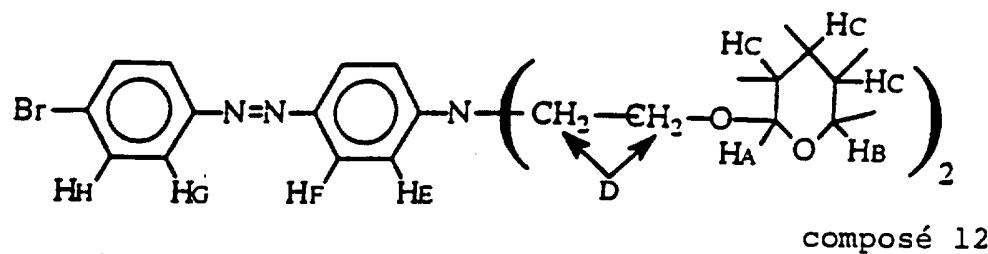
Après neutralisation de l'acidité par ajout d'une préparation de 3 g de carbonate de sodium dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau, le dichlorométhane est évaporé.

25 Le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée avec 2 fois 50 cm<sup>3</sup> d'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane : 90, acétone : 10).

109 g de cristaux rouge orangé sont recueillis.

Rendement : 68 %

RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>



	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>	H <sub>E</sub>	H <sub>F</sub>	H <sub>G</sub>	H <sub>H</sub>
δ(ppm)	4,6	3,4 à 4,0	1,46 à 1,9	3,4 à 4,0	6,82	7,85	7,56	7,71
J (Hz)					J <sub>HFHG</sub> = 9	J <sub>HHHI</sub> = 9		

3) Préparation de l'oxyde de (4-[4-[bis (2-tetrahydropyrannyloxy-  
5 éthyl)amino]phénylazo] phényl diphényl) phosphine (M =653).  
(Composé 13)

Synthèse de la phosphine

En tricol de 250 cm<sup>3</sup>, équipé d'un réfrigérant, d'un septum, et sous courant d'argon, 5,32 g (10 mmol) de synthon bromé (composé 12) préalablement préparés sont dissous dans 40 cm<sup>3</sup> de THF fraîchement distillé sur AlLiH<sub>4</sub>, puis le mélange est refroidi à - 60°C. La solution est rouge orangé.

10 6,25 cm<sup>3</sup> (10 mmol) de butyllithium (1,6 mol.l<sup>-1</sup> dans l'hexane) sont ajoutés à - 60°C goutte à goutte. Le mélange est alors réchauffé à -40°C, 15 la solution prenant une teinte rouge sombre, puis à nouveau refroidi à - 60°C.

A cette température, 1,85 cm<sup>3</sup> de Ph<sub>2</sub>PCl, soit 10 mmol, sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est maintenu 15 minutes à -60°C, puis on laisse la température s'élever lentement jusqu'à 20°C.

20 Après trois heures d'agitation à 20°C, le mélange réactionne est hydrolysé par ajout de 40 cm<sup>3</sup> d'eau permutée, puis extrait à l'éther. La phase éthérée est séchée sur sulfate de magnésium, puis par évaporation du solvant, une huile rouge est recueillie.

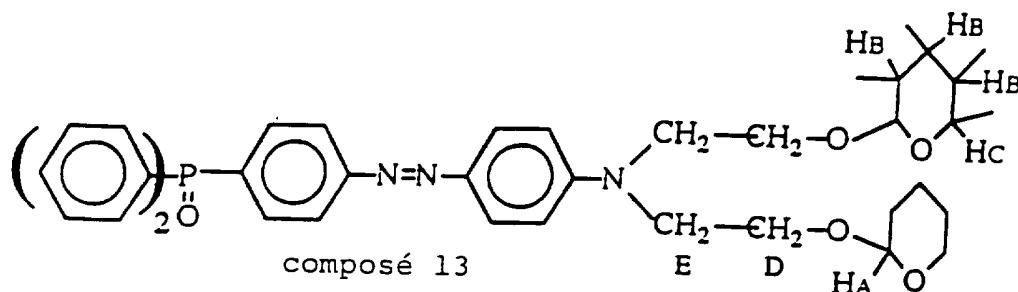
Oxydation.

L'huile est dissoute dans 20 cm<sup>3</sup> d'acétone, la solution obtenue est refroidie à 5°C, puis 4 ml d'eau oxygénée (110 volumes) sont ajoutés goutte à goutte. L'agitation est maintenue 15 minutes. Le mélange est alors versé sur 50 cm<sup>3</sup> d'eau froide : l'oxyde de phosphine (composé 13) 5 est séparé du milieu par extraction au dichlorométhane, puis la phase organique est séchée sur sulfate de potassium, filtrée, et le solvant est évaporé.

3,75 g de produit pur orange sont recueillis par recristallisation dans un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (50-50), puis séchés sous vide. 10

Rendement : 60 %

RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>.



