

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 mars 2005 (17.03.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/023735 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07C 22/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/002186

(22) Date de dépôt international : 24 août 2004 (24.08.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0310259 28 août 2003 (28.08.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92100 BOULOGNE BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **VASTRA, Jo-
hann** [FR/FR]; 11, chemin Stes Martines, F-69700 MON-
TAGNY (FR).

(74) Mandataires : **COLOMBET, Alain** etc.; CABINET
LAVOIX, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS
CEDEX 09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: CARBON-CARBON BOND CREATION METHOD COMPRISING THE COUPLING OF A TRANSFERABLE
GROUP AND AN ACCEPTOR GROUP

(54) Titre : PROCEDE DE CREATION D'UNE LIAISON CARBONE-CARBONE PAR COUPLAGE ENTRE UN GROUPE
TRANSFERABLE ET UN GROUPE ACCEPTEUR

(57) Abstract: The invention relates to a carbon-carbon bond creation method comprising the coupling of a transferable group and
an acceptor group. The inventive method comprises the following steps: a) activation of a siliceous compound bearing a transferable
group by an activation agent; b) addition of an acceptor group-bearing derivative; and, simultaneously or in any consecutive order,
c) addition of a palladacycle-type compound acting as a catalyst of the coupling reaction between the transferable group and the
acceptor group with the creation of the carbon-carbon bond.

(57) Abrégé : Procédé de création de liaison carbone-carbone par couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur,
comprenant les étapes de : a) activation d'un composé silicié porteur d'un groupe transférable par un agent d'activation ; b) addition
d'un dérivé porteur d'un groupe accepteur ; et, simultanément ou consécutivement, dans un ordre quelconque, c) addition d'un com-
posé de type palladocycle agissant comme catalyseur de la réaction de couplage entre le groupe transférable et le groupe accepteur
par création de ladite liaison carbone carbone.



WO 2005/023735 A2

**PROCÉDÉ DE CRÉATION D'UNE LIAISON CARBONE-CARBONE PAR
COUPLAGE ENTRE UN GROUPE TRANSFÉRABLE ET UN GROUPE
ACCEPTTEUR**

5 **[0001]** La présente invention concerne un procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone en présence d'un catalyseur de type palladocycle.

[0002] Le couplage de nucléophiles organométalliques avec des halogénures ou des sulfonates organiques, en présence d'un catalyseur à base de nickel, de
10 palladium ou de platine, est actuellement le moyen le plus performant de réaliser des liaisons carbone-carbone.

[0003] De telles réactions de couplage croisé donnent accès à de très nombreux produits servant les marchés de la chimie, de l'agrochimie, de la pharmacie, de l'électronique et des produits de performance entrant par exemple dans l'élaboration
15 de cristaux liquides, etc.

[0004] Les réactifs de Grignard ont été les premiers organométalliques employés avec succès pour ce type de réaction, et par la suite, de nombreux autres nucléophiles dérivés du lithium, du zinc, de l'étain, du titane, etc. ont été testés.

[0005] Un progrès conséquent a été apporté par Suzuki et coll. (*J. Organomet. Chem.*, **1999**, 675,147) en introduisant, dans la réaction de couplage, des acides boroniques, puis Hiyama et coll. (*J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653(1-2), 303) ont montré que, dans certaines conditions, les organosilylés, également compatibles avec une large gamme de fonctionnalités, peuvent se coupler avec des halogénures organiques en présence de catalyseur au palladium et d'un activateur anionique.
20

25 **[0006]** Les travaux de C. Nájera et coll. (*J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 5588-5594) décrivent également des réaction de couplage de type de celles de Suzuki à l'aide de catalyseurs de type palladocycles et d'acides arylboroniques.

[0007] L'avantage des dérivés organosilylés réside dans le fait qu'il est aisé de les préparer à partir de chlorosilanes. Ils sont d'un coût moins élevé et plus aisément purifiés que les acides organoboroniques qui ont tendance à polymériser. En outre,
30 les effluents de réaction avec des organosilylés posent moins de problèmes que les

rejets de réaction avec des acides organoboroniques, eu égard à l'environnement et les réglementations en vigueur.

[0008] La demande de brevet WO 01/94355 divulgue un procédé de couplage carbone-carbone à partir de dérivés silylés et d'un électrophile organique en
5 présence d'un activateur anionique basique et nucléophile et d'un catalyseur qui est un métal du groupe 10. Cependant, le procédé décrit dans cette demande conduit à des sous-produits d'homocouplage indésirables, ce qui est nuisible à la fourniture de composés de très grande pureté pour les applications définies plus haut.

[0009] Toutefois il est indiqué que la formation de sous-produits d'homocouplage
10 peut être diminuée par ajout dans le milieu réactionnel de dérivés de phosphine. Leur élimination peut cependant poser des problèmes, tant sur le plan de la difficulté d'obtention de produits de grande pureté, que sur celui du traitement des effluents avant rejet dans l'environnement.

[0010] En outre, les phosphines sont relativement difficiles à synthétiser,
15 généralement instables et leur coût est élevé.

[0011] Il existe par conséquent un besoin d'un nouveau procédé de synthèse permettant la création d'une liaison carbone-carbone entre un groupe transférable et un groupe accepteur qui s'affranchisse des inconvénients liés aux procédés de l'art antérieur.

[0012] Ainsi, un premier objectif de la présente invention consiste à fournir un
20 procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone sans avoir recours à des composés de type boronique.

[0013] Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de
25 couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone sans avoir recours à des composés de type phosphine.

[0014] Un troisième objectif consiste à éviter, ou tout au moins réduire, la
formation de sous-produits d'homocouplage lors de la création d'une liaison
carbone-carbone dans un procédé qui vise le couplage entre un groupe transférable
30 et un groupe accepteur.

[0015] Un quatrième objectif de la présente invention est de diminuer la quantité de catalyseur nécessaire à la création d'une liaison carbone-carbone lors d'un procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur.

[0016] Un cinquième objectif de la présente invention consiste à obtenir un couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone avec une cinétique sensiblement plus élevée que celle observée avec les réactions de couplage analogues disponibles dans l'art antérieur.

[0017] L'obtention de produits de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur par création d'une liaison carbone-carbone avec de bons rendements, notamment supérieurs à ceux observés avec les réactions de couplage analogues disponibles dans l'art antérieur, représente également une des objectifs de la présente invention.

[0018] D'autres objectifs encore apparaîtront dans l'exposé de l'invention qui suit.

[0019] Il a maintenant été découvert que les objectifs exposés ci-dessus peuvent être atteints en totalité ou en partie grâce au procédé de couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur, par création d'une liaison carbone-carbone, et qui représente l'un des objets de la présente invention exposée en détail ci-après.

[0020] Ainsi, la présente invention concerne tout d'abord un procédé de création de liaison carbone-carbone par couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur, comprenant les étapes de :

- a) activation d'un composé silicié porteur d'un groupe transférable par un agent d'activation ;
- b) addition d'un dérivé porteur d'un groupe accepteur ; et, simultanément ou consécutivement, dans un ordre quelconque,
- c) addition d'un composé de type palladocycle agissant comme catalyseur de la réaction de couplage entre le groupe transférable et le groupe accepteur par création de ladite liaison carbone-carbone.

[0021] Le procédé peut également être suivi d'un étape d) de séparation, isolement et purification du produit de couplage ainsi obtenu.

[0022] L'étape a) d'activation du composé silicié est effectuée dans un milieu comprenant un solvant de préférence polaire, notamment les éthers parmi lesquels on peut citer, à titre d'exemples non-limitatifs, le dioxanne, le tétrahydrofurane,

l'anisole, le dibutyléther, le méthyl-*tert*-butyléther, le diéthyléther de l'éthylèneglycol, le diéthyléther du diéthylèneglycol, le di-iso-propyléther, le dioxanne et l'anisole faisant partie des solvants préférés. Bien entendu, des mélanges de ces solvants peuvent être utilisés en toutes proportions.

5 [0023] Le solvant de l'étape d'activation n'est cependant pas limité aux solvants polaires, et il est également possible d'utiliser d'autres solvants, comme par exemple les solvants aromatiques, des mélanges de ces solvants pouvant être utilisés. Le toluène est un représentant possible de cette classe de solvants.

[0024] Il reste également entendu que des mélanges d'un ou plusieurs solvants, 10 choisis parmi les solvants polaires, avec un ou plusieurs autres solvants, tels que ceux définis par exemple dans le paragraphe précédent, peuvent être utilisés.

[0025] Dans l'étape a) d'activation du composé silicié, on utilise les agents d'activation communément utilisés, et notamment les composés nucléophiles anioniques. En règle générale, ce composé nucléophile anionique est susceptible de 15 libérer des anions, par exemple des ions hydroxydes (OH^-), des ions de type alcoolates, etc., dans le milieu réactionnel.

[0026] Les fluorures organiques ou minéraux peuvent également convenir en tant qu'agents d'activation. On peut citer dans ce cas les fluorures d'alcalino-terreux, en particulier le fluorure de potassium, ainsi que les fluorures de tétra-alkylammoniums, 20 par exemple le fluorure de tétrabutylammonium.

[0027] De préférence, l'agent d'activation est choisi parmi les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, les alcoolates, les carbonates, les amidures, ainsi que leurs dérivés. Par exemple l'agent d'activation peut être choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de baryum, 25 l'oxyde de baryum, le sel de potassium de l'hexaméthylidisilazane (KHMDs), etc.

[0028] De préférence, l'agent d'activation utilisé est un hydroxyde de métal alcalin, et en particulier l'hydroxyde de sodium, sous forme solide, par exemple sous forme de pastilles broyées finement, ou encore sous forme d'une solution aqueuse.

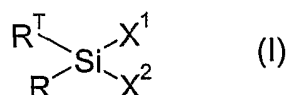
[0029] Comme dans le cas du solvant de réaction, des mélanges d'agents 30 d'activation peuvent être utilisés.

[0030] La quantité d'agent d'activation mise en œuvre est telle que le rapport molaire agent d'activation / composé silicié est généralement compris entre 1 et 8, de préférence entre 2 et 6, le plus souvent entre 3 et 5, par exemple environ 4.

[0031] Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le composé silicié devant être activé est coulé dans le mélange solvant/agent d'activation de manière à conserver la température réactionnelle comprise entre 40°C et 120°C, de préférence entre 60°C et 110°C, de préférence encore entre 80°C et 110°C.

