

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年4月14日(14.04.2011)

PCT

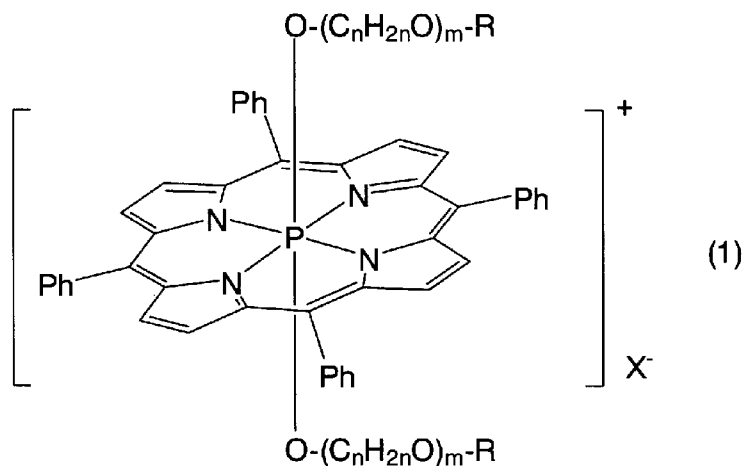
(10) 国際公開番号
WO 2011/043369 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 9/6584 (2006.01) *C07D 487/22* (2006.01)
A61K 31/675 (2006.01) *C07F 9/54* (2006.01)
A61P 35/00 (2006.01) *C09B 47/00* (2006.01)
A61P 43/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067530
- (22) 国際出願日: 2010年10月6日(06.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2009-233246 2009年10月7日(07.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人宮崎大学 (UNIVERSITY OF MIYAZAKI) [JP/JP]; 〒8892192 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地 Miyazaki (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 保田 昌秀 (YASUDA, Masahide) [JP/JP]; 〒8892192 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地 国立大学法人宮崎大学内 Miyazaki (JP). 白上 努 (SHIRAGAMI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒8892192 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地 国立大学法人宮崎大学内 Miyazaki (JP). 松本 仁 (MATSUMOTO, Jin) [JP/JP]; 〒8892192 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地 国立大学法人宮崎大学内 Miyazaki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (Sae-gusa & Partners); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: WATER-SOLUBLE PORPHYRIN AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 水溶性ポルフィリン及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a porphyrin derivative having improved water solubility, desirably having both water solubility and fat solubility. Specifically disclosed is a water-soluble porphyrin comprising a tetraphenylporphyrin derivative represented by general formula (1) [wherein m represents an integer of 1 to 30; n represents an integer of 2 to 4; R represents a hydrogen atom, or an alkyl or aromatic group which may have a substituent; Ph represents a phenyl group which may have a substituent; and X⁻ is a counter ion and represents a halide ion, PF₆⁻ or BF₄⁻].

(57) 要約: 本発明は、水溶性が向上したポルフィリン誘導体であって、望ましくは水溶性と脂溶性を兼ね備えたポルフィリン誘導体を提供する。具体的には、本発明は、下記一般式(1) [式中、mは1~30の整数、nは2~4の整数を示す。Rは水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基もしくは芳香族基を示す。Phは置換基を有してもよいフェニル基を示す。X⁻は対イオンであり、ハロゲン化物イオン、PF₆⁻又はBF₄⁻を示す。] で示されるテトラフェニルポルフィリン誘導体からなる水溶性ポルフィリンを提供する。



WO 2011/043369 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：水溶性ポルフィリン及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水溶性ポルフィリン及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポルフィリン誘導体は、光電導用材料、電子写真感光体用材料、光メモリ用材料、光触媒用材料、分子素子用材料等として用いられている。例えば、特許文献 1、2 には、ポルフィリンリン錯体の環周囲又は軸配位子に各種置換基を導入したポルフィリン誘導体が開示されており、上記用途に利用できることが記載されている。

[0003] 近年では、ポルフィリン誘導体は、生化学分野における蛍光色素や、医療分野における光力学的療法（PDT）の光増感剤にも用いられており、水溶性を向上させることが課題となっている。これに関連して、特許文献 3、4 には、水溶性を向上させたポルフィリン誘導体に記載されている。

