

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成23年4月14日(2011.4.14)

【公表番号】特表2010-520241(P2010-520241A)

【公表日】平成22年6月10日(2010.6.10)

【年通号数】公開・登録公報2010-023

【出願番号】特願2009-552094(P2009-552094)

【国際特許分類】

C 0 7 F 7/08 (2006.01)

H 0 1 L 51/05 (2006.01)

H 0 1 L 51/30 (2006.01)

H 0 1 L 51/40 (2006.01)

H 0 1 L 29/786 (2006.01)

【F I】

C 0 7 F 7/08 C S P W

H 0 1 L 29/28 1 0 0 A

H 0 1 L 29/28 2 5 0 H

H 0 1 L 29/28 3 1 0 J

H 0 1 L 29/78 6 1 8 B

【手続補正書】

【提出日】平成23年2月24日(2011.2.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

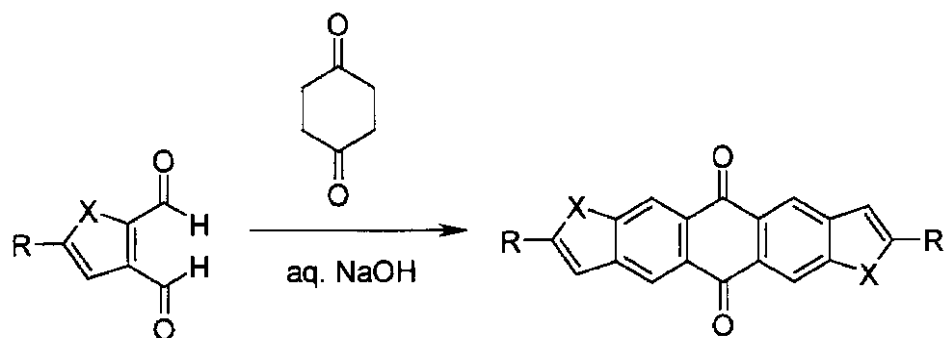
【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

【化5】



この縮合は、De la Cruz、P. ; Martin、N. ; Miguel、F. ; Seoane、C ; Albert、A. ; Cano、H. ; Gonzalez、A. ; Pingarron、J. M. J. Org. Chem. 1992年、57巻、6192頁に良く記載されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

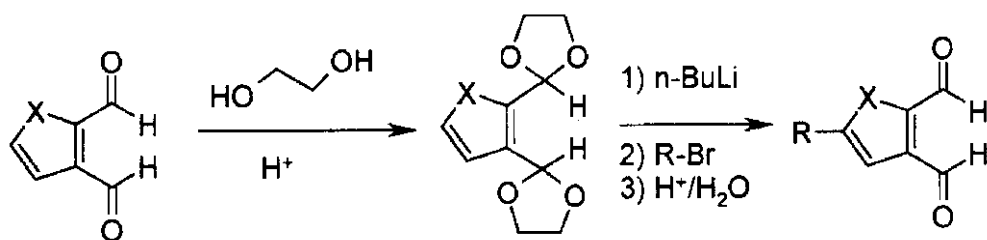
【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

【化 6】



この手順は、チオフェンジアルデヒドについて、Laquindanura、J. G. ; Katz、H. E. ; Lovinger、A. J. J. Am. Chem. Soc. 1998年、120巻、664頁に詳細に記載されている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

< 例 1 >

5, 11 - ビス(トリエチルシリルエチニル)アントラ[2, 3 - b : 6, 7 - b']ジチオフェンおよび5, 11 - ビス(トリエチルシリルエチニル)アントラ[2, 3 - b : 7, 6 - b']ジチオフェン

