

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7588285号
(P7588285)

(45)発行日 令和6年11月22日(2024.11.22)

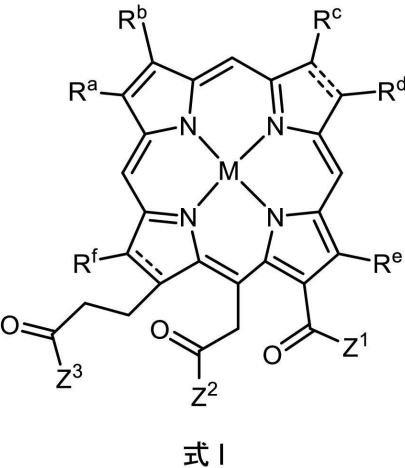
(24)登録日 令和6年11月14日(2024.11.14)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 7 D	487/22 (2006.01)	C 0 7 D	487/22
C 0 7 F	1/08 (2006.01)	C 0 7 F	1/08
C 0 7 F	3/06 (2006.01)	C 0 7 F	3/06
C 0 7 F	7/08 (2006.01)	C 0 7 F	7/08
C 0 7 F	9/09 (2006.01)	C 0 7 F	9/09
		C S P	
		C	
		X	
		U	
		請求項の数	35 (全129頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-542482(P2021-542482)	(73)特許権者	524347836
(86)(22)出願日	令和2年1月24日(2020.1.24)		ニュートリエン・エージー・ソリューシ ョンズ・(カナダ)・インコーポレイテ ッド
(65)公表番号	特表2022-523034(P2022-523034 A)		カナダ・ティー2ジェイ・7イー8・ア ルバータ・カルガリー・レイク・フレイ ザー・ドライブ・サウスイースト・13 131
(43)公表日	令和4年4月21日(2022.4.21)	(74)代理人	100108453
(86)国際出願番号	PCT/CA2020/050083		弁理士 村山 靖彦
(87)国際公開番号	WO2020/150831	(74)代理人	100188558
(87)国際公開日	令和2年7月30日(2020.7.30)		弁理士 飯田 雅人
審査請求日	令和5年1月23日(2023.1.23)	(74)代理人	100110364
(31)優先権主張番号	62/796,981		弁理士 実広 信哉
(32)優先日	平成31年1月25日(2019.1.25)	(72)発明者	マイケル・フェファー
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光増感剤化合物、製造の方法及び植物への適用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項1】
式I:
【化1】



の化合物又はその農業的に許容できる塩
[式中、

Z^1 は OR^1 であり;

Z^2 は、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、又は $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ であり;

Z^3 は OR^{12} であるか又は $Z^3=Z^2$ であり;

R^1 、 R^2 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル又は $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ であり;

R^5 は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル又は $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ であり;

R^7 は、アルキル、O(アルキル)又はO(三置換シリル)であり;

R^{13} は、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、CO(アルキル)、CO(置換アルキル)、CO(アルケニル)、CO(置換アルケニル)、CO(アルキニル)又はCO(置換アルキニル)であり;

W^+ は農業的に許容できるカチオンであり;

Y^- は農業的に許容できるアニオンであり;

n は1～16から選択される整数であり;

p は1～16から選択される整数であり;

q は0～16から選択される整数であり;

m は1～100から選択される整数であり;

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

【化2】

は単結合又は二重結合であり;

【化3】

は単結合又は二重結合であり;

M は $2H$ 又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基はそれぞれ独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、CN及び N_3 で置換されている。]

【請求項2】

式I-A1*:

10

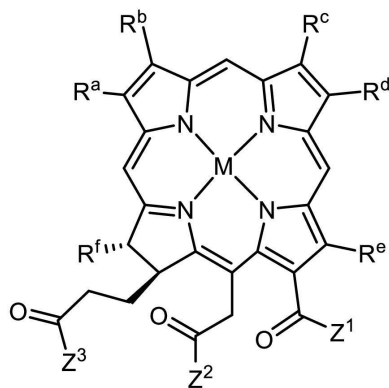
20

30

40

50

【化 4】



式 I-A1*

10

によって表される、請求項1に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項 3】

R^a 、 R^c 、 R^e 及び R^f がメチルであり；

R^b がビニルであり；

R^d がエチルである、請求項1又は2に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項 4】

20

Mが、Cu(II)、Co(II)、Fe(II)、Mn(II)、Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)及びIn(III)からなる群から選択される金属種である、請求項1から3のいずれか一項に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項 5】

R^1 がHであり；

R^2 がHであり；

R^4 がH又はアルキルであり；

R^5 がアルキルであり；

R^6 がアルキルであり；

R^7 がO(三置換シリル)であり；

30

R^8 がH又はアルキルであり；

R^9 がアルキルであり；

R^{10} がアルキルであり；

R^{12} がHであり；

R^{13} が、H、アルキル、アルケニル、CO(アルキル)又はCO(アルケニル)であり；

nが2～4から選択される整数であり；

pが2～4から選択される整数であり；

mが1～20から選択される整数である、請求項1から4のいずれか一項に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

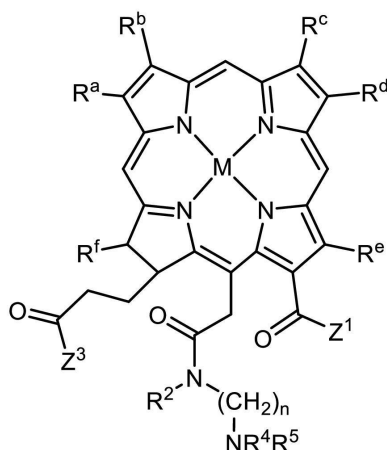
【請求項 6】

40

式 I-B2:

50

【化5】



10

式 I-B2

の化合物又はその農業的に許容できる塩

[式中、 Z^1 は OR^1 であり；

R^5 はアルキル、置換アルキル又は $-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ であり；

R^2 、 R^4 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり；

20

n は1～16から選択される整数であり；

p は1～16から選択される整数であり；

Z^3 は OR^{12} 又は $Z^3=NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ であり；

R^1 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり；

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

M は2H又は金属種であり、

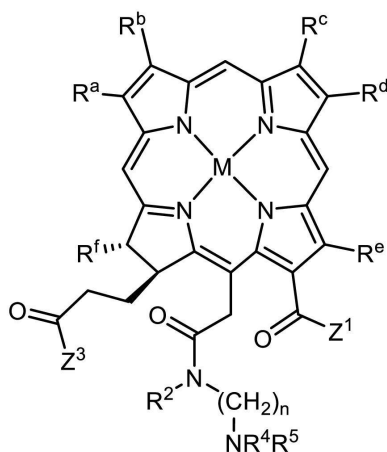
ここで、前記置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及び N_3 で置換されている。]

【請求項7】

30

式I-B2*：

【化6】



40

式 I-B2*

によって表される、請求項6に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項8】

R^a 、 R^c 、 R^e 及び R^f がメチルであり；

50

R^b がビニルであり；

R^d がエチルである、請求項6又は7に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項9】

Mが、Cu(II)、Co(II)、Fe(II)、Mn(II)、Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)及びIn(III)からなる群から選択される金属種である、請求項6から8のいずれか一項に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項10】

R^1 がHであり；

R^2 がHであり；

R^4 がH又はアルキルであり；

n が2～4から選択される整数であり；

R^5 がアルキルであり；

R^{12} がHであり；

Z^3 が OR^{12} である、請求項6から9のいずれか一項に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項11】

R^1 がHであり；

R^2 がHであり；

R^4 がH又はアルキルであり；

n が2～4から選択される整数であり；

R^5 がアルキルであり；

R^{12} がHであり；

Z^3 が $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ である、請求項6から9のいずれか一項に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項12】

R^1 がHであり；

R^2 がHであり；

R^4 がH又はアルキルであり；

n が2～4から選択される整数であり；

R^5 が $-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ であり；

R^9 がアルキルであり；

R^{10} がアルキルであり；

p が2～4から選択される整数であり；

R^{12} がHであり；

Z^3 が OR^{12} である、請求項6から9のいずれか一項に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項13】