Proton	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>	H <sub>E</sub>
δ(ppm)	4,6	1,4 à 1,9		3,36 à 4,06	

4) Préparation de l'oxyde de (4-[4-bis(2-hydroxy éthyl) amino]phénylazo}phényl diphenyl)phosphine. M = 485. (Composé 10)

Ce dialcool est isolé selon le mode opératoire adopté pour l'obtention du composé 9 de l'exemple 2.4)

20 Les quantités utilisées sont les suivantes :

Oxyde de (4-[4-[bis (2-tétrahydropyrannyloxyéthyl) amino] phénylazo}phényl diphenyl) phosphine: 5,4 g (8.3 mmol)

PPTS : 250 mg (1 mmol)

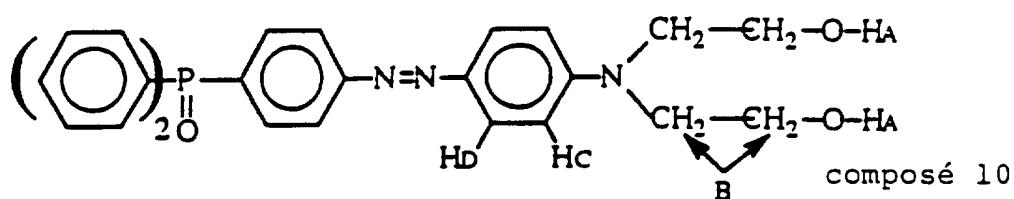
éthanol : 50 cm<sup>3</sup>

25 3,35 g de poudre rouge sont recueillis.

Rendement : 85 %

Température de fusion : 220°C.

RMN  $^1\text{H}$  dans le DMSO $\text{d}^6$  :



Proton	$\text{H}_\text{A}$	$\text{H}_\text{B}$	$\text{H}_\text{C}$	$\text{H}_\text{D}$	Autres
$\delta$ (ppm)	4,9	3,6	6,93	7,85	7,5 à 8,0
J (Hz)			$\text{J}_{\text{HCHD}}=9$		

Exemples 12 et 13 : Préparation de polyuréthanes.

Dans ces exemples, on prépare des polyuréthanes par 10 polycondensation du composé 10 obtenu dans l'exemple 11 avec un diisocyanate, constitué par l'isophorone diisocyanate dans l'exemple 12 et par l'hexaméthyléne diisocyanate dans l'exemple 13. On opère de la façon suivante :

Dans un tricol de 150 cm<sup>3</sup>, on introduit le composé 11 actif en 15 optique non linéaire. Le contenu du tricol est séché sous vide primaire pendant 30 minutes.

Sous balayage d'argon, on introduit ensuite le dioxane, le diisocyanate et la triéthylamine (NEt<sub>3</sub>), puis la solution est agité et chauffée au reflux du solvant pendant 10 jours. Après évaporation du solvant, le contenu du tricol est refroidi et dissous dans une quantité 20 minimale de dichlorométhane.

Le polymère est obtenu par ajout goutte à goutte de cette solution à 50 cm<sup>3</sup> de méthanol sous agitation. Le solide isolé a un aspect gommeux. Il est à nouveau dissous dans du dichlorométhane. Une deuxième

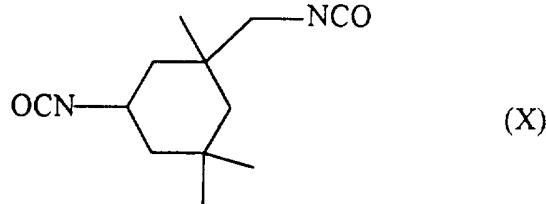
précipitation dans l'éther permet d'obtenir une poudre orange recueillie par filtration puis séchée sous vide.

Le tableau 2 qui suit illustre les quantités de réactifs et de solvant utilisées dans chaque exemple, les rendements obtenus et les températures de transition vitreuse  $T_g$  des polyuréthanes.

Tableau 2.

Ex	Composé 11	Diisocyanate	NEt <sub>3</sub>	Dioxane	Rendt	T <sub>g</sub>
12	462 mg (0,955 mmol)	(1) : 0,2 cm <sup>3</sup> (0,955 mmol)	0,1 cm <sup>3</sup> (0,7 mmol)	10 cm <sup>3</sup>	21 %	163°C
13	482 mg (0,994 mmol)	(2) : 0,16 cm <sup>3</sup> (0,994 mmol)	0,1 cm <sup>3</sup> (0,7 mmol)	10 cm <sup>3</sup>	18 %	120°C

1) Isophorone diisocyanate de formule



10 (M = 22,09, d = 1,061)

2) Hexaméthylène diisocyanate OCN-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NCO (M = 186,2, d = 1,045)

#### Exemple 14.

15 Dans cet exemple, on teste les propriétés optiques des polymères obtenus dans les exemples 3 à 10, 12 et 13, après les avoir mis sous la forme d'un film d'environ 0,5 µm d'épaisseur.

20 Dans ce but, on dissout le polymère dans un solvant constitué par du chloroforme afin d'avoir une concentration en polymère d'environ 60 g/l. A partir de cette solution, on forme le film mince sur un substrat en verre par dépôt de la solution à la tournette. Après évaporation du solvant par chauffage à l'étuve, on porte le film au voisinage de la température de transition vitreuse du polymère, puis on le soumet alors qu'il est maintenu à cette température à un champ électrique par la technique Corona d'environ 6kV pendant 5 min, puis on refroidit le film de polymère à la

température ambiante, tout en maintenant le champ électrique pour figer l'orientation des dipôles du monomère actif en optique non linéaire.