オーブンで乾燥され N_2 下で冷却された攪拌棒を備える250 mLの丸底フラスコにヘキサン(20 mL)および0.38 mLのトリエチルシリルアセチレン(2.0 mmol)を加え、続いて、0.73 mLの $n\text{-BuLi}$ (1.8 mmol、ヘキサン中2.46 M溶液)を滴下により加えた。混合物を1時間攪拌し、次いで、ヘキサン(80 mL)およびアントラジチオフェンキノン(De la Cruz、P.ら、J. Org. Chem. 1992年、57巻、6192頁に記載される方法によって調製)(0.16 g、0.34 mmol)を加えた。混合物を60℃で一晩加熱し、次いで、0.5 mLの水により反応を停止した。10% HCl水溶液(1 mL)中の $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.50 g、2.2 mmol)を加え、混合物を60℃で2時間攪拌した。溶液を $MgSO_4$ 上で乾燥し、次いで、シリカの厚手パッドに装填した。シリカをヘキサン(500 mL)で濯ぎ、次いで、生成物をヘキサン:DCM(5:1)を使用して溶離した。溶媒を除去し、0.18 g(0.31 mmol、91%)の赤みがかった粉体を生じた。ヘキサンより再結晶し、粘稠な濃い赤色の板状物を生じた。ヘキサンより3回再結晶した。収率: 91%。融点: 151℃。 $^1H\text{-NMR}$ (400 MHz、 $CDCl_3$) = 9.18(s、2H)、9.13(s、2H)、7.57(d、 $J = 5.6$ Hz、2H、対称異性体)、7.57(d、 $J = 5.2$ Hz、2H、反対称異性体)、7.47(d、 $J = 5.6$ Hz、2H)、1.27(tt、 $J = 8.0$ Hz、1.6 Hz、18H)、0.94(q、 $J = 8.0$ Hz、1.2H)。 $^{13}C\text{-NMR}$ (400 MHz、 $CDCl_3$) = 140.27、140.18、1.39.82、139.68、133.70、130.11(2C)、130.01(2C)、129.92(2C)、129.81、129.17、123.95、121.50、121.44、120.20、118.05、117.69、8.04(2C)、7.82、4.93(2C)、4.50。解析的計算値、C: 72.02%、H: 6.75%。実測値、C: 71.68%、H: 6.75%。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

6, 14 - ビス(トリ(t - ブチル)シリルエチニル) - ペンタ[2, 3 - b : 9, 10 - b']ジチオフエンおよび6, 14 - ビス(トリ(t - ブチル)シリルエチニル) - ペンタ[2, 3 - b : 10, 9 - b']ジチオフエン(6b)

オーブンで乾燥されN₂下で冷却された攪拌棒を備える250mlの丸底フラスコに、無水のTHF(40ml)およびトリ(t - ブチル)シリルアセチレン(3.59g、16, 0mmol)を加えた。n - BuLi(5.7ml、14mmol、ヘキサン中2.6M)を滴下により加え、溶液を1時間攪拌し、次いで、上述のキノン(1.6g、3, 8mmol)を加えた。24時間攪拌後、追加の無水のTHF(40ml)を加え、攪拌を3日間続けた。水(2ml)および10% HCl(2ml)中のSnCl₂・H₂O(1.0g、4.4mmol)を加え、溶液を2時間攪拌した。DCM(200ml)を加え、有機層を分離し、MgSO₄上で乾燥し、シリカの厚手パッドを通して濯いだ(DCM)。体積10mlまで溶媒を濃縮し、次いで、ヘキサン(200ml)で希釈した。この溶液をシリカの厚手パッド上に注ぎ、ヘキサン(500ml)で濯ぎ、生成物を溶離するためにヘキサン: DCM(1: 1)で濯いだ。溶媒を除去して、難溶性で緑色の粉体として0.44g(0.53mmol、14%)の生成物を生じた。トルエン、次いで、CS₂より再結晶し、細長く濃い緑色の針状物として6bを生じた。¹H - NMR(400 MHz、CDCl₃) = 9.49(s, 2H)、9.41(s, 2H)、8.41(s, 2H)、8.38(s, 2H)、7.46(d, J = 5.6 Hz, 2H)、7.36(s, J = 5.6 Hz, 2H)、1.50(s, 54H)。¹³C - NMR(400 MHz、CS₂/C₆D₆) = 140.52、138.91、130.98、130.86、130.67、130.55、129.57、128.92、128.88、128.78、128.75、128.26、127.96、127.94、127.59、126.11、124.08、122.94、121.61、109.10、106.70、97.94、31.12、30.81、28.89、22.73。UV - VIS(DCM) : a b s、() : 277(42500)、342(69500)、373(6350)、398(2770)、416(2740)、441(2220)、475(1730)、577(145)、623(474)、690(1170)、762(2600)。IR(KBr) m a x (cm⁻¹) : (cmol) : 3400(w)、2972(m)、2935(m)、2859(5)、2133(5)、1648(w)、1385(s)、1115(m)、1032(w)、890(s)、820(s)、748(s)、619(s)。C₅₄H₆₆S₂Si₂・H₂Oに対する解析的計算値、C : 75.99%、H : 8.03%。実測値、C : 75.61%、H : 7.93%。MS(70eV、EI)m/z 834(100%、M⁺)、777(63%、M⁺ - C₄H₉)。融点 : 268(度)。