[0004] 例えば、特許文献 3 には、PDT に用いる水溶性ポルフィリン誘導体に記載されており、ポルフィリンの環周囲に各種置換基を導入して水溶性を向上させることが記載されている（特許文献 3 の [請求項 19] 等）。

[0005] また、特許文献 4 には、金属ポルフィリン錯体の環周囲にカチオン性の親水性基と、親油性基とを導入した両親媒性金属ポルフィリン錯体に記載されており、当該錯体を医薬組成物として利用することが記載されている。

[0006] 従来、上記のように水溶性を付与したポルフィリン誘導体は知られているが、ポルフィリン環周囲にカチオン性、アニオン性の官能基、又は親水性高分子等の官能基を導入することにより合成されており、誘導体の合成が容易でないという欠点がある。また、生化学分野や医療分野の用途を考慮すると、水溶性とともに脂溶性（油性）を兼備することも求められるが、このような要求を満たすポルフィリン誘導体の合成は困難である。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平5-247073号公報
特許文献2：特開平6-220343号公報
特許文献3：特表2004-532890号公報
特許文献4：特表2008-255011号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、水溶性が向上したポルフィリン誘導体であって、望ましくは水溶性と脂溶性を兼備したポルフィリン誘導体を提供することを目的とする。

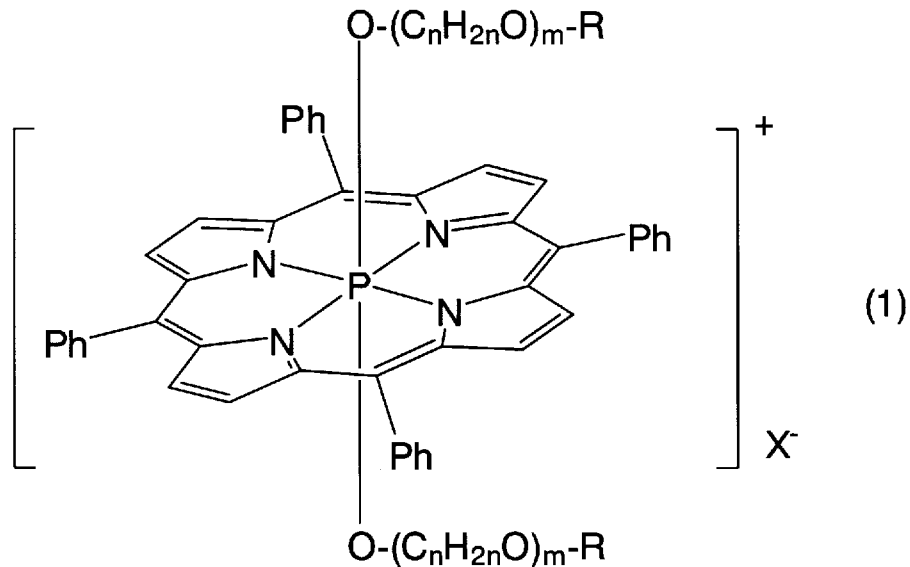
課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、中心金属にリンを有するテトラフェニルポルフィリンリン錯体（PTPP）に様々な軸配位子を導入してきた。このPTPPは、ポルフィリン環そのものが一価のカチオンであるため、置換基としてのイオン性基の導入は不要である。そこで、PTPPの軸配位子を変換する簡便な方法により、より高い水溶性と脂溶性を発現する軸配位子の探索を行った。その結果、特定の軸配位子を採用すれば、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] 即ち、本発明は、下記の水溶性ポルフィリン及びその製造方法に関する。

1. 下記一般式（1）

[0011]

[化1]



[0012] [式中、 m は1～30の整数、 n は2～4の整数を示す。Rは水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基もしくは芳香族基を示す。Phは置換基を有してもよいフェニル基を示す。 X^- は対イオンであり、ハロゲン化物イオン、 PF_6^- 又は BF_4^- を示す。]