On détermine ensuite le coefficient d'hyperpolarisabilité quadratique d'harmonique deux.

5 Pour des raisons de symétrie, dans les polymères polarisés, le tenseur de susceptibilité quadratique n'a que deux composants indépendants :  $\chi_{113}$  et  $\chi_{333}$  qui correspondent à la polarisation induite perpendiculairement au plan du film selon que le rayonnement électromagnétique exciteur est respectivement dans le plan du film ou 10 selon sa normale. En fait, il est d'usage d'utiliser les coefficients  $d_{13} = \chi_{113}/2$  et  $d_{33} = \chi_{333}/2$ . Les mesures des coefficients d par génération de second harmonique optique ont été décrites par H.W. Guan et C.H. Wang, J. Chem. Phys. 98 3463 (1993), et peuvent se résumer ainsi :

15 On opère à incidence variable dans un plan perpendiculaire au plan du film (plan d'incidence), dans deux configurations de polarisation.

1) Dans une première expérience, le faisceau incident fondamental (longueur d'onde de 1,06 $\mu$ m) est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence (donc dans le plan du film). L'intensité de l'harmonique 2 $\omega$  générée (polarisé dans le plan d'incidence) permet de déduire  $d_{13}$ .

20 2) Dans une seconde expérience on polarise le faisceau fondamental dans le plan d'incidence. La variation avec l'angle d'incidence de l'harmonique générée (toujours polarisée dans le plan d'incidence) est cette fois-ci fonction de  $d_{13}$  et  $d_{33}$ . Comme  $d_{13}$  a été déterminé dans la configuration précédente, on peut déduire  $d_{33}$ .

25 Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 qui suit.

Tableau 3

Polymère de l'exemple	Coefficient d'hyperpolarisabilité quadratique d'harmonique deux (pm/V)
3	< 10
4	< 10
5	< 10
6	< 10

7	85
8	90
9	90
10	70
12	100
13	135

Les résultats de ce tableau montrent que les coefficients d'hyperpolarisabilité sont très élevés (supérieures à 100 pm/V à 1,06 µm de longueur d'onde fondamentale). Ces polymères possèdent ainsi une réponse optique non linéaire importante et une bonne stabilité temporelle d'orientation.

Les polymères obtenus conformément à l'invention peuvent trouver de nombreuses applications en optique non linéaire et en électro-optique, en particulier en modulation électro-optique, en doublage de fréquence d'une onde lumineuse, pour la fabrication de sources laser accordables en longueur d'onde et pour la commutation électro-optique ou tout optique d'une onde lumineuse.

On décrit ci-après la réalisation d'un interféromètre de Mach-Zehnder utilisant un polymère conforme à l'invention.

L'application la plus classique des polymères électro-optiques et la modulation de l'intensité lumineuse dans des guides optiques pour le traitement de l'information à grand débit. On peut obtenir par cette technique des bandes passantes de 40 GHz.

Sur la figure 4, on a représenté de façon très schématique le principe du montage optique de l'interféromètre de Mach-Zehnder. Dans ce montage, un guide monomode 1 dans lequel est couplé un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est divisé en deux bras de même longueur 3 et 5 si bien que les phases  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont égales au départ. L'un des bras peut être soumis à un champ électrique  $E$  par l'intermédiaire d'un système 7 à deux électrodes. Le polymère étant électro-optique, l'indice de réfraction subit une variation  $\delta n$  donnée par :

$$\delta n = \frac{m^3 E}{2}$$

Il en résulte une variation de phase  $\delta \varphi_2$  égale à :

$$\delta\phi_2 = \frac{\pi n^3 E}{\lambda}$$

Si  $\delta\phi_2$  est un multiple de  $2\pi$ , les deux ondes issues des deux bras 3 et 5 de l'interféromètre sont en phase et on obtient un maximum d'intensité lorsqu'elles se recombinent en 9.

5 Si  $\delta\phi_2$  est un multiple impair de  $\pi$  ( $\pi, 3\pi$ , etc...) les deux ondes, en opposition de phase, s'annulent. L'intensité lumineuse est nulle après leur recombinaison.

10 Pour réaliser le système 7 de cet interféromètre, on utilise le polymère conforme à l'invention. La figure 5 représente en détail ce système.

15 Sur cette figure on voit que le système comprend une électrode inférieure 11, une électrode supérieure 13, un film tampon inférieur 15, un film tampon supérieur 17 et un film central 19 de polymère électro-optique. Les films tampons 15 et 17 doivent avoir un indice de réfraction plus faible que celui du film central 19 de polymère électro-optique, et leur épaisseur doit être suffisante pour que l'onde électro-magnétique (figurée par la flèche) soit totalement atténuée à la surface des électrodes. Ces épaisseurs sont de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ .

20 Cette structure est obtenue en déposant par évaporation sous vide l'électrode inférieure 11 en aluminium sur un substrat 21 en verre, puis en réalisant successivement sur cette électrode inférieure le film tampon inférieur 15 en polymère passif, le film électro-optique 19 en polymère de l'invention et le film tampon supérieur 17 en polymère passif, par dépôt à la tournette à partir de solutions de ces polymères. On dépose ensuite 25 l'électrode supérieure 13 en aluminium par évaporation sous vide.