R^1 がHであり；

R^2 がHであり；

R^4 がH又はアルキルであり；

n が2～4から選択される整数であり；

R^5 が $-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ であり；

R^9 がアルキルであり；

R^{10} がアルキルであり；

p が2～4から選択される整数であり；

R^{12} がHであり；

Z^3 が $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ である、請求項6から9のいずれか一項に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項14】

10

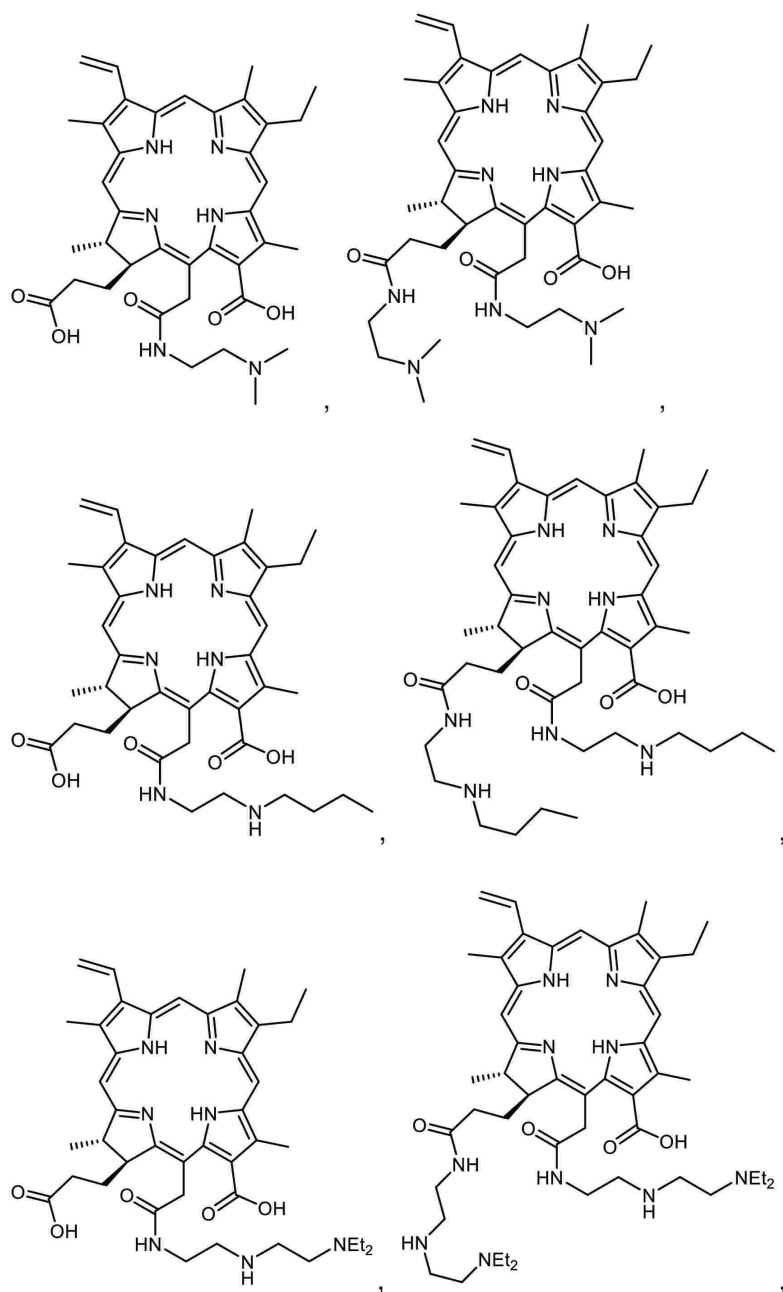
20

30

40

50

【化 7 - 1】



10

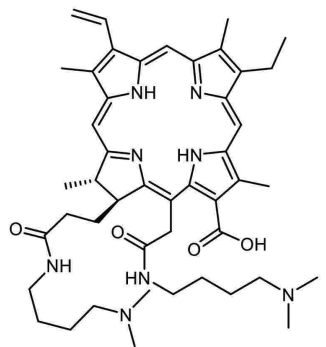
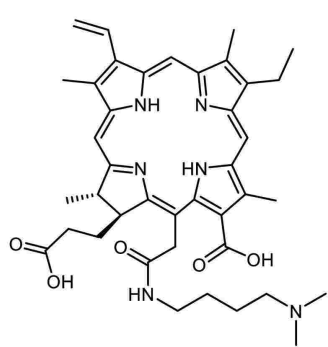
20

30

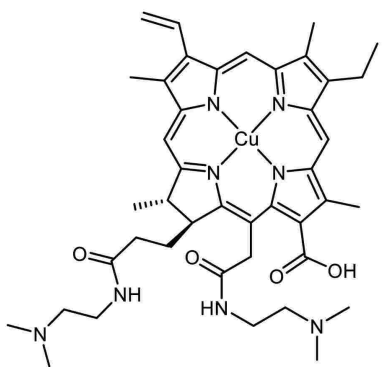
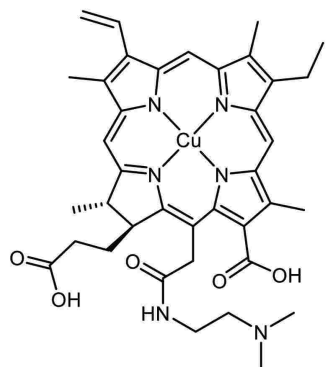
40

50

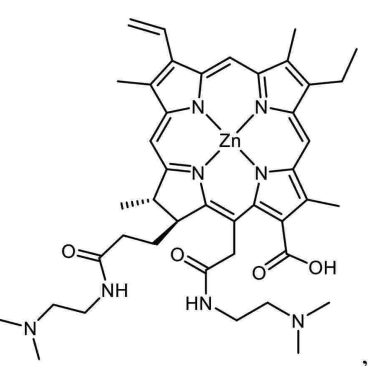
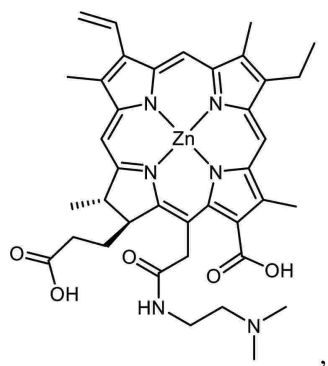
【化 7 - 2】



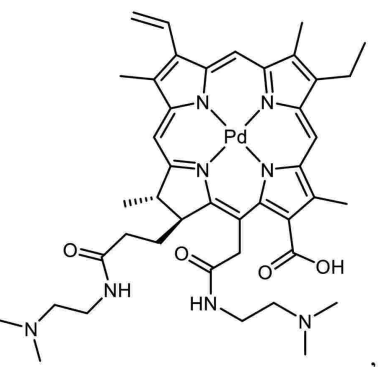
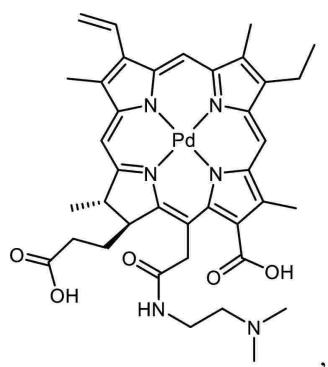
10