で示されるテトラフェニルポルフィリン誘導体からなる水溶性ポルフィリン。

2. 前記 m は、1～9の整数である、上記項1に記載の水溶性ポルフィリン。

3. 前記 n は、2～3の整数である、上記項1又は2に記載の水溶性ポルフィリン。

4. 前記Rは、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基又はオクタデシル基である、上記項1～3のいずれかに記載の水溶性ポルフィリン。

5. 中心金属としてリンを含有するテトラフェニルポルフィリンリン錯体を原料とし、当該錯体に、軸配位子として、下記一般式(2)



[式中、 m は1～30の整数、 n は2～4の整数を示す。Rは水素原子、又

は置換基を有してもよいアルキル基もしくは芳香族基を示す。]

で示されるポリアルキレングリコール部位及び置換基（R）を有する配位子を導入する、上記項 1 に記載の水溶性ポルフィリンの製造方法。

6. 光力学的療法における光増感剤として用いる、上記項 1～4 のいずれかに記載の水溶性ポルフィリン。

[0013] 以下、本発明の水溶性ポルフィリン及びその製造方法について詳細に説明する。

[0014] 水溶性ポルフィリン

本発明の水溶性ポルフィリンは、上記一般式（1）で示されるテトラフェニルポルフィリン誘導体からなることを特徴とする。

[0015] 上記特徴を有する本発明の水溶性ポルフィリンは、テトラフェニルポルフィリン（H₂TPP）に中心金属としてリン（P）を導入したカチオン性のテトラフェニルポルフィリンリン錯体（PTPP）を基本構造とし、軸配位子として、上記一般式（2）で示されるポリアルキレングリコール部位及び置換基（R）を有する配位子が導入されている。

[0016] 上記Phは、置換基を有してもよいフェニル基を示す。フェニル基の置換基としては、例えば、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子又はニトロ基が挙げられる。

[0017] 上記配位子におけるmは、アルキレングリコール部位の数である。mは 1～30 の整数であればよく、その中でも 1～9 の整数が好ましい。mが 1 以上ならば、PTPPの水溶性を 1 mM以上に向上させることが可能である。

[0018] 上記配位子におけるnは、2～4の整数であればよく、その中でも2～3の整数が好ましい。（C_nH_{2n}O）で示されるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール又はプロピレングリコールが好ましい。アルキレングリコール部位及び置換基（R）を有する化合物は、ノニオン性界面活性剤として一般に利用されており、PTPPの水溶性の向上に寄与する。

[0019] 上記配位子におけるRは、水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル

基もしくは芳香族基であり、PTPPに脂溶性を付与する。Rがアルキル基の場合には、取扱の面から炭素数は1~20程度が好ましく、どの炭素数でも0.1 mM以上の溶解度（溶媒：ジオキサン）が得られる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。この中でも、特にメチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基又はオクタデシル基が好ましい。

[0020] 水溶性は、アルキル基の炭素数の増加とともに減少する傾向がある。従って、炭素数の大きなアルキル基を導入する場合は、アルキレングリコール部位のmを大きくすることで水溶性を確保できる。

[0021] 上記X⁻は、対イオンであり、ハロゲン化物イオン、PF₆⁻又はBF₄⁻を示す。なお、ハロゲン化物イオンとしては、Cl⁻、Br⁻、I⁻等が挙げられる。

[0022] 上記本発明の水溶性ポルフィリンは、水溶性のみならず脂溶性も有するため、微生物や細胞などへの生体親和性が高く、生化学分野における蛍光色素や医療分野（PDT用途）における光増感剤として好適に利用することができる。