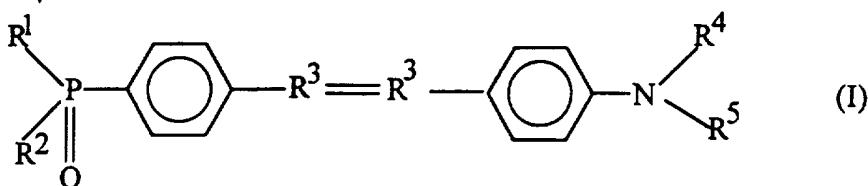
30 Pour orienter le film de polymère, on porte l'ensemble à une température voisine du point de transition vitreuse du polymère électro-optique de la couche 19 et on soumet l'ensemble à un champ électrique intense pour conférer au polymère 19, les propriétés électro optiques, par exemple en appliquant une tension aux électrodes supérieure et inférieure. On maintient ensuite ce champ tout en refroidissant l'ensemble à la température ambiante. Après orientation du film, on soumet la couche de polymère 19 à un traitement d'irradiation pour déterminer la région guidante 19a en blanchissant le polymère par irradiation électro-optique

dans la région 19b située autour de cette région 19a par irradiation. L'électrode supérieure 13 peut servir de masque pour cette opération.

On obtient ainsi un modulateur optique très efficace utilisant un polymère conforme à l'invention.

## REVENDICATIONS

1. Oxyde de phosphine polymérisable ou polycondensable, à structure non centrosymétrique, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



5

dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe aryle,

$R^3$  représente N ou CH, et

10  $R^4$  et  $R^5$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe alkyle éventuellement substitué, l'un au moins des  $R^4$  et  $R^5$  étant substitué par un groupe hydroxyle ou un groupe comportant une insaturation éthylénique, ou

15 dans laquelle  $R^4$  et  $R^5$  forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un noyau hétérocyclique substitué par un groupe comportant une insaturation éthylénique.

2. Oxyde de phosphine selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $R^1$  et  $R^2$  représentent le groupe phényle.

3. Oxyde de phosphine selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que  $R^4$  et  $R^5$  représentent un groupe alkyle substitué par un groupe hydroxyle.

4. Oxyde de phosphine selon la revendication 3, caractérisé en ce que  $R^4$  et  $R^5$  représentent  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ .

25 5. Oxyde de phosphine selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que  $R^4$  représente un groupe alkyle et  $R^5$  représente un groupe alkyle substitué par un groupe comportant une insaturation éthylénique.

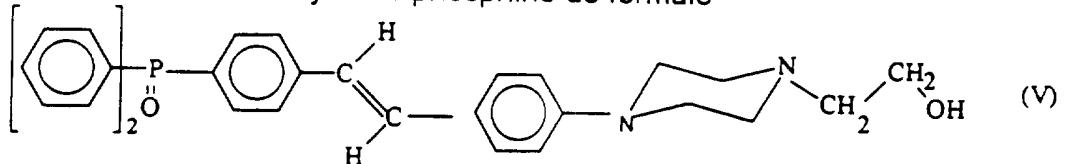
6. Oxyde de phosphine selon l'une quelconque des revendications 1 et 5, caractérisé en ce que le groupe comportant une insaturation éthylénique est le groupe  $-(\text{CH}_2)_n\text{-O-C(O)-C=CH}_2$

30

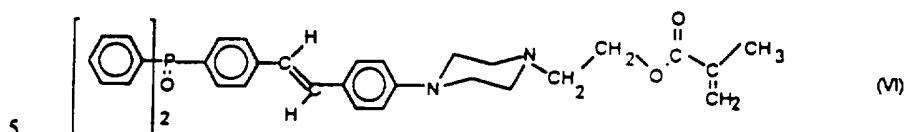


avec  $\text{R}^6$  représentant H ou  $\text{CH}_3$  et  $0 \leq n \leq 2$ .