[0032] Il va de soi que le milieu réactionnel peut être chauffé ou refroidi, selon le cas, pendant la coulée du composé silicié, de manière que la température du milieu réactionnel reste dans la gamme de valeurs exposées ci-dessus. Le refroidissement ou le chauffage du milieu réactionnel peut être assuré selon toute méthode classique connue de l'homme du métier spécialiste des synthèses organiques.

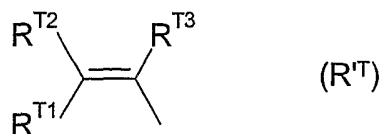
[0033] Selon un aspect de l'invention, le composé silicié porteur du groupe transférable peut être de tout type, et en particulier un dihalogénosilane répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

- X^1 et X^2 , identiques ou différents représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène choisi parmi fluor, chlore, brome et iode, de préférence parmi chlore et brome, de préférence encore X^1 et X^2 sont identiques et représentent chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;
- R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et le radical R^T défini ci-dessous ;
- R^T représente le groupe transférable et est choisi parmi un radical aryle, vinyle et allyle, chacun d'eux pouvant être éventuellement substitué, R^T représentant de préférence un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

[0034] Le groupe transférable R^T peut par exemple représenter un groupe de formule R'^T suivante :



5 dans lequel :

R^{T1} , R^{T2} et R^{T3} , identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi l'atome d'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique,
10 monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques tels que précités.

[0035] L'invention n'exclut pas la présence d'une ou plusieurs autres insaturations sur la chaîne hydrocarbonée telle qu'une ou plusieurs autres doubles liaisons et/ou une ou plusieurs triples liaisons, lesquelles peuvent être conjuguées ou
15 non.

[0036] La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, oxygène ou soufre) ou par un groupe fonctionnel dans la mesure où celui-ci ne réagit pas ; on peut citer en particulier un groupe tel que notamment -CO-.

20 **[0037]** La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement porteuse d'un ou plusieurs substituants dans la mesure où ils ne réagissent pas dans les conditions réactionnelles et l'on peut mentionner notamment, comme substituants possibles, un atome d'halogène, un groupe nitrile ou un groupe trifluorométhyle.

[0038] Le groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié
25 peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique.

[0039] Le groupe aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel tels que oxy, carbonyle, carboxy, sulfonyle, etc.

[0040] Comme exemples de substituants cycliques, on peut envisager des substituants cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, notamment cycloaliphatiques comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzéniques, ces substituants cycliques étant eux-mêmes éventuellement porteurs d'un substituant quelconque dans la mesure où ils ne gênent pas les réactions intervenant dans le procédé de l'invention. On peut mentionner en particulier, les groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

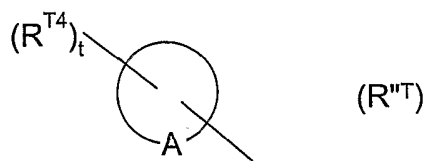
[0041] Parmi les groupes aliphatiques porteurs d'un substituant cyclique, on vise plus particulièrement les groupes aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, notamment benzyle ou phényléthyle.

[0042] Dans le groupe R^T , R^{T1} peut également représenter un groupe carbocyclique, saturé ou non, comportant de préférence 5 ou 6 atomes de carbone dans le cycle, de préférence cyclohexyle ; un groupe hétérocyclique, saturé ou non, comportant notamment 5 ou 6 atomes dans le cycle dont 1 ou 2 hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène ; un groupe carbocyclique aromatique, monocyclique, de préférence, phényle ou polycyclique condensé ou non, de préférence, naphthyle.

[0043] Quant à R^{T2} et R^{T3} , ils représentent préférentiellement un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe phényle ou un groupe aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, de préférence, un groupe benzyle.

[0044] Dans le groupe R^T , R^{T1} , R^{T2} et R^{T3} représentent plus particulièrement un atome d'hydrogène ou bien R^{T1} représente un groupe phényle et R^{T2} et R^{T3} représentent un atome d'hydrogène.

[0045] Le groupe transférable R^T peut également représenter un groupe de formule $R^{''T}$ suivante :



dans lequel :

A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique ;

R^{T4} , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle,

t représente le nombre de substituants sur le cycle.

5 **[0046]** En particulier, A est le reste d'un composé cyclique, ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6, éventuellement substitué, et représentant au moins l'un des cycles suivants :

* un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des
10 systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ou un composé constitué par au moins 2 carbocycles dont l'un seul d'entre eux est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ;

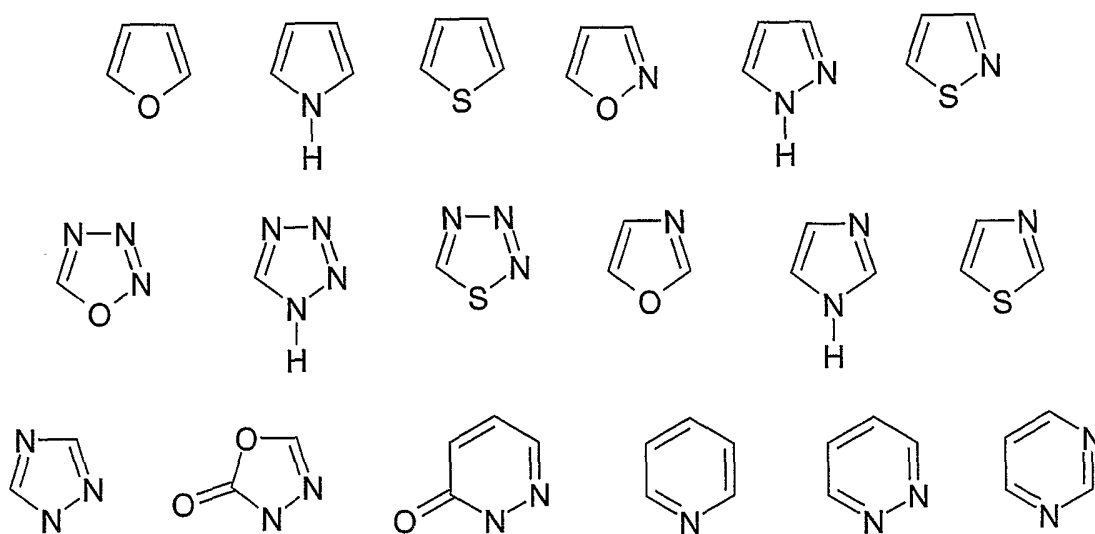
* un hétérocycle aromatique, monocyclique comportant au moins un des hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et soufre, ou un hétérocycle aromatique
15 polycyclique, c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 hétérocycles contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle dont au moins l'un des deux cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés, ou un composé constitué par au moins un carbocycle et au moins un hétérocycle dont au moins l'un des cycles est aromatique et formant entre eux des
20 systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

[0047] Plus particulièrement, le reste A éventuellement substitué représente préférentiellement le reste d'un carbocycle aromatique tel que le benzène, d'un bicyclic aromatique comprenant deux carbocycles aromatiques tel que le
naphtalène ; un bicyclic partiellement aromatique comprenant deux carbocycles dont
25 l'un deux est aromatique tel que le tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène.

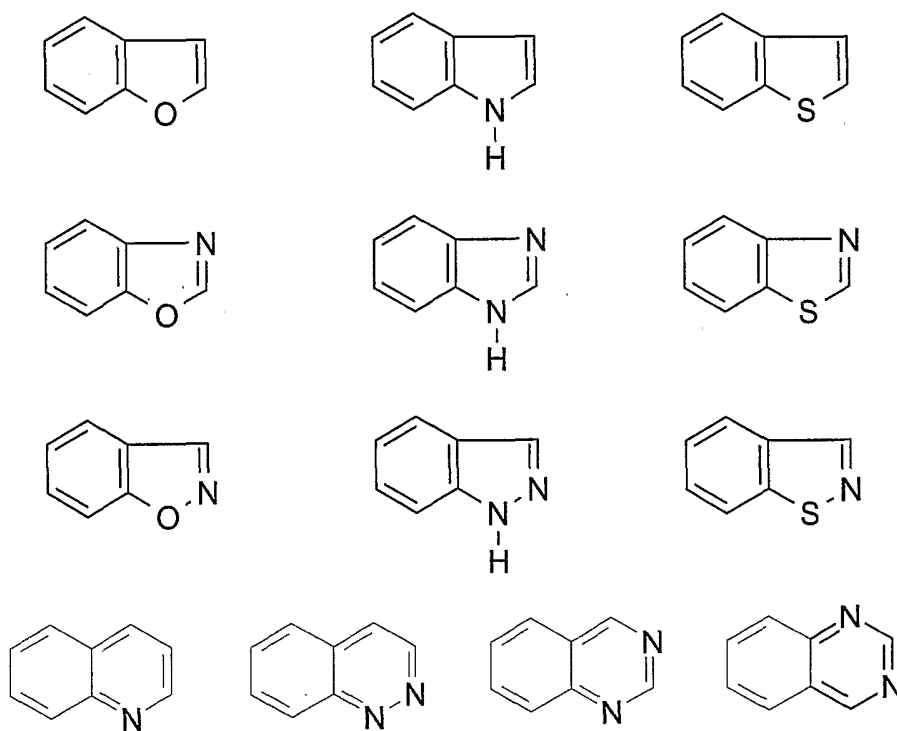
[0048] L'invention envisage également le fait que A peut représenter le reste d'un hétérocycle. Plus particulièrement, le reste A éventuellement substitué représente l'un des cycles suivants :

- un hétérocycle aromatique répondant à l'une des formules suivantes :

- 9 -

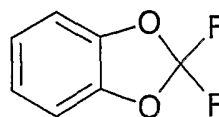
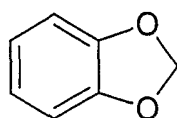


- 5 - un bicycle aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle aromatique représenté par l'une des formules suivantes :

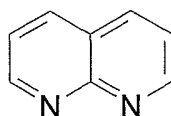


10

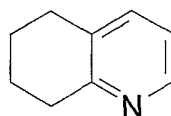
- un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle représenté par l'une des formules suivantes :



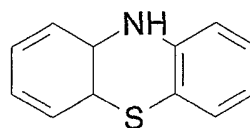
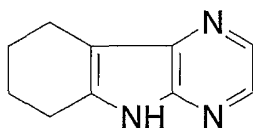
- un bicycle aromatique comprenant deux hétérocycles aromatiques de formule :



5 - un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle et un hétérocycle aromatique répondant à la formule :



- un tricycle comprenant au moins un carbocycle ou un hétérocycle aromatique de formules :



10

[0049] Dans le procédé de l'invention, on met en oeuvre préférentiellement un composé de formule (I) possédant un groupe transférable R^{T^1} tel que défini précédemment, dans lequel A représente un noyau aromatique, de préférence un noyau benzénique ou naphthalénique.