[0023] 上記PDTは、ポルフィリンなどの光増感剤を患者に投与後、治療部位のみに光を照射して治療部位のみで選択的に光増感剤を活性化することによって悪性腫瘍や慢性関節リウマチ等の疾患を治療する療法である。本発明の水溶性ポルフィリンをPDT用の光増感剤として用いる場合には、薬理的に許容される担体、賦形剤、希釈剤等と混合し、通常は注射剤の形態で用いればよい。PDT治療を行う場合には、治療部位に水溶性ポルフィリンを含む注射剤を投与し、その後、治療部位に光を照射し、ポルフィリンを活性化することによって周囲の酸素分子を光励起し、酸化力の強い一重項酸素（Singlet Oxygen; ¹O₂）に変換し、この¹O₂が、治療部位を酸化して病巣を破壊することができる。照射される光は、ポルフィリンを活性化するのに適当な波長及び強度のものから選択することができる。光の照射は、必要に応じて、カテーテルに挿入

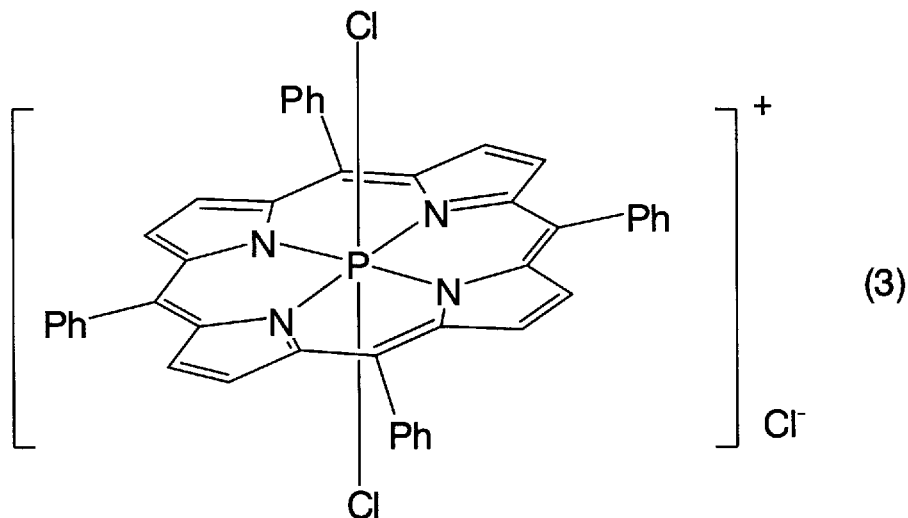
された光ファイバーなどを用いて行える。

[0024] 水溶性ポルフィリンの製造方法

本発明の水溶性ポルフィリンの製造方法は限定的ではないが、例えば、中心金属としてリンを含有するテトラフェニルポルフィリン錯体を原料とし、当該錯体に、軸配位子として、上記一般式（2）で示される配位子を導入する製造方法（以下、「本発明の製造方法」）が好適に利用できる。以下、これについて説明する。

[0025] 原料としては、特に下記一般式（3）で示されるジクロロ体が好ましい。ジクロロ体は、例えば、テトラフェニルポルフィリン（但しフェニル基は置換基を有していてもよい）に POCl_3 を反応させることにより合成することができる。

[0026] [化2]



[0027] 次に、上記一般式（3）で示される錯体に、下記一般式（4）



[式中、 m は1～30の整数、 n は2～4の整数を示す。Rは水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基もしくは芳香族基を示す。]

で示されるポリアルキレングリコール部位及び置換基（R）を有する化合物を反応させて、上記一般式（2）で示される配位子を導入する。

[0028] 上記反応は、アセトニトリル等の溶媒下で行い、数時間加熱還流すること

により配位子を簡便に導入することができる。

[0029] 上記一般式(4)で示される化合物が入手困難な場合には、上記一般式(3)で示される錯体に、ポリアルキレングリコールを反応させた後、ハロゲン化アルキル、酸クロリド、ベンジルハライド誘導体等を反応させることにより、上記一般式(1)で示されるテトラフェニルポルフィリン誘導体を合成してもよい。

[0030] PTPPの対イオン(X⁻)としては、ハロゲン化物イオン、PF₆⁻又はBF₄⁻が選択可能である。なお、ハロゲン化物イオンとしては、Cl⁻、Br⁻、I⁻等が挙げられる。

発明の効果

[0031] 本発明の水溶性ポルフィリンは、H₂TPPの中心金属としてリンを導入したPTPP錯体を基本構造とし、軸配位子として上記一般式(2)で示される配位子を導入されている。