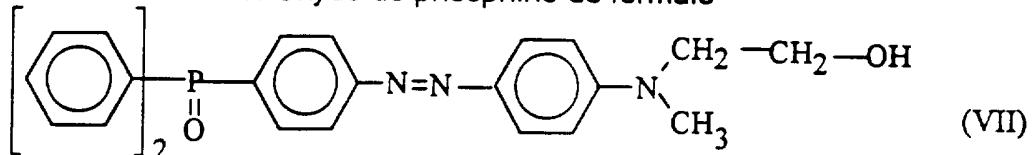
## 7. Oxyde de phosphine de formule



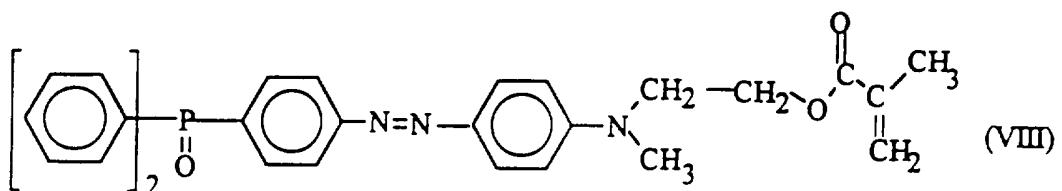
## 8. Oxyde de phosphine de formule



## 9. Oxyde de phosphine de formule

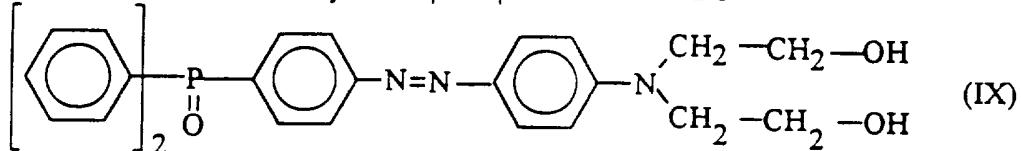


## 10. Oxyde de phosphine de formule



10

## 11. Oxyde de phosphine de formule



12. Polymère amorphe et transparent, fonctionnalisé avec des molécules non centrosymétriques comportant un groupe accepteur d'électrons du type diarylphosphoryle et un groupe donneur d'électrons du type amino substitué, séparés par une chaîne insaturée conjuguée capable de transmettre les électrons du groupe donneur au groupe accepteur.

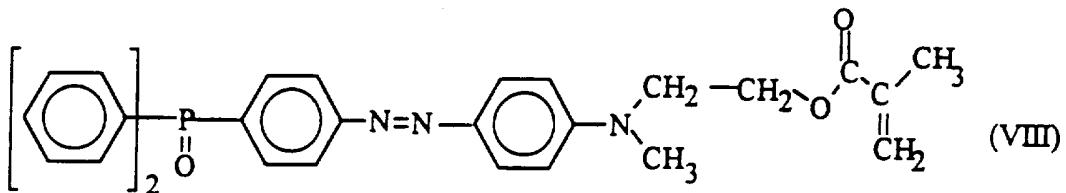
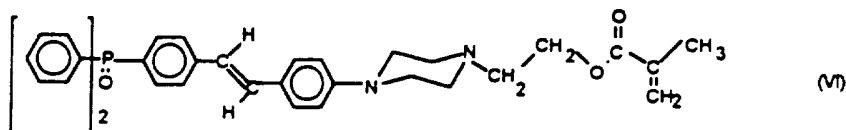
13. Polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce que la molécule non centrosymétrique est un oxyde de phosphine selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

20 14. Polymère acrylique ou méthacrylique selon la revendication 12 obtenu par polymérisation d'un oxyde de phosphine

polymérisable comportant une insaturation éthylénique selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 5, 6, 8 et 10.

15. Polymère acrylique ou méthacrylique selon la revendication 12, obtenu par copolymérisation d'un oxyde de phosphine polymérisable comportant une insaturation éthylénique selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 5, 6, 8 et 10., avec un monomère acrylique ou méthacrylique.

16. Polymère selon la revendication 14, caractérisé en ce que le monomère acrylique est le méthacrylate de méthyle et l'oxyde de phosphine polymérisable répond à l'une des formules suivantes :



17. Polymère du type polyuréthane selon la revendication 12, obtenu par polycondensation d'un oxyde de phosphine polycondensable comportant deux groupes hydroxyle, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 11, avec un diisocyanate.

18. Polymère selon la revendication 17, caractérisé en ce que le diisocyanate est l'isophorone diisocyanate ou l'hexaméthylène diisocyanate.

19. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce qu'il présente une température de transition vitreuse de 120 à 170°C et en ce qu'il est stable chimiquement et thermiquement jusqu'à 220°C.

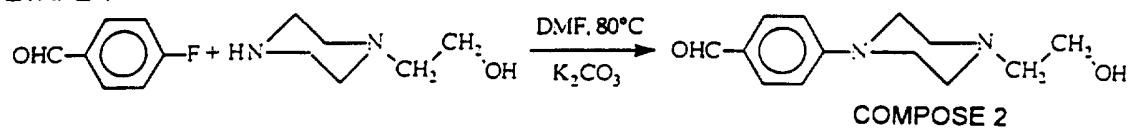
20. Procédé de préparation d'un polymère utilisable en optique non linéaire, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre un polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 19 porté à une température sensiblement égale à sa température de transition vitreuse, à un champ électrique suffisant pour orienter les dipôles des molécules non centrosymétriques, puis à refroidir le polymère à la température ambiante

en maintenant ledit champ pour figer l'orientation des dipôles desdites molécules.

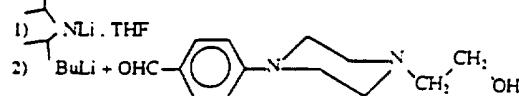
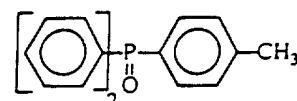
21. Utilisation du polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 19 ou du polymère obtenu par le procédé de la 5 revendication 20 en optique non linéaire, en particulier dans un modulateur électro-optique, un doubleur de fréquence, une source laser accordable ou un commutateur optique ou électrooptique.