15 **[0050]** Le groupe transférable R^{T^1} peut être porteur d'un ou plusieurs substituants. Le nombre de substituants présents sur le cycle dépend de la condensation en carbone du cycle et de la présence ou non d'insaturations sur le cycle. Le nombre maximum de substituants susceptibles d'être portés par un cycle, est aisément déterminé par l'homme du métier.

20 **[0051]** Dans le présent texte, on entend par "plusieurs", généralement, moins de 4 substituants R^{T^4} sur un noyau aromatique.

[0052] Des exemples de substituants sont donnés ci-dessous mais cette liste ne présente pas de caractère limitatif.

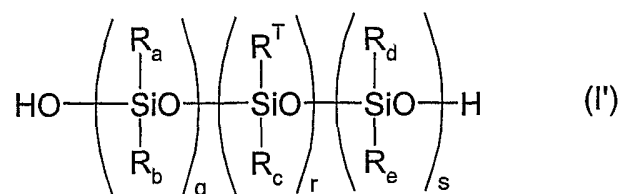
[0053] Le ou les groupes R^{T4} , identiques ou différents, représentent préférentiellement l'un des groupes suivants :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle ;
 - un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ;
 - un groupe alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe phénoxy ;
 - un groupe cyclohexyle, phényle ou benzyle ;
 - un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone ;
 - un groupe de
- formule $-R^1-OH$, $-R^1-SH$, $-R^1-COOR^2$, $-R^1-CO-R^2$, $-R^1-CHO$, $-R^1-CN$, $-R^1-N(R^2)_2$, $-R^1-CO-N(R^2)_2$, $-R^1-SO_3Z$, $-R^1-SO_2Z$, $-R^1-Y$, $-R^1-CF_3$; formules dans lesquelles R^1 représente un lien valentiel ou un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes R^2 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin de préférence, le sodium ou un groupe R^2 ; Y symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

[0054] Il doit être compris que les différents substituants présents dans le dihalogénosilane de formule (I) et tels qu'ils viennent d'être décrits sont choisis de manière qu'ils n'interfèrent pas, et en particulier qu'ils ne réagissent pas, avec le milieu réactionnel, notamment avec les agents d'activation, dans les conditions d'activation.

[0055] Les composés préférés de formule (I) ci-dessus définie sont ceux possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- X^1 et X^2 sont identiques et représentent chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;
 - R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, le radical R^T défini ci-dessous, et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de
5 préférence le radical méthyle, éthyle, propyle, *iso*-propyle, butyle, *tert*-butyle, *sec*-butyle, *iso*-butyle, pentyle, néopentyle et n-hexyle, de préférence encore le radical méthyle ou éthyle ;
 - R^T représente un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.
- 10 **[0056]** Les composés de formule (I) particulièrement préférés pour le procédé de la présente invention sont ceux pour lesquels :
- X^1 et X^2 représentent chacun un atome de chlore ;
 - R représente le radical méthyle ou un radical phényle éventuellement substitué ; et
- 15 • R^T représente un radical phényle éventuellement substitué.
- [0057]** Les composés de formule (I) sont soit disponibles directement dans le commerce, soit obtenus à partir de diverses sources de silicium selon des modes opératoires connus de l'homme du métier ou disponibles dans la littérature scientifique, la littérature brevet, les bases de données informatisées, les "Chemical
20 Abstracts" ainsi que l'internet.
- [0058]** À titre d'exemple, le composé de formule (I) précédemment définie peut être choisi parmi les chlorosilanes, et en particulier, le composé de formule (I) peut être le diphényldichlorosilane, le méthylphényldichlorosilane ou le méthyltolyl-
dichlorosilane.
- 25 **[0059]** Selon un autre aspect, le composé silicié porteur du groupe transférable peut avantageusement être choisi parmi les huiles silicones, génériquement dénommées polysiloxanes. Des exemples de polysiloxanes convenables pour le procédé de la présente invention répondent à la formule (I') :



dans laquelle :

R^T représente un groupe transférable tel que défini précédemment ;

R_a , R_b , R_c , R_d et R_e , identiques ou différents sont choisis indépendamment

5 les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et le radical R^T précédemment défini ;

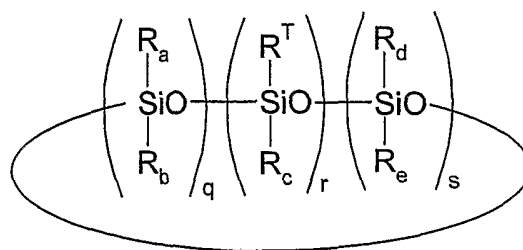
r représente un nombre entier compris entre 1 et 10, bornes incluses ;

q représente 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 9, bornes incluses ;

et

10 q représente 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 9, bornes incluses, la somme $q + r + s$ étant comprise entre 4 et 10, bornes incluses.

[0060] Les polysiloxanes de formule (I') peuvent également se présenter sous forme cyclique, c'est-à-dire sous forme de cycle dont les atomes endocycliques sont alternativement le silicium et l'oxygène. De tels polysiloxanes cycliques peuvent être
15 représentés schématiquement par la formule suivante :



dans laquelle :

R^T , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , q , r et s sont tels que définis précédemment.

[0061] Les huiles silicone, et en particulier les polysiloxanes, cycliques ou non, de
20 formule (I') sont des composés connus, et disponibles, notamment dans les industries des silicones. En outre, les composés de formule (I') peuvent également être facilement préparés par hydrolyse en milieu aqueux tamponné des composés de formule (I) définis supra.

[0062] De la même manière que pour les dihalogénosilanes de formule (I), il doit être compris que les différents substituants présents dans les huiles silicone, et en particulier les composés de formule (I'), doivent être tels qu'ils n'interfèrent pas, et en particulier qu'ils ne réagissent pas, avec le milieu réactionnel, notamment avec les agents d'activation, dans les conditions d'activation.

[0063] Pour les composés de formule (I'), qu'ils soient linéaires ou cycliques, on préfère ceux pour lesquels :

- R_a , R_b , R_c , R_d et R_e , identiques ou différents, sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, le radical R^T défini ci-dessous, et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle, éthyle, propyle, *iso*-propyle, butyle, *tert*-butyle, *sec*-butyle, *iso*-butyle, pentyle, néopentyle et *n*-hexyle, de préférence encore le radical méthyle ou éthyle ;
- R^T représente un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

[0064] Parmi les huiles silicones convenables pour le procédé de la présente invention, on peut citer celles obtenues par hydrolyse des dihalogénosilanes de formule (I) tels que définis précédemment, les alkylarylpolysiloxanes, en particulier les méthylarylpolysiloxanes, et par exemple le méthylphénylpolysiloxane, commercialisé par la société Rhodia sous le nom de Rhodorsil H550®.

[0065] Comme il a été dit auparavant, les composés siliciés porteurs d'un groupement transférable utilisés dans le procédé de la présente invention, doivent être activés, avant d'opérer la réaction de couplage proprement dite.

[0066] La durée d'activation dépend de la nature et de la quantité du composé porteur du groupe transférable (par exemple composé de formule (I) ou de formule (I')), du solvant utilisé et de l'agent d'activation utilisé. Cette durée varie en général de quelques minutes à quelques jours. Elle est le plus souvent inférieure à quelques heures, avantageusement inférieure à 3 heures.

[0067] Lorsque le composé porteur du groupe transférable est activé, celui-ci peut être directement mis en œuvre dans l'étape suivante b) et/ou c), c'est-à-dire qu'il lui est ajouté un composé porteur d'un groupe accepteur de type $-C=C-X$ permettant

la création d'une liaison -C-C- et, de manière simultanée ou consécutive, dans un ordre quelconque, un catalyseur de type palladocycle.

[0068] Plus précisément, le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (II) suivante :

5



dans laquelle :

R^A représente un groupe hydrocarboné (groupe accepteur) comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et possède une double liaison située en position α d'un groupe partant X ou un groupe carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique ; et

X représente un groupe partant.

[0069] De préférence, R^A représente un groupe hydrocarboné aliphatique comprenant une double liaison en position α du groupe partant X ou un groupe hydrocarboné cyclique comprenant une insaturation portant le groupe partant X, ou encore représente un groupe carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique.

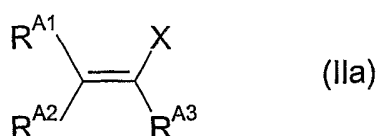
[0070] De préférence, X représente un atome d'halogène, un groupe perhaloalkyle, tel que trifluorométhyle, ou un groupe ester sulfonique de formule $-OSO_2-R'$, dans lequel R' est un groupe hydrocarboné. Dans la formule du groupe ester sulfonique, R' est un groupe hydrocarboné d'une nature quelconque. Toutefois, étant donné que X est un groupe partant, il est intéressant d'un point de vue économique que R' soit d'une nature simple, et représente par conséquent avantageusement un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un groupe méthyle ou éthyle ; R' peut cependant également représenter par exemple un groupe phényle ou tolyle ou un groupe trifluorométhyle. Par exemple, lorsque le groupe partant X est un groupe triflate, ceci correspond à un groupe $-OSO_2-R'$, dans lequel R' représente le groupe trifluorométhyle.

[0071] Comme groupes partants préférés, on choisit de préférence un atome d'halogène, notamment un atome de brome ou de chlore, de préférence encore un atome de chlore.

[0072] Les composés de formule (II) visés tout particulièrement selon le procédé de l'invention peuvent être classés en deux groupes :

- (1) ceux de type aliphatique portant une double liaison et que l'on peut représenter par la formule (IIa) :

5

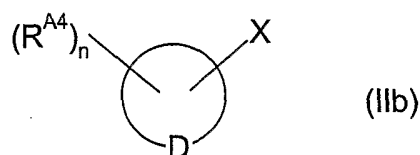


formule (IIa) dans laquelle :

R^{A1} , R^{A2} et R^{A3} , identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi l'atome d'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20
10 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques tels que précités ;

X symbolise le groupe partant tel que précédemment défini,

15 - (2) ceux de type aromatique que l'on désigne par la suite par "composé halogénoaromatique" et que l'on peut représenter par la formule (IIb) :



dans laquelle :

20 D symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique .

X représente un groupe partant tel que précédemment défini,

R^{A4} , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle,

n représente le nombre de substituants sur le cycle.