20



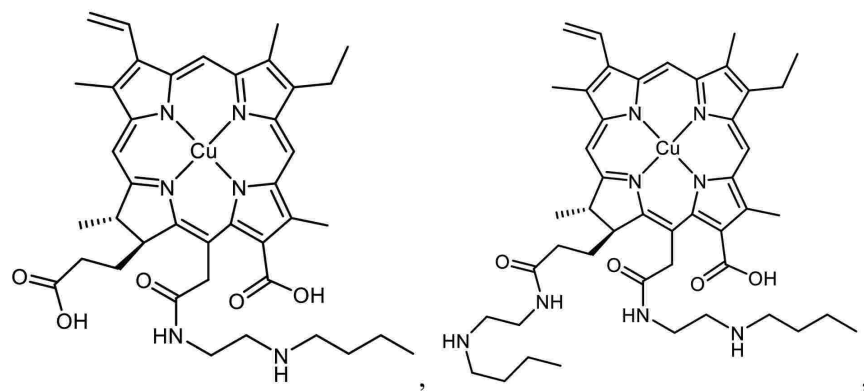
30



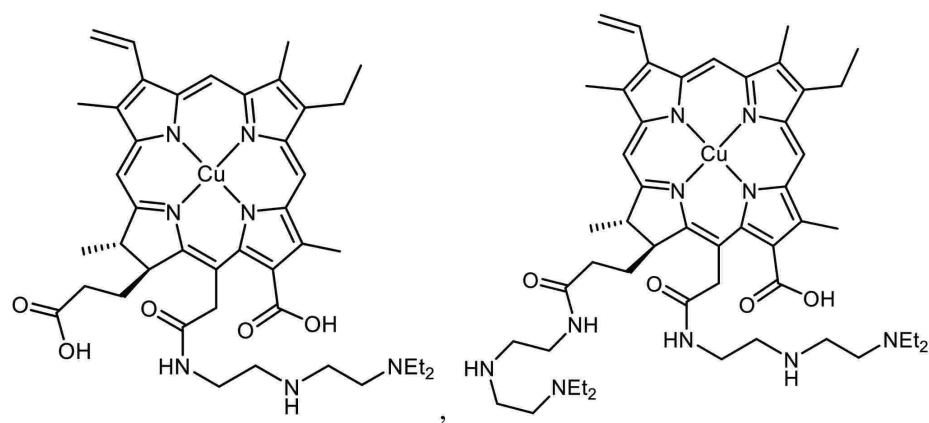
40

50

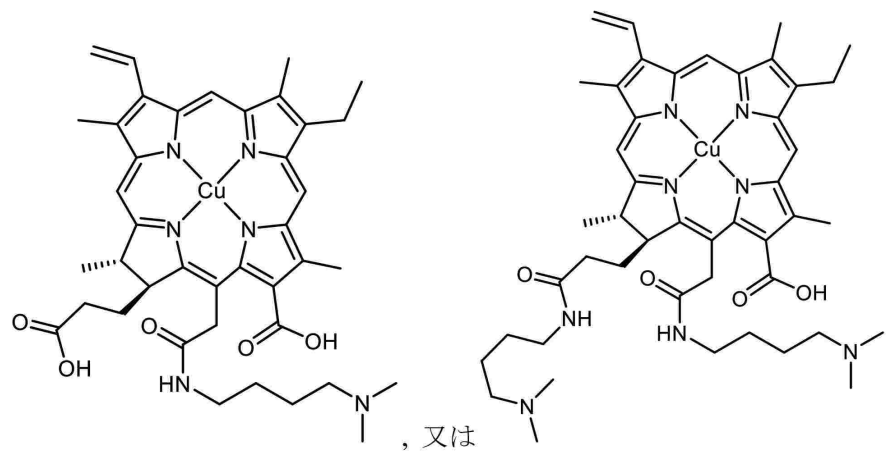
【化 7 - 3】



10



20

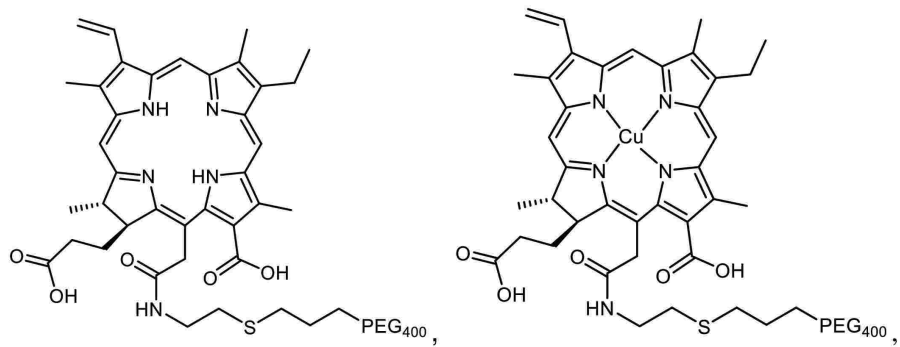


30

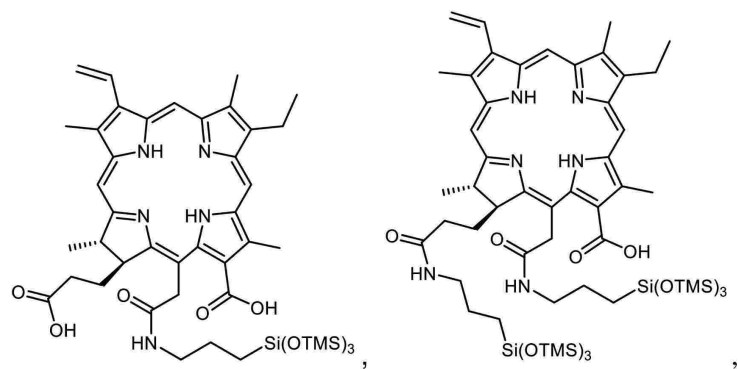
40

50

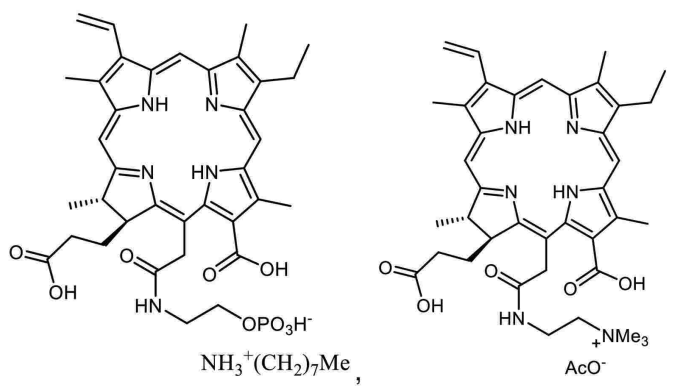
【化 7 - 4】



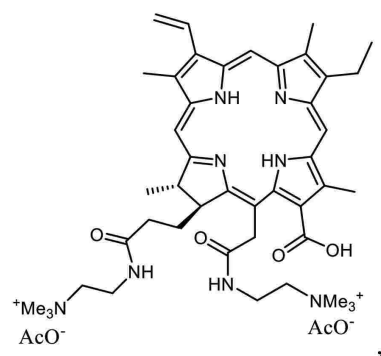
10



20

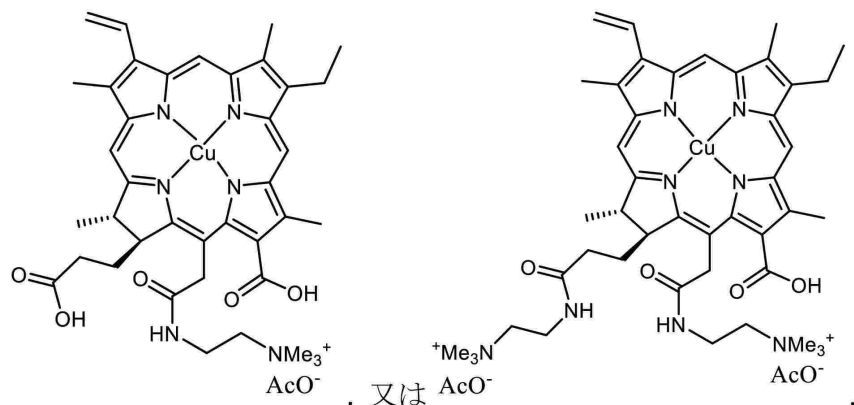


30



40

【化 7 - 5】



10

である、請求項1に記載の化合物又はその農業的に許容できる塩。

【請求項 1 5】

請求項1から14のいずれか一項に記載の少なくとも1種の化合物又はその農業的に許容できる塩;及び担体流体を含む組成物。

【請求項 1 6】

アミノポリカルボン酸化合物又はその農業的に許容できる塩であるキレート剤を更に含む、請求項15に記載の組成物。

20

【請求項 1 7】

前記キレート剤が、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)又はその農業的に許容できる塩、エチレンジアミン-N,N'-ジコハク酸(EDDS)又はその農業的に許容できる塩、イミノジコハク酸(IDS)、ポリアスパラギン酸又はその農業的に許容できる塩、及びその混合物からなる群から選択される、請求項15又は16に記載の組成物。