1/4

## ETAPE 1



## ETAPE 2



## COMPOSE 3

## ETAPE 3

toluène, reflux

*trans*

## COMPOSE 4

## ETAPE 4

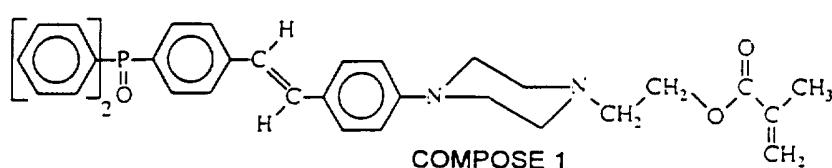
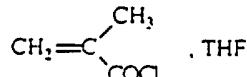


FIG. 1

2/4

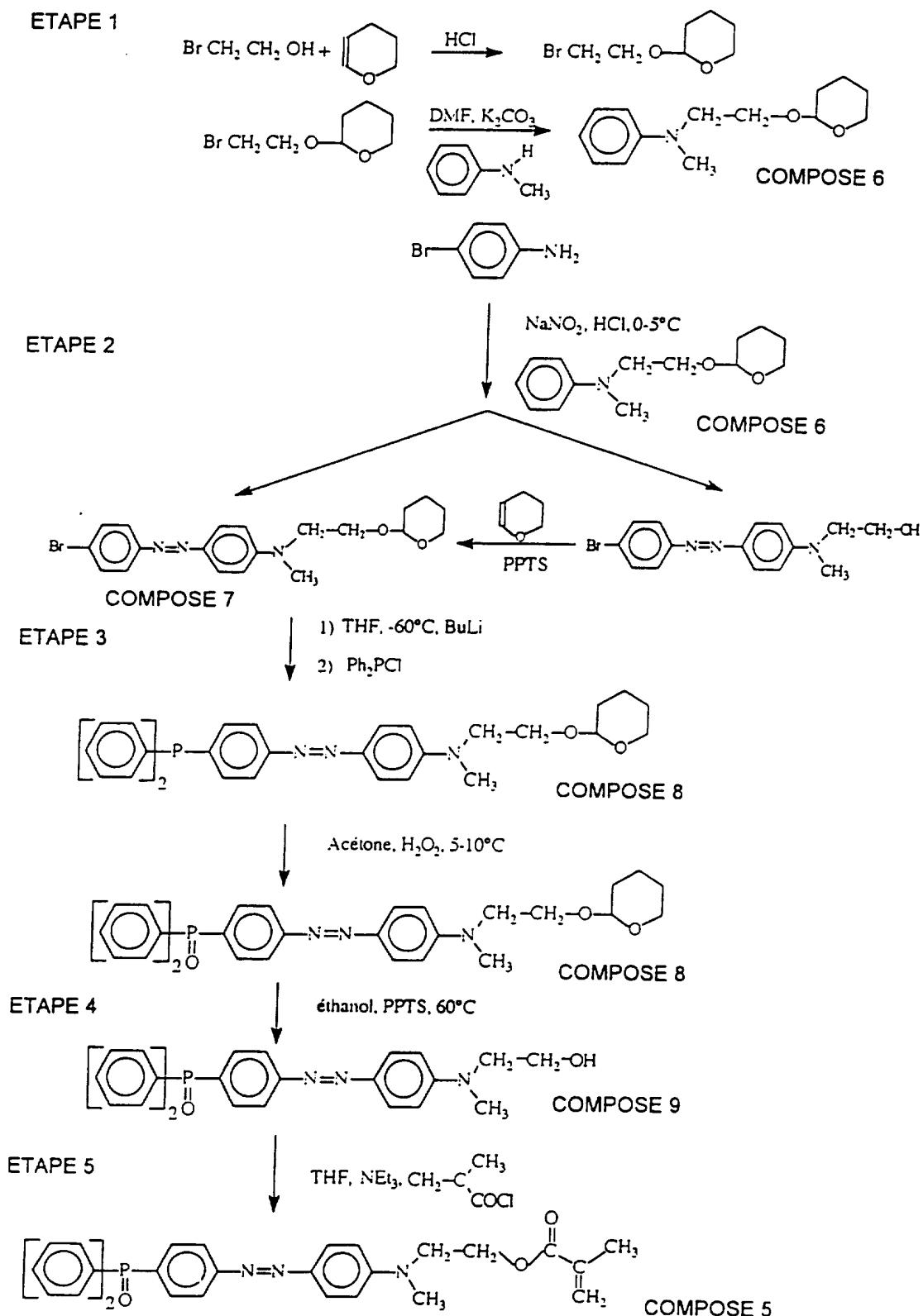


FIG. 2

3/4

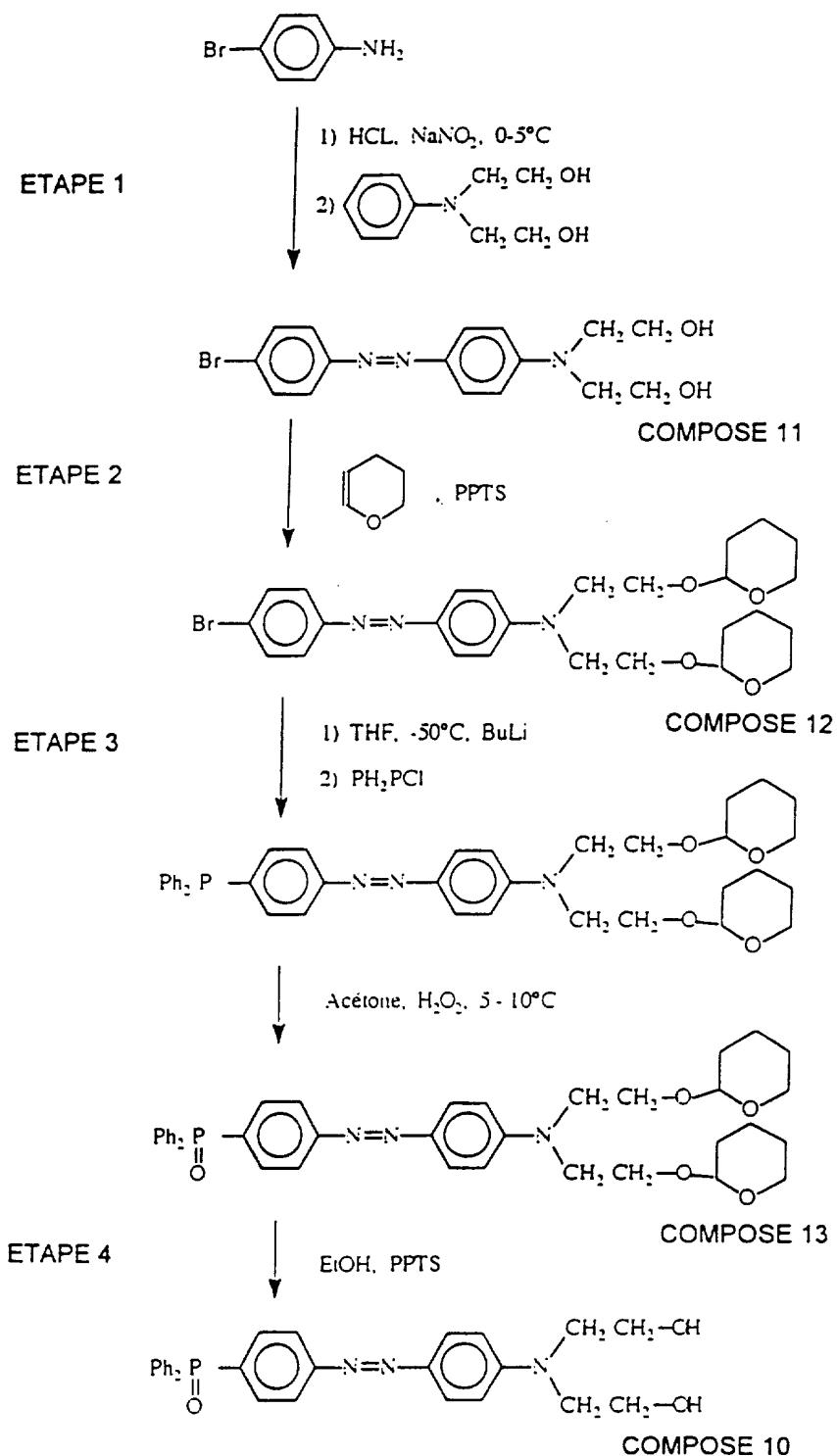


FIG. 3

4/4

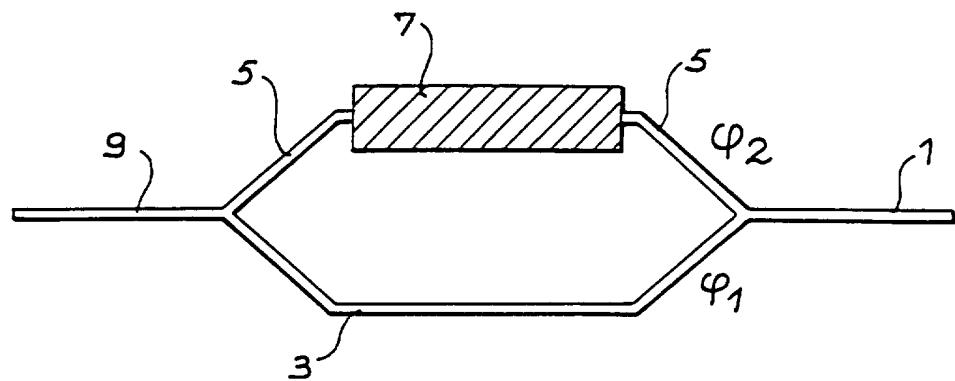


FIG. 4

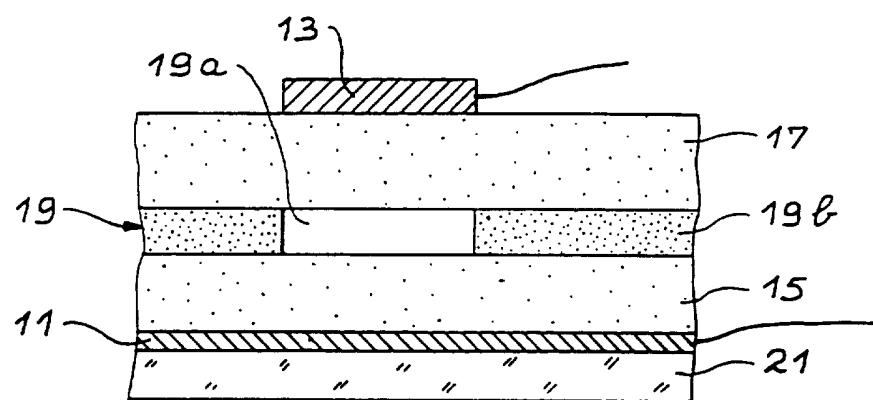


FIG. 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/00107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07F9/53 G02F1/35 C07F9/6509 C08F30/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07F G02F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 474 402 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 11 March 1992 * the whole document in particular page 2, lines 26-43* ---	1-21
P,X	J. MATER. CHEM. (JMACEP,09599428);95; VOL.5 (4); PP.649-52. CNRS;LAB. CHIM. D'ELECTROCHIMIE MATERIAUX MOLECULAIRES; PARIA; 75231; FR. (FR), XP002002984 CHANE-CHING K ET AL: "Phosphine oxides as novel acceptor groups in molecules presenting non-linear optical properties" see the whole document --- -/-	1-21

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

14 May 1996

30.05.1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PL/FR 96/00107

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>CHEM. PHYS. LETT. (CHPLBC,00092614);95;  VOL.242 (6); PP.598-603, LABORATOIRE DE  CHIMIE ET D'ELECTROCHIMIE DES MATERIAUX  MOLECULAIRES, CNRS, URA 429, ESPCI, 10 RUE  VAUQUELIN;PARIS; 75231/05; FR. (FR),  XP000570565</p> <p>CHANE-CHING K ET AL: "Non-linear optical  properties of polymers bearing pendent  phosphine oxide chromophores"  see the whole document</p> <p>---</p>	1-21