25 **[0073]** L'invention s'applique aux composés insaturés répondant à la formule (IIa) dans laquelle R^{A1} représente préférentiellement un groupe aliphatique acyclique linéaire ou ramifié ayant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, saturé.

[0074] L'invention n'exclut pas la présence d'une ou plusieurs autres insaturations sur la chaîne hydrocarbonée telle qu'une ou plusieurs autres doubles liaisons et/ou une ou plusieurs triples liaisons, lesquelles peuvent être conjuguées ou non.

5 **[0075]** La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, oxygène ou soufre) ou par un groupe fonctionnel dans la mesure où celui-ci ne réagit pas ; on peut citer en particulier un groupe tel que notamment -CO-.

10 **[0076]** La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement porteuse d'un ou plusieurs substituants dans la mesure où ils ne réagissent pas dans les conditions réactionnelles et l'on peut mentionner notamment, comme substituants possibles, un atome d'halogène, un groupe nitrile ou un groupe trifluorométhyle.

15 **[0077]** Le groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique.

[0078] Le groupe aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel tels que oxy, carbonyle, carboxy, sulfonyl, etc.

20 **[0079]** Comme exemples de substituants cycliques, on peut envisager des substituants cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, notamment cycloaliphatiques comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzéniques, ces substituants cycliques étant eux-mêmes éventuellement porteurs d'un substituant quelconque dans la mesure où ils ne gênent pas les réactions intervenant dans le procédé de l'invention. On peut mentionner en particulier, les groupes alkyle
25 ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0080] Parmi les groupes aliphatiques porteurs d'un substituant cyclique, on vise plus particulièrement les groupes aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, notamment benzyle ou phényléthyle.

30 **[0081]** Dans la formule (IIa), R^{A1} doit être compris comme possédant la même définition que celle donnée précédemment pour R^{T1} et peut donc également représenter un groupe carbocyclique, saturé ou non, comportant de préférence 5 ou 6 atomes de carbone dans le cycle, de préférence cyclohexyle ; un groupe

hétérocyclique, saturé ou non, comportant notamment 5 ou 6 atomes dans le cycle dont 1 ou 2 hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène ; un groupe carbocyclique aromatique, monocyclique, de préférence, phényle ou polycyclique condensé ou non, de préférence, naphthyle.

5 **[0082]** Quant à R^{A2} et R^{A3} , possédant les définitions identiques à celles données pour R^{T2} et R^{T3} définis précédemment, ils représentent préférentiellement un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe phényle ou un groupe aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, de préférence, un groupe benzyle.

10 **[0083]** Dans la formule (IIa), R^{A1} , R^{A2} et R^{A3} représentent plus particulièrement un atome d'hydrogène ou bien R^{A1} représente un groupe phényle et R^{A2} et R^{A3} représentent un atome d'hydrogène.

[0084] Comme exemples de composés répondant à la formule (IIa), on peut citer notamment le chlorure ou le bromure de vinyle ou le β -bromo- ou β -chlorostyrène.

15 **[0085]** L'invention s'applique notamment aux composés halogénoaromatiques répondant à la formule (IIb) dans laquelle D représente le reste d'un composé cyclique possédant la même définition que celle donnée pour le reste du composé cyclique A du groupe R^{T} défini précédemment, c'est-à-dire ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6, éventuellement substitué, et
20 représentant au moins l'un des cycles précédemment décrits pour A, c'est-à-dire un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique ou un hétérocycle aromatique, monocyclique comportant au moins un des hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et soufre, ou un hétérocycle aromatique polycyclique.

[0086] Plus particulièrement, le reste D éventuellement substitué représente
25 préférentiellement le reste d'un carbocycle aromatique tel que le benzène, d'un bicyclic aromatique comprenant deux carbocycles aromatiques tel que le naphthalène ; un bicyclic partiellement aromatique comprenant deux carbocycles dont l'un deux est aromatique tel que le tétrahydro-1,2,3,4-naphthalène.

[0087] L'invention envisage également le fait que D peut représenter le reste d'un
30 hétérocycle. Plus particulièrement, le reste D éventuellement substitué représente l'un des cycles déjà listés précédemment pour A du groupe R^{T} .

[0088] Dans le procédé de l'invention, on met en œuvre préférentiellement un composé halogénoaromatique de formule (IIb) dans laquelle D représente un noyau aromatique, de préférence un noyau benzénique ou naphthalénique.

[0089] Le composé aromatique de formule (IIb) peut être porteur d'un ou plusieurs substituants. Le nombre de substituants présents sur le cycle dépend de la condensation en carbone du cycle et de la présence ou non d'insaturations sur le cycle. Le nombre maximum de substituants susceptibles d'être portés par un cycle, est aisément déterminé par l'homme du métier.

[0090] Dans le présent texte, on entend par "plusieurs", généralement, moins de 4 substituants R^{A4} sur un noyau aromatique.

[0091] Des exemples de substituants R^{A4} sont en particuliers ceux donnés comme exemple de R^{T4} plus haut dans la description. Cette liste de substituants ne présente toutefois pas de caractère limitatif.

[0092] La présente invention s'applique tout particulièrement aux composés répondant à la formule (IIb) dans laquelle le ou les groupes R^{A4} représentent :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ;

- un groupe alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ;

- un groupe alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe phénoxy ;

- un groupe de formule $-R^1-OH$, $-R^1-N-(R^2)_2$, $-R^1-SO_3Z$, formules dans lesquelles R^1 représente un lien valentiel ou un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène ou un atome de sodium.

[0093] Dans la formule (IIb), n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

[0094] Comme exemples de composés répondant à la formule (IIb), on peut citer notamment le p-chlorotoluène, le p-bromoanisole, le p-bromotrifluorométhylbenzène.

5 **[0095]** La quantité du composé porteur d'un groupe partant de formule (II), de préférence de formule (IIa) ou (IIb), mise en œuvre est généralement exprimée par rapport à la quantité de composé silicié porteur d'un groupe transférable. Ainsi, le rapport entre le nombre de moles du composé silicié porteur d'un groupe transférable et le nombre de moles du composé porteur d'un groupe accepteur varie le plus
10 souvent entre 1 et 3, de préférence entre 1 et 2.

[0096] Avant d'engager la réaction de couplage proprement dite, il peut s'avérer avantageux d'ajouter au milieu réactionnel un agent de transfert de phase. La quantité d'agent de transfert de phase appropriée dépend bien entendu de la nature des divers constituants du milieu réactionnel et est généralement comprise entre
15 0,01 moles et 1 mole d'agent de transfert de phase pour une mole de composé porteur du groupe accepteur (II). Cette quantité est de préférence comprise entre 0,01 moles et 0,1 moles, avantageusement environ 0,05 moles d'agent de transfert de phase pour une mole de composé porteur du groupe accepteur (II).

[0097] L'agent de transfert de phase est de tout type connu de l'homme du métier.
20 Un agent de transfert de phase pouvant être avantageusement utilisé dans le procédé de la présente invention est représenté par les composés de formule :

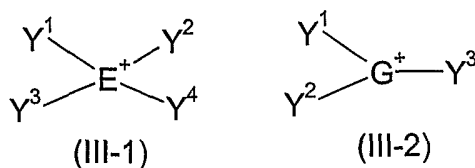


dans laquelle $A^{\oplus}$ représente un cation, et $W^{\ominus}$ représente un contre-ion choisi parmi ceux habituellement connus de l'homme du métier.

25 **[0098]** Comme contre-ion $W^{\ominus}$, on peut citer notamment les halogénures, par exemple fluorure, chlorure, bromure, iodure ; ou encore les anions hydroxy, etc.

[0099] Le cation $A^{\oplus}$ est généralement un cation organique, notamment de type onium, en particulier choisi parmi les cations ammonium, sulfonium, phosphonium, carbénium, oxonium, picolinium, pyridinium, arsonium, triazolium et iodonium.

30 **[0100]** Parmi ceux-ci, sont particulièrement préférés les composés de formules générales (III-1) et (III-2) suivantes :



dans lesquelles :

- E est choisi parmi l'atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic ;
- G est choisi parmi l'atome de soufre, d'oxygène, de sélénium et de carbone ;
- Y^1 , Y^2 , Y^3 et Y^4 , identiques ou différents, sont choisis parmi :

. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes phényle, hydroxyle, halogène, nitro, alkoxy ou alkoxy-carbonyle, les groupements alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ;

. un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 12 atomes de carbone ;

. un radical aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy, alkoxy-carbonyle, le radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou halogène ;

. deux desdits radicaux Y^1 à Y^4 pouvant former ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, linéaire ou ramifié ayant de 3 à 6 atomes de carbone.

[0101] Les dérivés d'ammonium quaternaires sont particulièrement avantageux, notamment les tétra-alkylammonium, les trialkylbenzylammonium, les dialkyldiphénylammonium et les alkyltriphénylammonium.

[0102] Parmi les composés de formule $A^{\oplus}$, $W^{\ominus}$, on peut citer les composés suivants : iodure de tétrabutylammonium, chlorure de tétrabutylammonium, bromure de tétrabutylammonium, bromure de tétraméthylammonium, bromure de cétyltriméthylammonium, Bu_4NSCN , Bu_4NOCN , Bu_4NCN , Et_4NCN , KCN , $Bu_4NOSO_2NH_2$, Bu_4NONO_2 , Bu_4NONO , Bu_4NSPh , Et_4NSH , $MeSNa$, Bu_4NSET , $NaSO_2Me$, Bu_4NOAc , Bu_4NOMe , Bu_4NHOSO_4 , Bu_4NN_3 , CF_3SCu et $(Me_2N)_3SO CF$.

[0103] Parmi les agents de transfert de phase particulièrement préférés pour le procédé de la présente invention, on peut citer notamment l'iodure de tétrabutylammonium, le chlorure de tétrabutylammonium, le bromure de

tétrabutylammonium, le bromure de tétraméthylammonium et le bromure de cétyltriméthylammonium.

[0104] Il reste bien entendu que la présence d'un agent de transfert de phase n'est pas indispensable pour le procédé de l'invention.