【請求項 1 8】

エトキシ化アルコール、高分子界面活性剤、脂肪酸エステル、ポリ(エチレングリコール)、エトキシ化アルキルアルコール、モノグリセリド、アルキルモノグリセリド及びその混合物からなる群から選択される界面活性剤を更に含む、請求項15から17のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 1 9】

鉱油、精油、植物油及びその混合物からなる群から選択される油を更に含む、請求項15から18のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 0】

前記担体流体が水又は水中油型乳剤を含む、請求項15から19のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 1】

請求項1から14のいずれか一項に記載の化合物若しくはその農業的に許容できる塩、又は請求項15から20のいずれか一項に記載の組成物を植物に適用する工程を含む、前記植物の健康を増進する方法。

40

【請求項 2 2】

前記植物の健康増進が、前記植物の微生物病原体の成長を防止又は阻害する工程、1種又は複数の非生物学的ストレスに対する前記植物の抵抗力を増加させる工程及び前記植物の害虫の蔓延を制御する工程のうちの少なくとも1つを含む、請求項21に記載の方法。

【請求項 2 3】

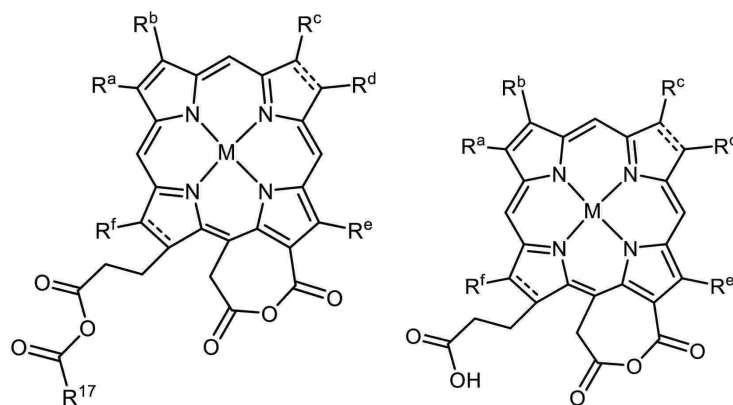
前記植物が非木本植物、木本植物又は芝草である、請求項21又は22に記載の方法。

【請求項 2 4】

式II-A及び/又は式II-B:

50

【化 8】



式 II-A

式 II-B

[式中、

 R^{17} は、H、アルキル、アリール又はアルコキシであり； R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f は、それぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

【化 9】

=====

は単結合又は二重結合であり；

【化 10】

=====

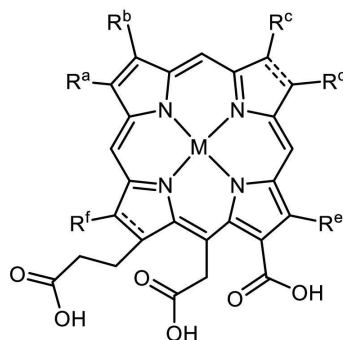
は単結合又は二重結合であり；

Mは2H又は金属種であり、

ここで、前記置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、アルケニル、CN及び N_3 で置換されている。]の化合物又はその塩を製造する方法であって；

式III:

【化 11】



式 III

の化合物又はその塩を、一般式 $(R^{17}CO)_2O$ の無水物と反応させる工程を含む方法。

【請求項 25】

式IIIの化合物を一般式 $(R^{17}CO)_2O$ の無水物と反応させる工程が、40℃以下の温度で遂行される、請求項24に記載の方法。

【請求項 26】

R^{17} がメチルであり、前記生成物の実質的にすべてが式II-Aの化合物である、請求項24又は25に記載の方法。

【請求項 27】

前記反応が Ac_2O 中で遂行される、請求項26に記載の方法。

【請求項 28】

R^{17} がtert-ブトキシであり、前記生成物の実質的にすべてが式II-Bの化合物である、請求項24又は25に記載の方法。

【請求項 29】

前記反応がジクロロメタン中で遂行される、請求項28に記載の方法。

【請求項 30】

【化 12】

=====

が単結合であり；

【化 13】

=====

が二重結合であり；

R^a 、 R^c 、 R^e 及び R^f がメチルであり；

R^b がビニルであり；

R^d がエチルである、請求項24から28のいずれか一項に記載の方法。

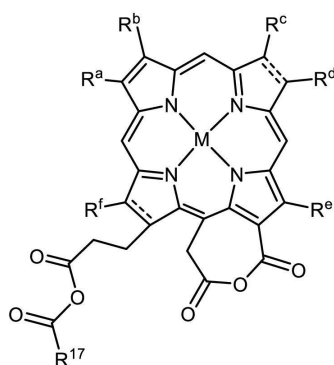
【請求項 31】

Mが2Hであるか、Mが、Cu(II)、Co(II)、Fe(II)、Mn(II)、Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)及びIn(III)からなる群から選択される金属種である、請求項24から30のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 32】

式II-A:

【化 14】



式 II-A

の化合物又はその塩

[式中、 R^{17} はH又はアルキルであり；

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

【化 15】

=====

は単結合又は二重結合であり；

【化 1 6】

=====

は単結合又は二重結合であり；

Mは2H又は金属種であり、

ここで、前記置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、アルケニル、CN及びN₃で置換されている。]

【請求項 3 3】

【化 1 7】

=====

が単結合であり；

【化 1 8】

=====

が二重結合であり；

R^a、R^c、R^e及びR^fがメチルであり；

R^bがビニルであり；

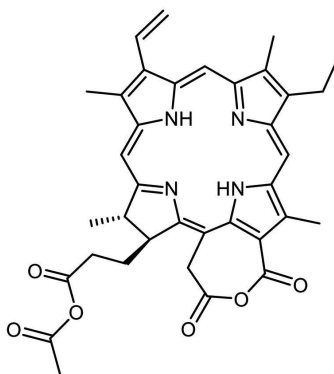
R^dがエチルである、請求項32に記載の化合物又はその塩。

【請求項 3 4】

Mが2Hであるか、Mが、Cu(II)、Co(II)、Fe(II)、Mn(II)、Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)及びIn(III)からなる群から選択される金属種である、請求項32又は33に記載の化合物又はその塩。

【請求項 3 5】

【化 1 9】



である、請求項32に記載の化合物又はその塩。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2019年1月25日に出願された米国特許仮出願第62/796,981号の優先権を主張し、その内容は参照によってあらゆる目的のためにその全体が本明細書において組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

技術分野は、一般に植物の健康を増進するための光増感剤テトラピロール化合物、及びそれらの使用に関する。より詳細には、技術分野は、植物中の真菌性又は細菌性の病原体等の微生物病原体の光力学的阻害のための修飾クロリンe6化合物、及びその使用に関する

。修飾クロリンe6化合物はまた、植物の非生物学的ストレス抵抗性又は耐性を増加させるために、及び/又は植物の有害生物から植物を保護するために殺虫剤として使用することができる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【文献】"Protective Groups in Organic Chemistry", Theodora W. Greene (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991)

【文献】Hazen, J.L. Weed Technology 14:773-784頁(2000)

【文献】S. R. Colby, "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, 20-22頁(1967)

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

微生物病原体の光学的阻害は、微生物病原体に不利益な影響を有し得る一重項酸素等の活性酸素種(ROS)を発生させるために感光性試剤を光に曝露する必要がある。存在する光学的阻害の技法及び適用には様々な欠点がある。

【課題を解決するための手段】

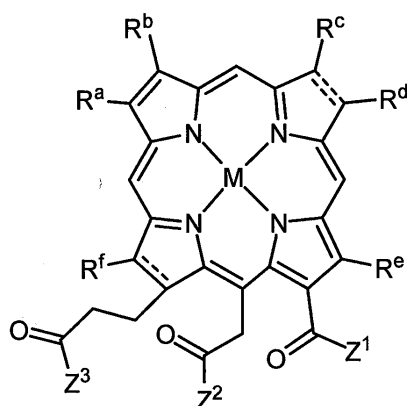
【0005】

本記載の一態様において、植物の健康の増進に使用するための、式I:

20

【0006】

【化1】



式I

30

【0007】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

40

[式中、

Z^1 、 Z^2 及び Z^3 はそれぞれ独立して OR^1 又は NR^2R^3 であり;

R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立してH、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり、ここで、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 がそれぞれ OR^1 である場合、少なくとも1個の R^1 はHではなく、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 がそれぞれ NR^2R^3 である場合、少なくとも1個の R^3 はHではなく;

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

【0008】

50

【化2】

【0009】

は単結合又は二重結合であり;

【0010】

【化3】

【0011】

は単結合又は二重結合であり;

Mは2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基は、独立して1個又は複数の-X、-R^B、-O-、=O、-OR^B、-SR^B、-S、-NR^B₂、Si(R^C)₃、-N⁺R^B₃、-NR^B-(Alk)-NR^B₂、-NR^B-(Alk)-N⁺R^B₃、-NR^B-(Alk)-OR^B、-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O⁻)、-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)₂、-NR^B-(Alk)-Si(R^C)₃、-NR^B-(Alk)-SR^B、-O-(Alk)-NR^B₂、-O-(Alk)-N⁺R^B₃、-O-(Alk)-OR^B、-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O⁻)、-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)₂、-O-(Alk)-Si(R^C)₃、-O-(Alk)-SR^B、=NR^B、-CX₃、-CN、-OCN、-SCN、-N=C=O、-NCS、-NO、-NO₂、=N₂、-N₃、-NHC(=O)R^B、-OC(=O)R^B、-NHC(=O)NR^B₂、-S(=O)₂-、-S(=O)₂OH、-S(=O)₂R^B、-OS(=O)₂OR^B、-S(=O)₂NR^B₂、-S(=O)R^B、-OP(=O)(OR^B)(O⁻)、-OP(=O)(OR^B)₂、-P(=O)(OR^B)₂、-P(=O)(O⁻)₂、-P(=O)(OH)₂、-P(O)(OR^B)(O⁻)、-C(=O)R^B、-C(=O)X、-C(S)R^B、-C(O)OR^B、-C(O)O-、-C(S)OR^B、-C(O)SR^B、-C(S)SR^B、-C(O)NR^B₂、-C(S)NR^B₂又は-C(=NR^B)NR^B₂で置換され;

Xはそれぞれ独立してハロゲン:F、Cl、Br又はIであり;

R^Bはそれぞれ独立してH、アルキル、アリール、アリールアルキル、複素環、ポリ(エチレンオキシ)、PEG若しくはポリ(メチレンオキシ)等のアルキルオキシ基、封鎖ポリ(エチレンオキシ)、封鎖PEG若しくは封鎖ポリメチレンオキシ、又は保護基であり;

封鎖ポリ(エチレンオキシ)、封鎖PEG及び封鎖ポリ(メチレンオキシ)基は、それぞれ独立して、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルケニル、アルキニル、CO(アルキル)、CO(アリール)、CO(アリールアルキル)、CO(アルケニル)又はCO(アルキニル)で封鎖され;

R^Cはそれぞれ独立してアルキル、アリール、アリールアルキル、O(アルキル)、O(アリール)、O(アリールアルキル)又はO(三置換シリル)であり;

三置換シリルはそれぞれ独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール及びアリールアルキルから選択される3つの官能基で置換され;

Alkはそれぞれ独立してアルキレン、アルケニレン又はアルキニレンである。]。

【0012】

本記載の別の態様において、植物の健康の増進に使用するための、式I:

【0013】

10

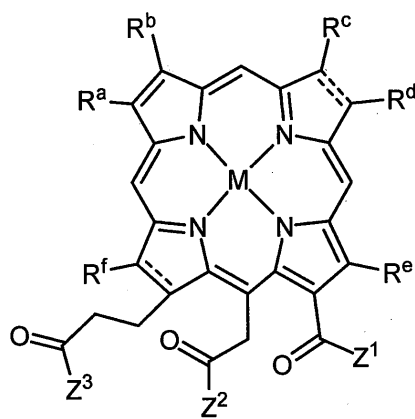
20

30

40

50

【化 4】



式 I

【 0 0 1 4 】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z¹はOR¹であり;

Z²及びZ³の一方は、NR²R³、NR²-(CH₂)_n-NR⁴R⁵、NR²-(CH₂)_n-N⁺R⁴R⁵R⁶Y⁻、NR²-(CH₂)_n-O(PO₃H)⁻W⁺、NR²-(CH₂)_n-Si(R⁷)₃、NR²-(CH₂)_n-SR⁸、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-NR⁹R¹⁰、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-N⁺R⁹R¹⁰R¹¹Y⁻、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-O(PO₃H)⁻W⁺、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-Si(R⁷)₃、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-SR⁸、OR³、O(CH₂)_n-NR⁴R⁵、O(CH₂)_n-N⁺R⁴R⁵R⁶Y⁻、O(CH₂)_n-O(PO₃H)⁻W⁺、O(CH₂)_n-Si(R⁷)₃、O(CH₂)_n-SR⁸、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-NR⁹R¹⁰、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-N⁺R⁹R¹⁰R¹¹Y⁻、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-O(PO₃H)⁻W⁺又はO(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-Si(R⁷)₃であり;

Z²及びZ³の他方はOR¹²であり;

又は

Z²は、NR²R³、NR²-(CH₂)_n-NR⁴R⁵、NR²-(CH₂)_n-N⁺R⁴R⁵R⁶Y⁻、NR²-(CH₂)_n-O(PO₃H)⁻W⁺、NR²-(CH₂)_n-Si(R⁷)₃、NR²-(CH₂)_n-SR⁸、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-NR⁹R¹⁰、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-N⁺R⁹R¹⁰R¹¹Y⁻、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-O(PO₃H)⁻W⁺、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-Si(R⁷)₃、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-SR⁸、OR³、O(CH₂)_n-NR⁴R⁵、O(CH₂)_n-N⁺R⁴R⁵R⁶Y⁻、O(CH₂)_n-O(PO₃H)⁻W⁺、O(CH₂)_n-Si(R⁷)₃、O(CH₂)_n-SR⁸、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-NR⁹R¹⁰、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-N⁺R⁹R¹⁰R¹¹Y⁻、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-O(PO₃H)⁻W⁺又はO(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-Si(R⁷)₃であり;

Z³=Z²であり;

R¹、R²、R⁴、R⁶、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル又は-(CH₂)_q-(CH₂CH₂O)_m-R¹³であり;

R³及びR⁵はそれぞれ独立して、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル又は-(CH₂)_q-(CH₂CH₂O)_m-R¹³であり;

R⁷はアルキル、O(アルキル)又はO(三置換シリル)であり;

R¹³は、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、CO(アルキル)又はCO(置換アルキル)、アルケニル、置換アルケニル、CO(アルケニル)又はCO(置換アルケニル)、アルキニル、置換アルキニル、CO(アルキニル)又はCO(置換アルキニル)であり;

W⁺は農業的に許容できるカチオンであり;

Y⁻は農業的に許容できるアニオンであり；

nは1～16から選択される整数であり；

pは1～16から選択される整数であり；

qは0～16から選択される整数であり；

mは1～100から選択される整数であり；

R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及びR^fはそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリー
ル、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

【0015】

【化5】

10

【0016】

は単結合又は二重結合であり；

【0017】

【化6】

20

【0018】

は単結合又は二重結合であり；

Mは2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基はそれぞれ
独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及びN₃で置換されている。]

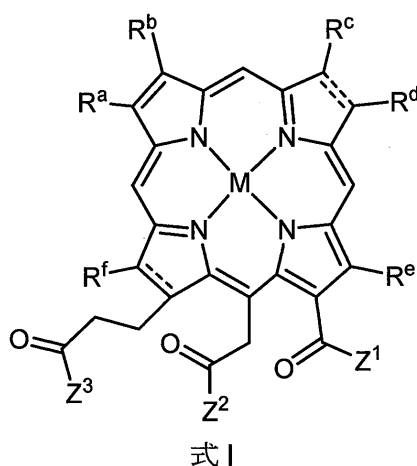
【0019】

本記載のなお別の態様において、式I:

【0020】

【化7】

30



40

【0021】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z¹はOR¹であり；

50

Z^2 及び Z^3 の一方は、 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $O(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $O(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $O(CH_2)_n-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 又は $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ であり； Z^2 及び Z^3 の他方は OR^{12} であり；

又は

Z^2 は、 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $O(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $O(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $O(CH_2)_n-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 又は $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ であり；

$Z^3=Z^2$ であり；

R^1 、 R^2 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

R^3 はアルキル置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル又は $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ であり；

R^5 はアルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル又は $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ であり；

R^7 はアルキル、O(アルキル)又はO(三置換シリル)であり；

R^{13} は、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、CO(アルキル)、CO(置換アルキル)、CO(アルケニル)、CO(置換アルケニル)、CO(アルキニル)又はCO(置換アルキニル)であり；

W^+ は農業的に許容できるカチオンであり；

Y^- は農業的に許容できるアニオンであり；

n は1～16から選択される整数であり；

p は1～16から選択される整数であり；

m は1～100から選択される整数であり；

q は0～16から選択される整数であり；

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

【0022】

【化8】

【0023】

は単結合又は二重結合であり；

【0024】

10

20

30

40

50

【化 9】

=====

【 0 0 2 5 】

は単結合又は二重結合であり；

Mは2H又は金属種であり、

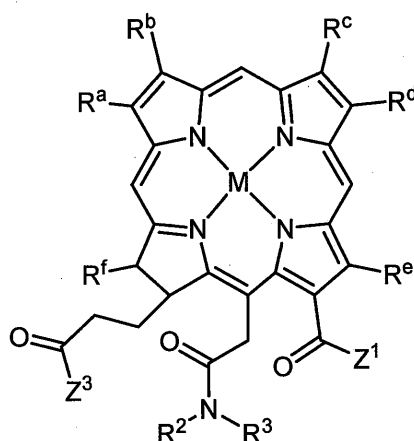
ここで、置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基はそれぞれ独立して、1個又は複数のF、Cl、Br、I、CN及びN₃で置換されている。]

【 0 0 2 6 】

本記載のなお別の態様において、式I-B1:

【 0 0 2 7 】

【化 1 0】



式 I-B1

【 0 0 2 8 】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z¹はOR¹であり；R²は、H、アルキル又は置換アルキルであり；R³はアルキル又は置換アルキルであり；Z³はOR¹²又はZ³=NR²R³であり；R¹及びR¹²はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり；R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及びR^fはそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

Mは2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、CN及びN₃で置換されている。]

【 0 0 2 9 】

本記載のなお別の態様において、式I-B2:

【 0 0 3 0 】

10

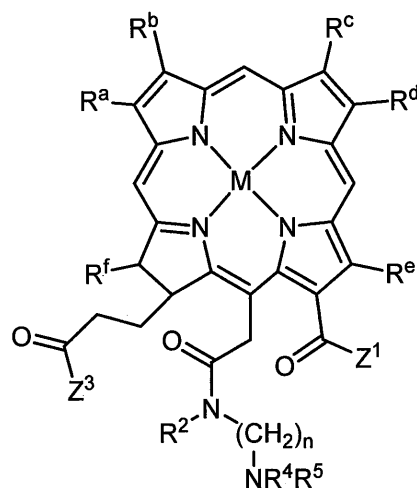
20

30

40

50

【化 1 1】



式 I-B2

【0031】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z^1 は OR^1 であり；

R^5 はアルキル、置換アルキル又は $-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ であり；

R^2 、 R^4 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり；

n は1～16から選択される整数であり；

p は1～16から選択される整数であり；

Z^3 は OR^{12} 又は $Z^3=NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ であり；

R^1 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり；

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

M は2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換、アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及び N_3 で置換されている。]

【0032】

本記載のなお別の態様において、式I-B3:

【0033】

10

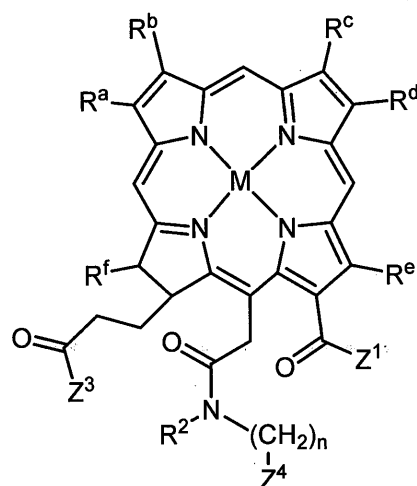
20

30

40

50

【化 1 2】



式 I-B3

【0034】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z¹はOR¹であり；

Z⁴はSi(R⁷)₃又はSR⁸であり；

Z³はOR¹²又はZ³=NR²-(CH₂)_n-Z⁴であり；

R¹、R²及びR¹²はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり；

R⁷はアルキル、O(アルキル)又はO(三置換シリル)であり；

R⁸は、H、アルキル、置換アルキル、又は-(CH₂CH₂O)_m-R¹³であり；

R¹³は、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、CO(アルキル)、CO(置換アルキル)、CO(アルケニル)、CO(置換アルケニル)、CO(アルキニル)又はCO(置換アルキニル)であり；

nは1～16から選択される整数であり；

mは1～100から選択される整数であり；

R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及びR^fはそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

Mは2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及びN₃で置換されている。]

【0035】

本記載のなお別の態様において、式I-B4a:

【0036】

10

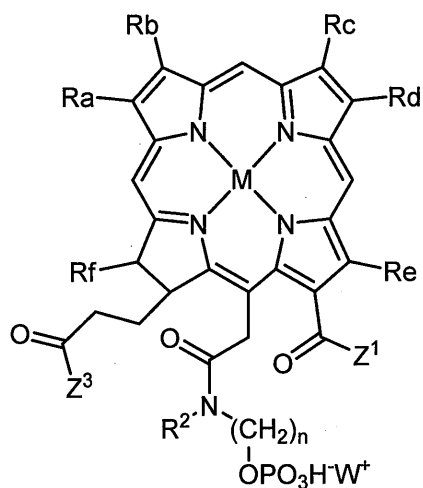
20

30

40

50

【化 1 3】



式 I-B4a

【0037】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z^1 は OR^1 であり；

Z^3 は OR^{12} 又は $Z^3=NR_2-(CH_2)_n-O(PO_3H)\cdot W^+$ であり；

R^1 、 R^2 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり；

n は1～16から選択される整数であり；

W^+ は農業的に許容できるカチオンであり；

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f は、それぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

M は2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及び N_3 で置換されている。]

【0038】

本記載のなお別の態様において、式I-B4c:

【0039】

10

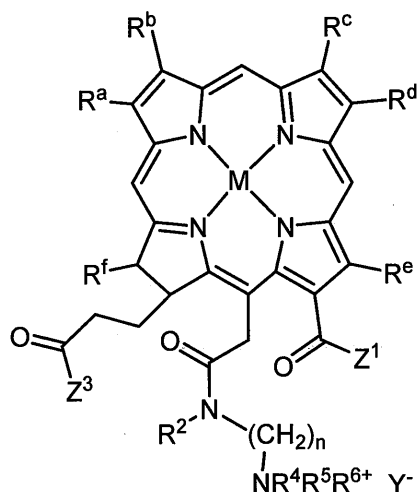
20

30

40

50

【化 1 4】



式 I-B4c

【 0 0 4 0】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z^1 は OR^1 であり;

Z^3 は OR^{12} 又は $Z^3=NR_2-(CH_2)_n-NR^4R^5R^6+Y^-$ であり;

R^1 、 R^2 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり;

R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して、アルキル又は置換アルキルであり;

n は1~16から選択される整数であり;

Y^- は農業的に許容できるアニオンであり;

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

M は2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及び N_3 で置換されている。]

【 0 0 4 1】

本記載のなお別の態様において、式I-C:

【 0 0 4 2】

10

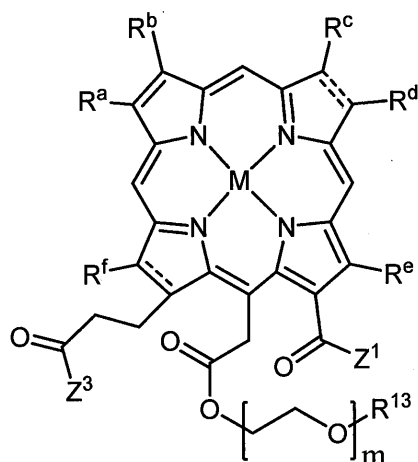
20

30

40

50

【化 1 5】



式 I-C

【0043】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z^1 は OR^{12} であり;

$Z^3=OR^{12}$ であり、 m は1~100から選択される整数であり;又は、

$Z^3=O(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ であり、 m は5~100から選択される整数であり;

R^1 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり;

R^{13} は、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、 $CO(アルキル)$ 、 $CO(置換アルキル)$ 、 $CO(アルケニル)$ 、 $CO(置換アルケニル)$ 、 $CO(アルキニル)$ 又は $CO(置換アルキニル)$ であり;

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

【0044】

【化 1 6】

=====

【0045】

は単結合又は二重結合であり;

【0046】

【化 1 7】

=====

【0047】

は単結合又は二重結合であり;

M は $2H$ 又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF

、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及びN₃で置換されている。】。

【0048】

本記載はまた、本明細書において定義される少なくとも1種の化合物、又はその農業的に許容できる塩、及び担体流体を含む組成物を提供する。

【0049】

本記載はまた、植物の健康を増進する方法を提供する。方法は、本明細書において定義される化合物、又はその農業的に許容できる塩、又は本明細書において定義される組成物を植物に適用する工程;及び、光に植物を曝露する工程を含む。植物の健康の増進には、植物の微生物病原体(例えば、真菌又は細菌性の病原体)の成長の防止又は阻害、1種又は複数の非生物学的ストレスに対する植物の抵抗力の増加、及び植物の有害生物(例えば、有害な昆虫又は対応する幼虫)の防除の少なくとも1つを含むことができる。

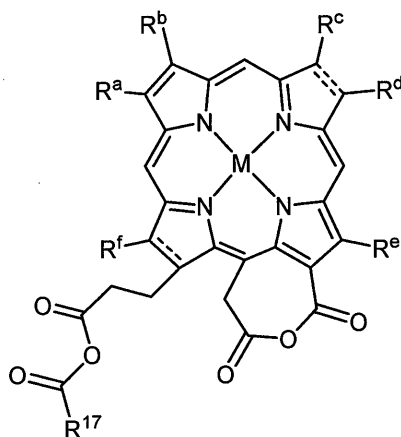
10

【0050】

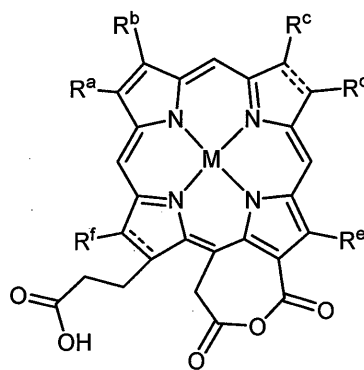
本記載はまた、式II-A及び/又は式II-B:

【0051】

【化18】



式 II-A



式 II-B

20

30

【0052】

[式中、

R¹⁷は、H、アルキル、アリール又はアルコキシであり;

R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及びR^fはそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

【0053】

【化19】

40

【0054】

は単結合又は二重結合であり;

【0055】

【化20】

50

【0056】

は単結合又は二重結合であり、

Mは2H又は金属種であり、

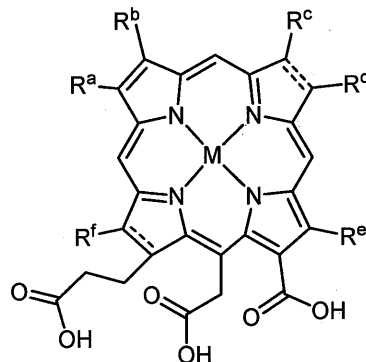
ここで、置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、アルケニル、CN及びN₃で置換されている。]

の化合物又はその塩を製造する方法であって、

式III:

【0057】

【化21】



式 III

【0058】

の化合物又はその塩を、一般式(R¹⁷CO)₂Oの無水物と反応させる工程を含む方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】 Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドを使用する、エルウィニア・アミューロワラ(*E. rwinia amylovora*)グラム陰性菌の相対的不活性化を示すグラフである。

【図2】 Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドを使用する、クサントモナス・アクソノポディス(*Xanthomonas axonopodis*)グラム陰性菌の相対的不活性化を示すグラフである。

【図3】 Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドを使用して、ロドコックス・ファスキアンス(*Rhodococcus fascians*)グラム陽性菌の相対的不活性化を示すグラフである。

【図4】 プソイドモナス・シリングエ・タバキ病原型(*Pseudomonas syringae* pv. *tabaci*)試料において光条件下のCe6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド及びCe6Na₃に対して比較の用量応答を示すグラフである。

【図5】 は、ニコティアナ・ベンタミアナ(*Nicotiana benthamiana*)宿主植物でのコレトトリクム・オルビクラレ(*Colletotrichum orbiculare*)ATC20767真菌病変形成の阻害を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0060】

グラム陰性菌及びある種類の真菌のような幾つかの微生物病原体は、浸透するのが難しい細胞の膜を有する。とりわけ、これらの微生物病原体は時にはエンドトキシンを含む不浸透性の外側の細胞膜を有し、抗生物質、染料及び洗剤等の小さな分子を遮断することができ、感度のよい内膜及び細胞壁をそれによって保護する。したがって、光増感剤化合物が細胞壁内部の良好な浸透を達成しない傾向があるので植物中のある特定の微生物病原体の成長を阻害するために光線力学療法を使用することは難問であり得る。非生物学的ストレスによって引き起こされる障害に対する植物の抵抗力を増加させることも難問であり得る。

【0061】

幾つかのシナリオにおいて、植物に存在する微生物病原体の光力学的阻害は、光増感剤化合物の適用により達成することができる。光増感剤化合物は活性酸素種(ROS)を発生させることにより光に反応する。他のシナリオにおいて、光増感剤化合物は1種又は複数の非生物学的ストレスによって引き起こされる障害に対する植物の抵抗力を増加させるために使用することができる。

【0062】

本記載の化合物の幾つかは、クロリンe6(以後「Ce6」)骨格に由来し得る光増感剤化合物である。Ce6に由来する化合物はまた「修飾Ce6」と称することができる。本記載の化合物の幾つかは、Ce6のそれと同じような骨格を有する光増感剤化合物であるが、しかし、それは必ずしもCe6に由来しない。幾つかのシナリオにおいて、これらの化合物は植物の健康を増進するために使用することができる。すなわち、化合物及び/又は適用の様式に応じて、本記載の化合物は、植物の微生物病原体を光力学的に阻害するために、1種又は複数の非生物学的ストレスによって引き起こされる障害に対する植物の抵抗力を増加させるために及び/又は殺虫剤として使用するために植物に適用することができる。

【0063】

定義

他に明示がない限り、本明細書において使用される以下の用語及び語句は、以下の意味を有するように意図される。

【0064】

商品名が本明細書において使用される場合、それは、商品名の製品及び商品名の製品の活性成分を独立して含むように意図される。

【0065】

本明細書において使用される場合、「式Iの化合物」という語句は、式Iの化合物又はその農業的に許容できる塩を意味する。分離することができる中間体に関して、「式(数字)の化合物」という語句は、その式の化合物及びその塩、並びに場合によりその農業的に許容できる塩を意味する。