P,X	<p>J. MATER. CHEM. (JMACEP,09599428);96;  VOL.6 (1); PP.5-9, ESPCI;LAB. CHIMIE  D'ELECTROCHIMIE MATERIAUX MOLECULAIRES;  PARIS; 75231; FR. (FR), XP000570915</p> <p>LEQUAN M ET AL: "Structure and non-linear  optical properties of phosphine oxide  derivatives"  see the whole document</p> <p>---</p>	1-21
P,A	<p>US,A,5 387 629 (JAMES E. MCGRATH) 7  February 1995  see the whole document</p> <p>-----</p>	1-21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00107

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0474402	11-03-92	CA-A-	2050716	06-03-92
		DE-D-	69109980	29-06-95
		DE-T-	69109980	02-11-95
		ES-T-	2072552	16-07-95
		JP-A-	5032904	09-02-93
		US-A-	5290630	01-03-94
US-A-5387629	07-02-95	US-A-	5407528	18-04-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 96/00107

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C07F9/53 G02F1/35 C07F9/6509 C08F30/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07F G02F C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 474 402 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 11 Mars 1992 * le document en entier et particulièrement page 2, lignes 26-43 * ---	1-21
P,X	J. MATER. CHEM. (JMACEP,09599428);95; VOL.5 (4); PP.649-52, CNRS;LAB. CHIM. D'ELECTROCHIMIE MATERIAUX MOLECULAIRES; PARIA; 75231; FR. (FR), XP002002984 CHANE-CHING K ET AL: "Phosphine oxides as novel acceptor groups in molecules presenting non-linear optical properties" voir le document en entier --- -/-	1-21