[0032] 本発明では、簡便な合成方法を用いて、軸配位子として一般式(2)で示される配位子を導入することにより、ポルフィリン誘導体に水溶性とともに脂溶性を付与することができる。そのため、微生物や細胞などへの生体親和性が高く、生化学分野における蛍光色素や医療分野(PDT用途)における光増感剤として好適に利用することができる。

発明を実施するための形態

[0033] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し本発明は実施例に限定されない。

[0034] 実施例 1

一般式(3)で示される錯体75 mg及び一般式(4)で示される化合物(但し、m=3、n=2、Rはメチル基)10mlをアセトニトリル20 mlに溶解した。

[0035] 次にピリジン数滴を加え、数時間加熱還流した。反応液を濃縮後、クロロホルムで溶解するとともに水で洗浄した。次に有機層を濃縮後、ヘキサンを用いて再沈殿させた。

[0036] 粗生成物は、シリカゲルを担体としてクロロホルム-メタノール（100:1~30:1まで徐々に比率を変化）を展開溶媒とするカラムクロマトグラフィーで精製した。

[0037] 以上より、一般式（1）で示されるPTPP誘導体（但し、 $m=3$ 、 $n=2$ 、 R はメチル基）67mg（収率 67%）を得た。

[0038] 得られたPTPP誘導体の分析結果は、以下の通りである。

[0039] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = -2.25$ (dt, $J = 11.9, 5.7$ Hz, 4H), 0.57 (td, $J = 5.7, 1.5$ Hz, 4H), 2.19–2.21 (m, 4H), 2.71–2.74 (m, 4H), 3.04–3.06 (m, 4H), 3.15 (s, 6H), 3.15–3.17 (m, 4H), 7.75–7.82 (m, 12H), 7.96–7.98 (m, 4H), 9.06 (d, $J = 3.0$ Hz, 8H); UV-vis (in MeOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/10^4\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 429 (28.6), 560 (1.35), 601 (0.38); Exact mass. Calcd. for $\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_8\text{P}$ [M^+]: 969.3992. Found: 969.4018.

得られたPTPP誘導体 10 mgを水0.50 mlに分散し、3日間放置して飽和水溶液を調製した。水溶液の上澄みを採取し、メタノールで希釈した後、吸収スペクトルを測定し、メタノール中でのPTPP誘導体のモル吸光係数を用いて水への溶解度 (C_w) を算出した。ジオキサンについても同様の方法で溶解度 (C_o) を算出した。

[0040] このPTPP誘導体 ($C_w = 17.3$ mM、 $C_o = 0.245$ mM) の水溶液に、水と混合しないオクタノール、クロロホルム等の有機溶媒を加えて攪拌したところ、水相に溶解したPTPP誘導体が速やかに有機溶媒相に移った。従って、このPTPP誘導体は、有機溶媒相への高い分配性を有することが示された。

[0041] 次に、このPTPP誘導体の生体親和性を以下の方法で調べた。酵母菌 (*Saccharomyces cerevisiae*) 水溶液 (1.0 ml; $ca\ 2.5 \times 10^4$ cell/ml) にPTPP誘導体水溶液 (0.5 ml, 50 μM) 及び寒天水溶液 (1.0 ml; 1 wt%) を添加した混合溶液を、スライドガラス上に置かれた一辺1 cmの正方形に切り抜かれた厚さ50 μm の口の字型シリコン製スペーサーに数滴を採取し、カバーガラスで覆い、光学顕微鏡のステージ上に固定した。次に、適当な菌体に視野の中心を合わせ、560 nm付近のPTPP誘導体のQ帯の吸収スペクトルを測定し、Lamb

ert-Beer則による吸光光度分析によって菌体へのPTPP誘導体吸着濃度 (Cad) を算出した。Cw、Co及びCadの測定結果を表1に示す。

[0042] 実施例2～9及び比較例1～2

一般式(4)で示される化合物のm、n、Rを表1の通りに変えた以外は、実施例1と同様にしてPTPP誘導体を合成し、溶解度Cw及びCo並びにCadを算出した(表1)。