5 **[0105]** Ainsi, la réaction de couplage, éventuellement en présence d'un agent de transfert de phase tel qu'il vient d'être défini, est réalisée à une température généralement comprise entre la température ambiante et 150°C, de préférence entre 50°C et 110°C, pendant une durée comprise habituellement entre quelques minutes et 4 heures, le plus souvent voisine de 15 minutes à 1 heure et 30 minutes.

10 **[0106]** Selon la nature du composé de formule (II), la réaction de couplage peut même être quasi instantanée, voire instantanée, ou bien encore durer plus de 1 heure et 30 minutes, voire plus de 4 heures.

[0107] Le solvant de la réaction de couplage proprement dite (étape b) est, de manière générale, identique à celui utilisé dans l'étape d'activation du composé
15 halogénosilylé (étape a). Ceci est généralement le cas lorsque le produit de réaction de l'étape a) n'est pas isolé et est directement engagé dans l'étape b).

[0108] Il peut toutefois s'avérer utile d'ajouter du solvant avant d'engager dans l'étape b) le produit de réaction de l'étape a), que ce dernier ait été isolé ou non. Le solvant de l'étape b) sera avantageusement choisi parmi les solvants possibles
20 définis pour l'étape a) et tels qu'ils ont été décrits précédemment.

[0109] De façon générale, la quantité de solvant utilisée dans l'étape de couplage est telle que la concentration du composé à groupe accepteur de formule (II) est comprise entre 0,01 M et 2 M, de préférence entre 0,1 M et 1 M.

[0110] L'étape de couplage b) se caractérise en outre par l'addition (étape c) d'un
25 catalyseur de type palladocycle, avant, pendant ou bien encore après l'addition du composé porteur d'un groupe accepteur de formule (II) tel que défini précédemment.

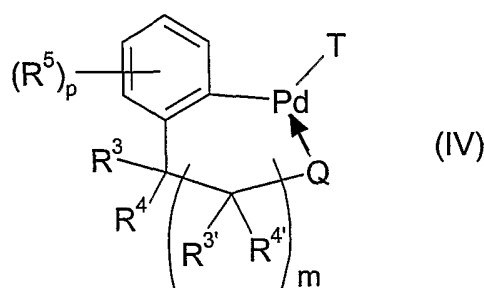
[0111] Par "catalyseur de type palladocycle" (dénommé simplement "palladocycle" dans la suite du présent exposé), on entend un composé cyclique comprenant dans le cycle une liaison carbone-palladium. Cette liaison
30 carbone-palladium est généralement issue d'une réaction de carbopalladation, notamment substitution, par un atome de palladium, d'un atome d'hydrogène porté

par un atome de carbone d'hybridation sp^2 , par exemple un atome de carbone aromatique, ou par un atome de carbone d'hybridation sp^3 .

[0112] De tels palladocycles sont bien connus dans l'art antérieur, et ont été décrits par exemple par K. Hiraki et coll. (*Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 208-210), M. Pfeffer
5 (*Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 211-214), C. Nájera et coll. (*J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 5588-5594), R. B. Bedford et al. (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(21), 4120-4122) et J. Dupont et coll. (*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1917-1927).

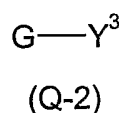
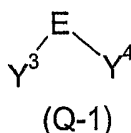
[0113] À titre d'exemple, les palladocycles pouvant être notamment utilisés dans le procédé de la présente invention répondent à la formule (IV) suivante :

10



dans laquelle :

* Q représente un groupe de formule (Q-1) ou un groupe de formule (Q-2) :



15

groupes dans lesquels :

- E est choisi parmi l'atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic ;
- G est choisi parmi l'atome de soufre, d'oxygène, de sélénium et de
carbone ; et

20

- Y^3 et Y^4 , identiques ou différents, sont choisis parmi :

. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes phényle, hydroxyle, halogène, nitro, alkoxy ou alkoxy-carbonyl, les groupements alkoxy ayant 1 à 4
25 atomes de carbone ;

25

- 5 . un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 12 atomes de carbone ;
- . un radical aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy, alkoxycarbonyle, le radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou halogène ;
- 10 . Y³ et Y⁴ pouvant former ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, linéaire ou ramifié ayant de 3 à 6 atomes de carbone ;
- . Y³ ou Y⁴ pouvant former avec R⁴ ou R^{4'}, et avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;
- 15 . l'un de Y³ ou Y⁴ pouvant en outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;
- Y³ pouvant en outre former une liaison avec R³ (ou R^{3'}) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas Y⁴ peut représenter également le groupe hydroxy ;

* T représente un contre-ion habituellement compris comme tel par l'homme du métier et est généralement choisi parmi les anions des groupes suivants : -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OCN, -SCN, -CF₃, -OCF₃, -SCF₃, -ONO, -ONO₂, -OSO₂N(R⁶)(R⁷), -SO₂R⁸, -OSO₂R⁸, -O(O)CR⁸, -SR⁸, -N₃ et -OR⁸ ;

20 * R³, R⁴, R^{3'} et R^{4'}, identiques ou différents, sont choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence R³, R⁴, R^{3'} et R^{4'}, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ; R³, R⁴, R^{3'} ou R^{4'} pouvant en outre former avec Y³ et/ou Y⁴ et/ou R⁵, ensemble avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

30 * R⁵, identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle préférentiellement l'un des groupes choisi parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel

que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle ; un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ; un groupe alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe phénoxy ; un groupe cyclohexyle, phényle ou benzyle ; un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone ; un groupe de formule $-R^1-OH$, $-R^1-SH$, $-R^1-COOR^2$, $-R^1-CO-R^2$, $-R^1-CHO$, $-R^1-CN$, $-R^1-N(R^2)_2$, $-R^1-CO-N(R^2)_2$, $-R^1-SO_3Z$, $-R^1-SO_2Z$, $-R^1-Y$, $-R^1-CF_3$; formules dans lesquelles R^1 représente un lien valentiel ou un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes R^2 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin de préférence, le sodium ou un groupe R^2 ; Y symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome d'iode ou de fluor ; R^5 peut en outre former avec R^3 , R^4 , R^3' ou R^4' , Y^3 , Y^4 ou un autre substituant R^5 , ensemble avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

* R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{16} , linéaire ou ramifié ;

* R^8 représente un groupe alkyle en C_1-C_{16} , linéaire ou ramifié ;

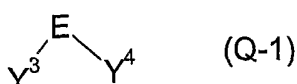
* p représente le nombre de substituants sur le cycle, c'est-à-dire 0, 1, 2, 3 ou 4 ; et

* m représente 0 ou 1.

[0114] Le palladocycle de formule (IV) peut également se présenter sous forme dimère.

[0115] Parmi les palladocycles de formule (IV) définis ci-dessus, on préfère ceux possédant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

* Q représente un groupe de formule (Q-1) :



dans lequel :

- E représente l'atome d'azote ;

5 - Y³ et Y⁴, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore le radical méthyle ; l'un de Y³ ou Y⁴ pouvant en outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

10 - Y³ pouvant en outre former une liaison avec R³ (ou R^{3'}) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas Y⁴ peut représenter également le groupe hydroxy ;

* T représente un halogène, de préférence -F, -Cl, -Br, ou -I, de préférence encore -Cl, ou bien le groupe triflate, ou le groupe acétate ;

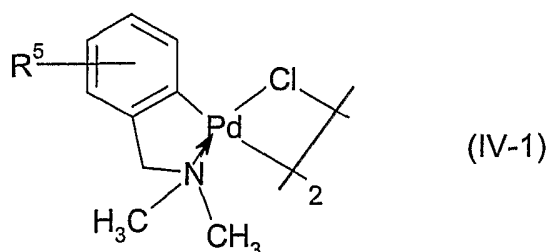
* R³, R⁴, R^{3'} et R^{4'}, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ;

15 * R⁵, identiques ou différents, représentent l'un des groupes choisis parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle ; un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor ;

20 * p représente 0, 1 ou 2 ; et

* m représente 0.

[0116] Un exemple tout à fait préféré de palladocycle de formule (IV) est un palladocycle, sous forme dimère, de formule (IV-1) suivante :

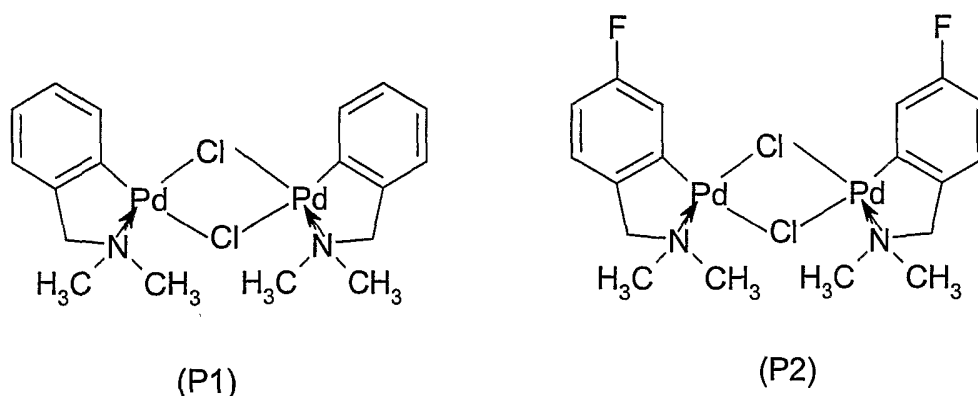


25

dans laquelle R⁵ est tel que défini précédemment.

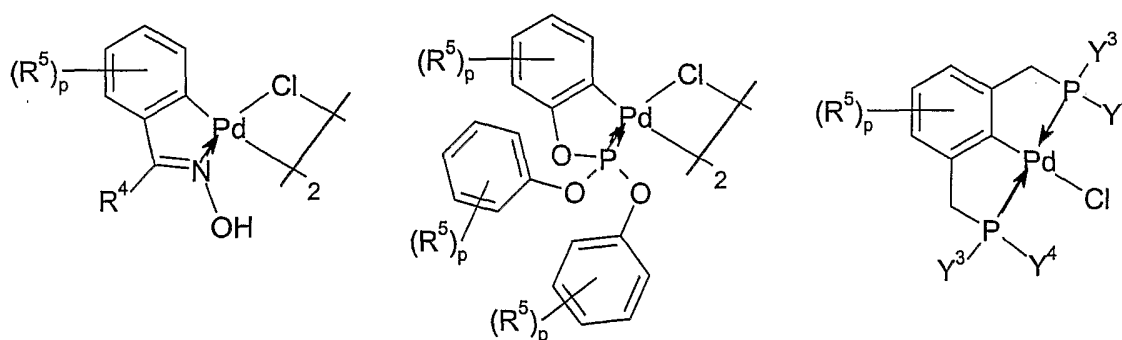
[0117] Parmi les composés de formule (IV-1) ci-dessus, on préfère en outre ceux pour lesquels R^5 représente l'hydrogène ou un atome d'halogène, fluor ou chlore par exemple.