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

2

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
14 Mai 1996	30 -05- 1996
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Beslier, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 96/00107

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	<p>CHEM. PHYS. LETT. (CHPLBC,00092614);95;  VOL.242 (6); PP.598-603, LABORATOIRE DE  CHIMIE ET D'ELECTROCHIMIE DES MATERIAUX  MOLECULAIRES, CNRS, URA 429, ESPCI, 10 RUE  VAUQUELIN;PARIS; 75231/05; FR. (FR),  XP000570565</p> <p>CHAN-E-CHING K ET AL: "Non-linear optical  properties of polymers bearing pendent  phosphine oxide chromophores"  voir le document en entier</p> <p>---</p>	1-21
P,X	<p>J. MATER. CHEM. (JMACEP,09599428);96;  VOL.6 (1); PP.5-9, ESPCI;LAB. CHIMIE  D'ELECTROCHIMIE MATERIAUX MOLECULAIRES;  PARIS; 75231; FR. (FR), XP000570915</p> <p>LEQUAN M ET AL: "Structure and non-linear  optical properties of phosphine oxide  derivatives"  voir le document en entier</p> <p>---</p>	1-21
P,A	<p>US,A,5 387 629 (JAMES E. MCGRATH) 7  Février 1995  voir le document en entier</p> <p>-----</p>	1-21

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à la famille de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 96/00107

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0474402	11-03-92	CA-A- 2050716 DE-D- 69109980 DE-T- 69109980 ES-T- 2072552 JP-A- 5032904 US-A- 5290630	06-03-92 29-06-95 02-11-95 16-07-95 09-02-93 01-03-94
US-A-5387629	07-02-95	US-A- 5407528	18-04-95