[0043] [表1]

	m	n	R	溶解度 ^{a)} / mM		Cad ^{b)} / mM
				Cw	Co	
実施例1	3	2	メチル	17.3	0.245	Nd ^{c)}
実施例2	2	2	メチル	13.9	0.140	17.8
実施例3	2	2	エチル	13.0	0.169	27.5
実施例4	2	2	ブチル	5.38	0.293	74.6
実施例5	2	2	ヘキシル	2.07	0.244	146
実施例6	1	2	ヘキシル	1.11	0.242	142
実施例7	9	2	ドデシル	14.46	≥25	/
実施例8	4	2	オクタデシル	7.96	≥25	
実施例9	12	3	ブチル	2.02	≥25	
比較例1	0	—	ヘキシル	0.0226	0.178	
比較例2	0	—	デシル	0.0232	0.237	

[0044] a) Cw : 水に対する溶解度、Co : ジオキサンに対する溶解度

b) Cad : 酵母菌溶液 (1.0×10^4 cell/ml) に $10 \mu\text{M}$ のPTPP誘導体を添加した際に菌体に吸着されたPTPP誘導体濃度

c) Nd : 検出感度未満

表1の結果から明らかなように、mを1以上に設定することにより、水への溶解度(Cw)を1mM以上に向上させることができる。また、Rをメチル、エチル、ブチル、ヘキシル、ドデシル又はオクタデシルに設定することにより、ジオキサンへの溶解度(Co)を0.1mM以上に向上させることができる。PDT効果が得られる生体親和性の指標となるCadの下限値は特に決定できないが、Cadの下限値は約10 mMである。

[0045] PDT治療において実用化されている光増感剤「Photofrin」を用いた場合の $^1\text{O}_2$ の量子収率は0.53である (J. Photochem. Photobiol. B, 92 (2008), 59-65)。

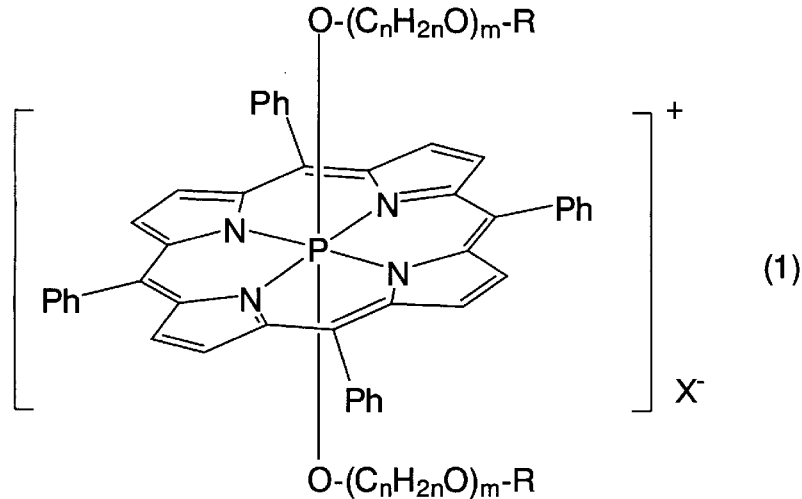
これに対し、本願実施例 2～4 で調製したPTPP誘導体を用いた場合の 1O_2 の量子収率は順に0.62、0.69及び0.73である。以上より、本発明の水溶性ポルフィリンは光励起効率がよく、PDT用途に好適に用いることができることが分かる。この 1O_2 生成の量子収率は、生成した 1O_2 の失活によって得られる1270 nm付近の近赤外発光を直接測定することで決定した。

[0046] 具体的には、PTPP誘導体水溶液（20 μ M）に558 nmのレーザー光を照射してPTPP誘導体を励起し、生成した 1O_2 の発光スペクトルを測定した。 1O_2 生成の量子収率は、PTPP誘導体水溶液において得られた1270 nmでの発光強度を、同様の測定条件で得られたメチレンブルー（量子収率：0.52）による1270 nmでの発光強度と比較することで算出した。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）