[0118] Des palladocycles, sous forme dimère, particulièrement préférés sont les palladocycles P1 et P2 suivants :



[0119] Bien entendu, tout autre palladocycle, tels que ceux présentés dans les divulgations de l'art antérieur, par exemple les articles cités précédemment, peuvent convenir pour le procédé de la présente invention.

[0120] À titre d'illustration uniquement, quelques exemples de tels palladocycles de l'art antérieur et utilisables dans le procédé de la présente invention, même s'ils ne répondent pas à la formule (IV) précédemment définie, sont les suivants :



où R^4 , R^5 , Y^3 , Y^4 et p peuvent par exemple prendre les valeurs définies pour la formule (IV) ci-dessus.

[0121] Les catalyseurs de type palladocycles utilisés dans le procédé de la présente invention sont sous forme liquide ou solide. Dans ce dernier cas, le catalyseur peut être introduit directement dans le réactif, ou après dilution dans un

solvant approprié, par exemple le solvant utilisé dans les étapes a) ou b), et tels que définis précédemment.

[0122] Le procédé de la présente invention, faisant intervenir des catalyseurs de type palladocycle avec des dérivés silylés, montre que le produit de réaction est
5 quasiment exempt de produit d'homocouplage, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à l'ajout de phosphines. En outre, les rendements observés sont sensiblement meilleurs que ceux obtenus avec les procédés de couplage décrits jusqu'à présent dans l'art antérieur, et les temps de réaction généralement plus courts que ceux connus dans l'art antérieur.

[0123] Une autre caractéristique très avantageuse du procédé de l'invention réside dans la très faible quantité de catalyseur nécessaire pour donner de très bons résultats, tant sur le plan qualitatif que sur le plan quantitatif. En effet, les quantités de catalyseur mises en œuvre dans le procédé de la présente invention sont
15 généralement comprises entre 0,0005% et 2%, de préférence entre 0,01% et 1% en moles par rapport au composé porteur du groupe accepteur de formule (II). En particulier, le procédé de l'invention s'est montré tout à fait adapté et performant avec des quantités de catalyseurs inférieures à 0,1% molaire (1000 ppm) par rapport au composé porteur du groupe accepteur de formule (II).

[0124] Dans l'exposé du procédé selon l'invention tel qu'il vient d'être décrit, les
20 composés de formules (I), (I'), (II), (III) et (IV) sont soit disponibles directement dans le commerce, soit aisément préparés selon des modes opératoires classiques connus de l'homme du métier, modes opératoires disponibles par exemple dans la littérature scientifique, dans les brevets et demandes de brevets, les résumés des "Chemical Abstracts" et via l'Internet.

[0125] À l'issue de la réaction de couplage, le produit de réaction est séparé du milieu réactionnel, isolé et purifié, selon des techniques connues de l'homme du
25 métier ou selon des modes opératoires connus et facilement accessibles à partir notamment des sources cités ci-dessus.

[0126] Le produit de réaction du procédé selon l'invention est un composé
30 pouvant être représenté schématiquement par la formule (V) suivante, lorsqu'il est obtenu par couplage d'un composé porteur d'un groupe transférable et d'un composé porteur d'un groupe accepteur tels que définis précédemment, :



composé dans lequel R^T et R^A sont tels que définis précédemment.

5 [0127] Les composés (V) trouvent des applications tout à fait intéressantes dans de très nombreux domaines, comme par exemple ceux de l'agrochimie, de la pharmacie, de l'électronique et des produits de performance entrant par exemple dans l'élaboration de cristaux liquides, etc.

[0128] Les exemples suivants ont pour but d'illustrer le procédé de la présente invention, sans toutefois y apporter une quelconque limitation.

10 EXEMPLES

Synthèse du catalyseur P1

15 [0129] Dans un réacteur, sont chargés du chlorure de palladium ($PdCl_2$, 1,26 g), du chlorure de lithium ($LiCl$, 0,6 g) et 30 mL d'eau. Le mélange agité est porté à ébullition pendant 1 heure 30. L'eau est évaporée sous pression réduite et le solide obtenu est repris dans 10 mL de méthanol. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide brun est dissous dans 35 g de méthanol, puis de la N,N-diméthylbenzylamine (1,06 g) est ajoutée.

20 [0130] Le mélange est agité 5 minutes, puis de la triéthylamine (0,7 g) est additionnée, goutte à goutte, en 1 heure. À la fin de l'addition, l'agitation est maintenue pendant 8 heures. Le précipité jaune obtenu est filtré, lavé trois fois au méthanol et deux fois avec l'éther. Le solide jaune est séché sous pression réduite. On obtient 1,78 g de palladocycle P1 (Rendement : 91,2 %).

25 [0131] Selon un mode opératoire similaire, on réalise également la synthèse du palladocycle P2 défini précédemment dans la description.

Exemples de couplages à partir de diphenyldichlorosilane Ph_2SiCl_2

30 [0132] Dans un réacteur sont introduits 20 mL de dioxanne et 80 mmoles d'hydroxyde de sodium réduit en poudre, puis 20 mmoles de diphenyldichlorosilane (Ph_2SiCl_2). Le mélange agité est chauffé 30 minutes à 100°C. Puis sont chargés à

70°C du bromure de tétrabutylammonium (0,5 mmoles), du (4-trifluorométhyl)-bromobenzène (10 mmoles) et le palladocycle P2 (0,005 mmoles).

[0133] Le mélange est agité 30 minutes à 100°C puis refroidi à 40°C et hydrolysé avec 20 mL d'eau. La masse réactionnelle est extraite avec 2 x 20 mL de toluène.

- 5 Après évaporation des solvants des phases organiques réunies, 9,5 mmoles du produit attendu, (4'-trifluorométhyl)phénylbenzène, sont obtenues (Rendement 95%).

Exemples de couplages à partir de méthylphényldichlorosilane (PhMeSiCl₂)

- 10 **[0134]** Dans un réacteur sont introduits 20 mL d'anisole et 80 mmoles d'hydroxyde de sodium réduit en poudre. Sur le mélange agité et chauffé à 85°C, sont coulés ensuite, en 30 minutes, 20 mmoles de méthylphényldichlorosilane. Après 1 heure de maintien sous agitation à 85°C sont introduits du bromure de tétrabutylammonium (0,5 mmoles), le bromure d'aryle (10 mmoles) et le catalyseur
- 15 P1 (0,005 mmoles).

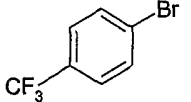
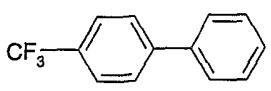
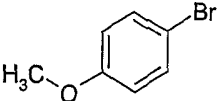
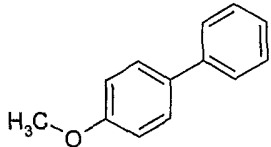
- [0135]** Le mélange est agité pendant 1 heure 30 minutes à 110°C, puis refroidi à 40°C avant hydrolyse avec 20 mL d'eau. La phase organique est séparée du milieu réactionnel et dosée par CPG (chromatographie en phase gazeuse) avec étalonnage interne. Les rendements (RR) obtenus en biphenyles (V) correspondants au bromure
- 20 d'aryle de départ (II) sont reportés dans le tableau suivant :

$\begin{array}{c} R^T \\ \\ R-Si-X^1 \\ \\ X^2 \end{array} \quad (I)$	$R^A-X \quad (II)$	$R^T-R^A \quad (V)$	RR (% en poids)
			99
			99
			96,8

Exemples de couplages à partir de méthylphénylpolysiloxane

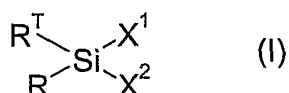
[0136] Dans un réacteur sont introduits 20 mL d'anisole et 40 mmoles
 5 d'hydroxyde de sodium réduit en poudre fine. Sur le mélange agité et chauffé à 85°C,
 sont coulés ensuite, en 10 minutes, 20 mmoles (exprimé en motif Si) d'huile silicone
 méthylphénylpolysiloxane, commercialisé par la société Rhodia sous le nom
 Rhodorsil H550®. Après une heure de maintien sous agitation à 85°C, on introduit le
 catalyseur P1 (0,005 mmoles) et le bromure d'aryle (10 mmoles).

[0137] Le mélange est agité et chauffé pendant 1 heure 30 minutes à 110°C puis
 10 refroidi à 40°C avant hydrolyse avec 20 mL d'eau. La phase organique est séparée
 par décantation et la phase aqueuse est extraite par 20 mL d'anisole. Les extraits
 organiques sont rassemblés et dosés par CPG (chromatographie en phase gazeuse)
 avec étalonnage interne. La conversion est totale et les rendements (RR%) obtenus
 15 sont les suivants :

Huile silicone	R^A-X (II)	R^T-R^A (V)	RR (% en poids)
Rhodorsil H550®			98
Rhodorsil H550®			99

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de création de liaison carbone-carbone par couplage entre un groupe transférable et un groupe accepteur, comprenant les étapes de :
- a) activation d'un composé silicié porteur d'un groupe transférable par un agent d'activation ;
- b) addition d'un dérivé porteur d'un groupe accepteur ; et, simultanément
- 10 ou consécutivement, dans un ordre quelconque,
- c) addition d'un composé de type palladocycle agissant comme catalyseur de la réaction de couplage entre le groupe transférable et le groupe accepteur par création de ladite liaison carbone-carbone.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent d'activation est un composé nucléophile anionique choisi parmi les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, les alcoolates, les carbonates, les amidures, ainsi que leurs dérivés.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'agent d'activation est
- 20 choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de baryum, l'oxyde de baryum, et le sel de potassium de l'hexaméthylidisilazane.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
- 25 lequel le composé silicié porteur d'un groupe transférable est un dihalogénosilane répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

- 30 • X^1 et X^2 , identiques ou différents représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène choisi parmi fluor, chlore, brome et iode, de préférence parmi chlore et brome, de préférence encore X^1 et X^2 sont identiques et représentent

chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;

- R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, le radical R^T défini ci-dessous, et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, *iso*-propyle, butyle, *tert*-butyle, *sec*-butyle, *iso*-butyle, pentyle, néopentyle et n-hexyle, de préférence parmi méthyle et éthyle, avantageusement R représente l'atome d'hydrogène, le radical phényle ou le radical méthyle ;
- R^T représente le groupe transférable et est choisi parmi un radical aryle, vinyle et allyle, chacun d'eux pouvant être éventuellement substitué, R^T représentant de préférence un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le dihalogénosilane porteur d'un groupe transférable de formule (I) possède les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

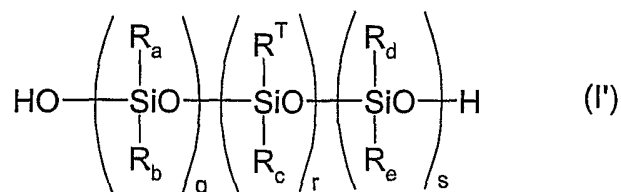
- X^1 et X^2 sont identiques et représentent chacun un atome de brome ou un atome de chlore, avantageusement un atome de chlore ;
- R est choisi parmi l'atome d'hydrogène, le radical R^T défini ci-dessous, et un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle, éthyle, propyle, *iso*-propyle, butyle, *tert*-butyle, *sec*-butyle, *iso*-butyle, pentyle, néopentyle et n-hexyle, de préférence encore le radical méthyle ou éthyle ;
- R^T représente un radical aryle éventuellement substitué, par exemple un radical phényle éventuellement substitué.

6. Procédé selon la revendication 4 ou la revendication 5, dans lequel le dihalogénosilane de formule (I) est choisi parmi les chlorosilanes.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le dihalogénosilane de formule (I) est le diphenyldichlorosilane, le méthylphényldichlorosilane ou le méthyltolylidichlorosilane.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le composé silicié porteur d'un groupe transférable est une huile silicone.

5 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel l'huile silicone est un polysiloxane de formule (I') :



dans laquelle :

10 R^T représente un groupe transférable tel que défini dans la revendication 4 ou la revendication 5 ;

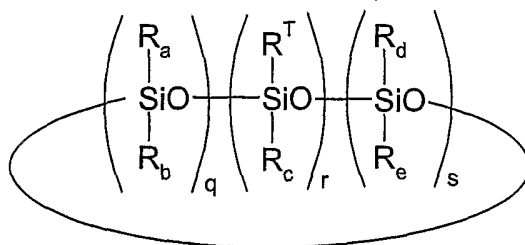
R_a , R_b , R_c , R_d et R_e , identiques ou différents sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et le radical R^T précédemment défini ;

r représente un nombre entier compris entre 1 et 10, bornes incluses ;

15 q représente 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 9, bornes incluses ;
et

s représente 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 9, bornes incluses, la somme $q + r + s$ étant comprise entre 4 et 10, bornes incluses.

20 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le polysiloxane est sous forme cyclique :



11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (II) :

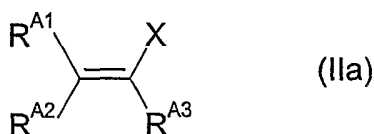


dans laquelle :

5 R^A représente un groupe hydrocarboné (groupe accepteur) comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et possède une double liaison située en position α d'un groupe partant X ou un groupe carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique ;

X représente un groupe partant, de préférence, un atome d'halogène ou un
10 groupe ester sulfonique de formule $-OSO_2-R'$, dans lequel R' est un groupe hydrocarboné.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIa) :



15

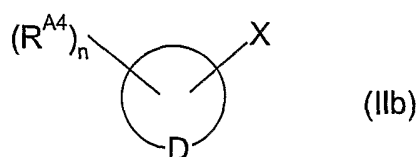
dans laquelle :

R^{A1} , R^{A2} et R^{A3} , identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi l'atome d'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou
20 ramifié ; un groupe carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques ;

X symbolise le groupe partant tel que défini dans la revendication 11.

25 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur est choisi parmi le chlorure de vinyle, le bromure de vinyle, le β -bromostyrène et le β -chlorostyrène.

14. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le composé porteur d'un
30 groupe accepteur répond à la formule (IIb) :



dans laquelle :

D symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique et/ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique .

- 5 X représente un groupe partant tel que défini dans la revendication 5 ;
 R^{A4} , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle ;
 n représente le nombre de substituants sur le cycle.

10 **15.** Procédé selon la revendication 14, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIb) où D est le reste d'un composé cyclique, ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6, éventuellement substitué, et représentant au moins l'un des cycles suivants :

* un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ou un composé constitué par au moins 2 carbocycles dont l'un seul d'entre eux est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

20 * un hétérocycle aromatique, monocyclique comportant au moins un des hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et soufre, ou un hétérocycle aromatique polycyclique, c'est-à-dire un composé constitué par au moins 2 hétérocycles contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle dont au moins l'un des deux cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés, ou un composé constitué par au moins un carbocycle et au moins un hétérocycle dont au moins l'un des cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

25

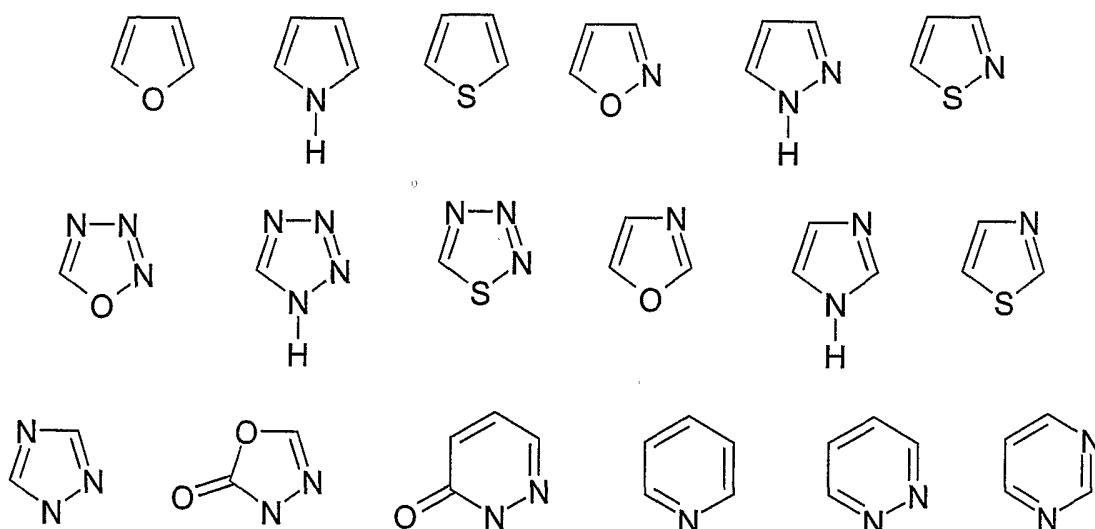
16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur répond à la formule (IIb) où D représente le reste d'un carbocycle aromatique éventuellement substitué tel que le benzène, d'un bicyclic aromatique comprenant deux carbocycles aromatiques tel que le naphthalène ; un bicyclic

30

partiellement aromatique comprenant deux carbocycles dont l'un des deux est aromatique tel que le tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène.

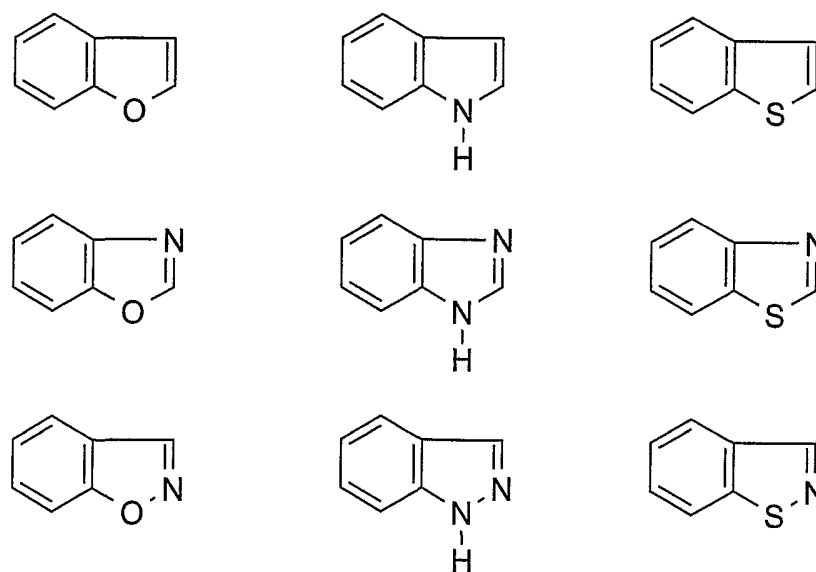
17. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le composé porteur d'un
5 groupe accepteur répond à la formule (IIb) où D représente le reste d'un hétérocycle choisi parmi :

- un hétérocycle aromatique :

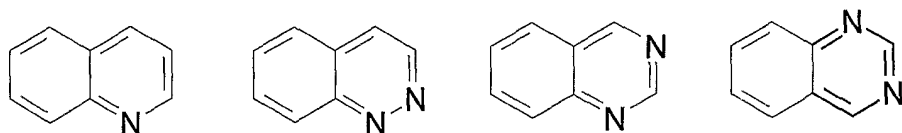


10

- un bicyclic aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle aromatique :



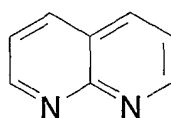
15



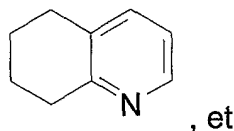
- un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle aromatique et un hétérocycle :



5 - un bicycle aromatique comprenant deux hétérocycles aromatiques :



- un bicycle partiellement aromatique comprenant un carbocycle et un hétérocycle aromatique :



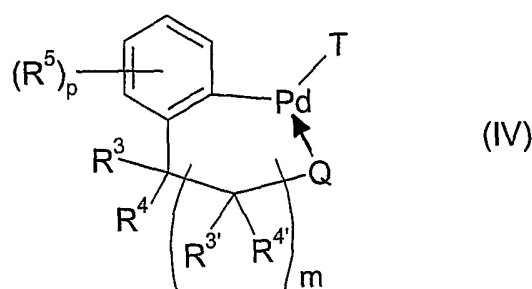
, et

10 - un tricycle comprenant au moins un carbocycle ou un hétérocycle aromatique :