[化1]



〔式中、 m は1～30の整数、 n は2～4の整数を示す。Rは水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基もしくは芳香族基を示す。Phは置換基を有してもよいフェニル基を示す。X⁻は対イオンであり、ハロゲン化物イオン、PF₆⁻又はBF₄⁻を示す。〕

で示されるテトラフェニルポルフィリン誘導体からなる水溶性ポルフィリン。

[請求項2] 前記 m は、1～9の整数である、請求項1に記載の水溶性ポルフィリン。

[請求項3] 前記 n は、2～3の整数である、請求項1又は2に記載の水溶性ポルフィリン。

[請求項4] 前記Rは、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基又はオクタデシル基である、請求項1～3のいずれかに記載の水溶性ポルフィリン。

[請求項5] 中心金属としてリンを含有するテトラフェニルポルフィリンリン錯体を原料とし、当該錯体に、軸配位子として、下記一般式（2）



[式中、 m は1～30の整数、 n は2～4の整数を示す。Rは水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基もしくは芳香族基を示す。

]

で示されるポリアルキレングリコール部位及び置換基（R）を有する配位子を導入する、請求項1に記載の水溶性ポルフィリンの製造方法。

[請求項6] 光学的療法における光増感剤として用いる、請求項1～4のいずれかに記載の水溶性ポルフィリン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F9/6584(2006.01)i, A61K31/675(2006.01)i, A61P35/00(2006.01)i,
A61P43/00(2006.01)i, C07D487/22(2006.01)i, C07F9/54(2006.01)i, C09B47/00
(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F9/6584, A61K31/675, A61P35/00, A61P43/00, C07D487/22, C07F9/54,
C09B47/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), JSTPLUS (JDREAMII), JMEDPLUS (JDREAMII),
JST7580 (JDREAMII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	T.SHIMIDZU, et al., Porphyrin arrays connected with molecular wire, Thin Solid Films, Vol.273, No.1-2, p.14-19 (1996).	1-3, 5, 6 4
X A	P.C.CHENG, et al., SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHORUS COMPLEXES OF MESO-TETRAPHENYLPORPHYRIN (tpP), AND X-RAY CRYSTAL STRUCTURE OF [P(tpP)(OCH(CH ₃) ₂) ₂] ⁺ Cl ⁻ , Polyhedron, Vol.15, No.16, p.2733-2740 (1996).	1, 2, 5, 6 3, 4
A	M.HARTMANN, et al., Polymere mit dem Zentralatom eines Makrocyclus in der Hauptkette, 2, Makromolekulare Chemie, Vol.176, No.4, p.831-847 (1975).	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 December, 2010 (28.12.10)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2011 (11.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F9/6584(2006.01)i, A61K31/675(2006.01)i, A61P35/00(2006.01)i, A61P43/00(2006.01)i, C07D487/22(2006.01)i, C07F9/54(2006.01)i, C09B47/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F9/6584, A61K31/675, A61P35/00, A61P43/00, C07D487/22, C07F9/54, C09B47/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(STN), REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamII), JMEDPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X --- A	T.SHIMIDZU, et al., Porphyrin arrays connected with molecular wire, Thin Solid Films, Vol.273, No.1-2, p.14-19 (1996).	1-3, 5, 6 --- 4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.12.2010

国際調査報告の発送日

11.01.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小久保 敦規

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

4512

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X ---	P.C.CHENG, et al., SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHORUS COMPLEXES OF <i>MESO</i> -TETRAPHENYLPORPHYRIN (tpp), AND X-RAY CRYSTAL STRUCTURE OF [P(tpp) (OCH(CH ₃) ₂) ₂] ⁺ Cl ⁻ , Polyhedron, Vol.15, No.16, p.2733-2740 (1996).	1, 2, 5, 6 ---
A		3, 4
A	M.HARTMANN, et al., Polymere mit dem Zentralatom eines Makrocyclus in der Hauptkette, 2, Makromolekulare Chemie, Vol.176, No.4, p.831-847 (1975).	1-6