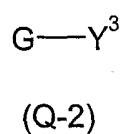
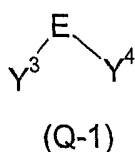
15 **18.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé porteur d'un groupe accepteur est choisi parmi le p-chlorotoluène, le p-bromoanisole et le p-bromotrifluorométhylbenzène.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé palladocycle répond à la formule (IV) suivante :



dans laquelle :

* Q représente un groupe de formule (Q-1) ou un groupe de formule (Q-2) :



5 groupes dans lesquels :

- E est choisi parmi l'atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic ;
- G est choisi parmi l'atome de soufre, d'oxygène, de sélénium et de

carbone ; et

- Y^3 et Y^4 , identiques ou différents, sont choisi parmi :

10

- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes phényle, hydroxyle, halogène, nitro, alkoxy ou alkoxy-carbonyl, les groupements alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ;

15

- . un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 12 atomes de carbone ;

20

- . un radical aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ou atomes alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy, alkoxy-carbonyl, le radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou halogène ;
- . Y^3 et Y^4 pouvant former ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, linéaire ou ramifié ayant de 3 à 6 atomes de carbone ;

. Y^3 ou Y^4 pouvant former avec R^4 ou $R^{4'}$, et avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

. l'un de Y^3 ou Y^4 pouvant en outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

- Y^3 pouvant en outre former une liaison avec R^3 (ou $R^{3'}$) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas Y^4 peut représenter également le groupe hydroxy ;

* T représente un contre-ion habituellement compris comme tel par l'homme du métier et est généralement choisi parmi les anions des groupes suivants : -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OCN, -SCN, -CF₃, -OCF₃, -SCF₃, -ONO, -ONO₂, -OSO₂N(R⁶)(R⁷), -SO₂R⁸, -OSO₂R⁸, -O(O)CR⁸, -SR⁸, -N₃ et -OR⁸ ;

* R^3 , R^4 , $R^{3'}$ et $R^{4'}$, identiques ou différents, sont choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence R^3 , R^4 , $R^{3'}$ et $R^{4'}$, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ; R^3 , R^4 , $R^{3'}$ ou $R^{4'}$ pouvant en outre former avec Y^3 et/ou Y^4 et/ou R^5 , ensemble avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant 5 ou 6 chaînons ;

* R^5 , identiques ou différents, représentent des substituants sur le cycle préférentiellement l'un des groupes choisi parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, *tert*-butyle ; un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle ; un groupe alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un groupe alkényloxy, de préférence, un groupe allyloxy ou un groupe phénoxy ; un groupe cyclohexyle, phényle ou benzyle ; un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone ; un groupe de formule -R¹-OH, -R¹-SH, -R¹-COOR², -R¹-CO-R², -R¹-CHO, -R¹-CN, -R¹-N(R²)₂, -R¹-CO-N(R²)₂, -R¹-SO₃Z, -R¹-SO₂Z, -R¹-Y, -R¹-CF₃ ; formules dans lesquelles R¹ représente un lien valentiel ou un

groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes R^2 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes
 5 de carbone ou phényle ; Z représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin de préférence, le sodium ou un groupe R^2 ; Y symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome d'iode ou de fluor ; R^5 peut en outre former avec R^3 , R^4 , $R^{3'}$ ou $R^{4'}$, Y^3 , Y^4 ou un autre substituant R^5 , ensemble avec les atomes auxquels ils sont reliés, un cycle insaturé ou totalement ou partiellement insaturé
 10 comprenant 5 ou 6 chaînons ;

* R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_{16} , linéaire ou ramifié ;

* R^8 représente un groupe alkyle en C_1 - C_{16} , linéaire ou ramifié ;

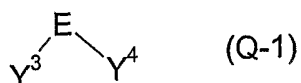
* p représente le nombre de substituants sur le cycle, c'est-à-dire 0, 1, 2, 3
 15 ou 4 ; et

* m représente 0 ou 1,

le palladocycle de formule (IV) pouvant également se présenter sous forme dimère.

20 **20.** Procédé selon la revendication 19, dans lequel le palladocycle de formule (IV) possède une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

* Q représente un groupe de formule (Q-1) :



25 dans lequel :

- E représente l'atome d'azote ;

- Y^3 et Y^4 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore le radical méthyle ; l'un de Y^3 ou Y^4 pouvant en
 30 outre représenter l'hydrogène, l'autre étant tel que défini précédemment ;

- Y^3 pouvant en outre former une liaison avec R^3 (ou $R^{3'}$) lorsque E représente l'atome d'azote, et dans ce cas Y^4 peut représenter également le groupe hydroxy ;

* T représente un halogène, de préférence -F, -Cl, -Br, ou -I, de préférence -Cl ;

* R^3 , R^4 , $R^{3'}$ et $R^{4'}$, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, de préférence encore l'atome d'hydrogène ;

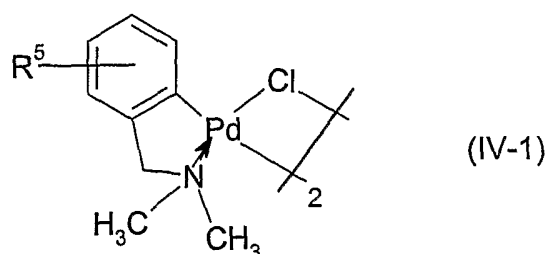
* R^5 , identiques ou différents, représentent l'un des groupes choisis parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, *tert*-butyle ; un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor ;

* p représente 0, 1 ou 2 ; et

* m représente 0.

15

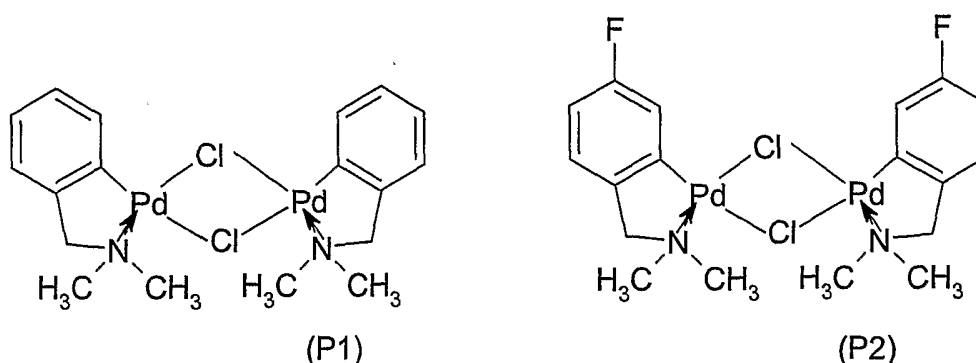
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le palladocycle répond à la formule (IV-1) suivante :



dans laquelle R^5 est tel que défini à la revendication 16, de préférence un atome d'hydrogène ou d'halogène.

20

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le palladocycle est choisi parmi le palladocycle P1 ou le palladocycle P2 :



23. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de catalyseur mise en œuvre est généralement comprise entre
 5 0,0005% et 2%, de préférence entre 0,01% et 1%, en particulier inférieure à 0,1% molaire (1000 ppm) par rapport au composé porteur du groupe accepteur.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant de l'étape a) est le dioxane ou l'anisole.

10

25. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre, entre l'étape b) et l'étape c), l'addition d'un agent de transfert phase.

26. Procédé selon la revendication 25, dans lequel l'agent de transfert de
 15 phase est choisi parmi l'iodure de tétrabutylammonium, le chlorure de tétrabutylammonium, le bromure de tétrabutylammonium, le bromure de tétraméthylammonium et le bromure de cétyltriméthylammonium.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes
 20 comprenant les étapes de :

- a) activation d'un dichlorosilane par un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux ;
- b) addition d'un halogénure d'aryle et d'un catalyseur palladocycle, éventuellement en présence d'un agent de transfert de phase ;
- 25 c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage.

- 28.** Procédé selon la revendication 27, comprenant les étapes de :
- a) activation de diphényldichlorosilane par de l'hydroxyde de sodium ;
 - b) addition de (4-trifluorométhyl)bromobenzène et de catalyseur palladocycle P2, en présence de bromure de tétrabutylammonium en tant qu'agent de transfert de phase ;
 - c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (4'-trifluorométhyl)phénylbenzène.
- 29.** Procédé selon la revendication 27, comprenant les étapes de :
- a) activation de méthylphényldichlorosilane par de l'hydroxyde de sodium ;
 - b) addition de (4-trifluorométhyl)bromobenzène et de catalyseur palladocycle P1, en présence de bromure de tétrabutylammonium en tant qu'agent de transfert de phase ;
 - c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (4'-trifluorométhyl)phénylbenzène.
- 30.** Procédé selon la revendication 27, comprenant les étapes de :
- a) activation de méthylphényldichlorosilane par de l'hydroxyde de sodium ;
 - b) addition de (2-méthyl)bromobenzène et de catalyseur palladocycle P1, en présence de bromure de tétrabutylammonium en tant qu'agent de transfert de phase ;
 - c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (2'-méthyl)phénylbenzène.
- 31.** Procédé selon la revendication 27, comprenant les étapes de :
- a) activation de méthylphényldichlorosilane par de l'hydroxyde de sodium ;
 - b) addition de (4-méthoxy)bromobenzène et de catalyseur palladocycle P1, en présence de bromure de tétrabutylammonium en tant qu'agent de transfert de phase ;
 - c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (4'-méthoxy)phénylbenzène.

32. Procédé selon l'une des revendications 1-26, comprenant les étapes de :

- a) activation d'une huile silicone par de un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux ;
- 5 b) addition d'un halogénure d'aryle et d'un catalyseur palladocycle, éventuellement en présence d'un agent de transfert de phase ;
- c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage.

33. Procédé selon la revendication 32, comprenant les étapes de :

- 10 a) activation de méthylphénylpolysiloxane par de l'hydroxyde de sodium ;
- b) addition de (4-trifluorométhyl)bromobenzène et de catalyseur palladocycle P1 ;
- c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (4'-trifluorométhyl)phénylbenzène.

15

34. Procédé selon la revendication 32, comprenant les étapes de :

- a) activation de méthylphénylpolysiloxane par de l'hydroxyde de sodium ;
- b) addition de (4-méthoxy)bromobenzène et de catalyseur palladocycle P1 ;
- 20 c) séparation et isolement du produit de la réaction de couplage qui est le (4'-méthoxy)phénylbenzène.