【0066】

「アルキル」という用語は、本明細書において使用される場合、第一級、第二級、第三級又は環状の炭素原子を含有する炭化水素を意味する。例えば、以下に限定されないが、アルキル基は、1~20炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル)、1~8炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_8$ アルキル)、1~6炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_6$ アルキル)又は1~4炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_4$ アルキル)を有することができる。適切なアルキル基の例は、これらに限定されないが、メチル(Me、 $-CH_3$)、エチル(Et、 $-CH_2CH_3$)、1-プロピル(n-Pr、n-プロピル、 $-CH_2CH_2CH_3$)、2-プロピル(i-Pr、i-プロピル、 $-CH(CH_3)_2$)、1-ブチル(n-Bu、n-ブチル、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$)、2-メチル-1-プロピル(i-Bu、i-ブチル、 $-CH_2CH(CH_3)_2$)、2-ブチル(s-Bu、s-ブチル、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$)、2-メチル-2-プロピル(t-Bu、t-ブチル、 $-C(CH_3)_3$)、1-ペンチル(n-ペンチル、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$)、2-ペンチル($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$)、3-ペンチル($-CH(CH_2CH_3)_2$)、2-メチル-2-ブチル($-C(CH_3)_2CH_2CH_3$)、3-メチル-2-ブチル($-CH(CH_3)CH(CH_3)_2$)、3-メチル-1-ブチル($-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$)、2-メチル-1-ブチル($-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$)、1-ヘキシル($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$)、2-ヘキシル($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$)、3-ヘキシル($-CH(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)$)、2-メチル-2-ペンチル($-C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$)、3-メチル-2-ペンチル($-CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$)、4-メチル-2-ペンチル($-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$)、3-メチル-3-ペンチル($-C(CH_3)(CH_2CH_3)_2$)、2-メチル-3-ペンチル($-CH(CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$)、2,3-ジメチル-2-ブチル($-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$)、3,3-ジメチル-2-ブチル($-CH(CH_3)C(CH_3)_3$)及びオクチル($-(CH_2)_7CH_3$)を含む。

【0067】

「アルケニル」という用語は、本明細書において使用される場合、不飽和、すなわち炭素-炭素 sp^2 二重結合の少なくとも1個の部位を有する第一級、第二級、第三級又は環状の炭素原子を含有する炭化水素を意味する。例えば、以下に限定されないが、アルケニル基

は、2～20炭素原子(すなわち、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル)、2～8炭素原子(すなわち、 $C_2 \sim C_8$ アルケニル)、2～6炭素原子(すなわち、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル)又は2～4炭素原子(すなわち、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル)を有することができる。適切なアルケニル基の例は、以下に限定されないが、エチレン又はビニル($-CH=CH_2$)、アリル($-CH_2CH=CH_2$)、シクロペンテニル($-C_5H_7$)及び5-ヘキセニル($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$)を含む。

【0068】

「アルキニル」という用語は、本明細書において使用される場合、不飽和、すなわち、炭素-炭素、 sp 三重結合の少なくとも1個の部位を有する、第一級、第二級、第三級又は環状の炭素原子を含有する炭化水素を意味する。例えば、以下に限定されないが、アルキニル基は、2～20炭素原子(すなわち、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル)、2～8炭素原子(すなわち、 $C_2 \sim C_8$ アルキニル)、2～6炭素原子(すなわち、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル)又は2～4炭素原子(すなわち、 $C_2 \sim C_4$ アルキニル)を有することができる。適切なアルキニル基の例は、以下に限定されないが、アセチレン($-C \equiv CH$)及びプロパルギル($-CH_2C \equiv CH$)を含む。

【0069】

「アルコキシ」という用語は、本明細書において使用される場合、上に定義される「アルキル」基が酸素原子を介して親分子に結合している「O(アルキル)」という用語と交換可能である。例えば、以下に限定されないが、O(アルキル)基のアルキル部分は、1～20炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル)、1～8炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_8$ アルキル)、1～6炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_6$ アルキル)又は1～4炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_4$ アルキル)を有することができる。適切なアルコキシ又はO(アルキル)基の例は、以下に限定されないが、メトキシ($-OCH_3$ 又は $-OMe$)、エトキシ($-OCH_2CH_3$ 又は $-OEt$)及び t -ブトキシ($-O-C(CH_3)_3$ 又は $-OtBu$)を含む。同様に、「O(アルケニル)」、「O(アルキニル)」及び対応する置換基は、当業者によって理解されよう。

【0070】

「アシル」という用語は、本明細書において使用される場合、「アルキル」、「アルケニル」及び「アルキニル」基が、上に定義された通りであり、 $C=O$ 基を介して親分子のO、N、Sに結合している「 $C=O$ (アルキル)」、「 $C=O$ (アルケニル)」、「 $C=O$ (アルキニル)」及びそれらの対応する置換基等の幾つかの官能基部分を包含することを意味する。例えば、以下に限定されないが、 $C=O$ (アルキル)基のアルキル部分は、1～20炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル)、1～8炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_8$ アルキル)、1～6炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_6$ アルキル)又は1～4炭素原子(すなわち、 $C_1 \sim C_4$ アルキル)を有することができる。適切なアシル基の例は、以下に限定されないが、ホルミル(すなわち、カルボキシアルデヒド基)、アセチル、トリフルオロアセチル、プロピオニル及びブタノイルを含む。当業者は、対応する定義が「 $C=O$ (アルケニル)」及び「 $C=O$ (アルキニル)」部分に当てはまると理解するであろう。本記載において、「 $C=O$ (アルキル)」、「 $C=O$ (アルケニル)」、「 $C=O$ (アルキニル)」はまた、それぞれ「CO(アルキル)」、「CO(アルケニル)及び「CO(アルキニル)」と書くことができる。

【0071】

「アルキレン」という用語は、本明細書において使用される場合、親アルカンの同じ炭素原子又は2個の異なる炭素原子から2個の水素原子を除去することによって由来する2個の単価基の中心を有する、飽和、分岐又は直鎖又は環式炭化水素基を意味する。例えば、以下に限定されないが、アルキレン基は1～20炭素原子、1～10炭素原子、1～6炭素原子又は1～4炭素原子を有することができる。典型的なアルキレン基は、以下に限定されないが、メチレン($-CH_2-$)、1,1-エチル($-CH(CH_3)-$)、1,2-エチル($-CH_2CH_2-$)、1,1-プロピル($-CH(CH_2CH_3)-$)、1,2-プロピル($-CH_2CH(CH_3)-$)、1,3-プロピル($-CH_2CH_2CH_2-$)及び1,4-ブチル($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$)を含む。

【0072】

「アルケニレン」という用語は、本明細書において使用される場合、親アルケンの同じ炭素原子又は2個の異なる炭素原子から2個の水素原子を除去することによって由来する2個の単価基の中心を有する、不飽和、分岐又は直鎖又は環式炭化水素基を意味する。例え

10

20

30

40

50

ば、以下に限定されないが、アルケニレン基は、1～20炭素原子、1～10炭素原子、1～6炭素原子又は1～4炭素原子を有することができる。典型的なアルケニレン基は、以下に限定されないが、1,2-エチレン(-CH=CH-)を含む。

【0073】

「アルキニレン」という用語は、本明細書において使用される場合、親アルキンの同じ炭素原子又は2個の異なる炭素原子から2個の水素原子を除去することによって由来する2個の単価基の中心を有する、不飽和、分岐又は直鎖又は環式炭化水素基を意味する。例えば、以下に限定されないが、アルキニレン基は2～20炭素原子、2～10炭素原子、2～6炭素原子又は2～4炭素原子を有することができる。典型的なアルキニレン基は、以下に限定されないが、アセチレン(-C≡C-)、プロパルギル(-CH₂C≡C-)及び4-ペンチニル(-CH₂CH₂CH₂C≡C-)を含む。

10

【0074】

「アリール」という用語は、本明細書において使用される場合、親芳香族環系の単一の炭素原子から1個の水素原子を除去することによって由来する芳香族炭化水素基を意味する。例えば、以下に限定されないが、アリール基は、6～20炭素原子、6～14炭素原子又は6～10炭素原子を有することができる。典型的なアリール基は、以下に限定されないが、ベンゼン(例えば、フェニル)、置換ベンゼン、ナフタレン、アントラセン及びビフェニルに由来する基を含む。

【0075】

「アリールアルキル」という用語は、本明細書において使用される場合、炭素原子、典型的には末端又はsp³の炭素原子に結合している水素原子の1つがアリール基と置き換えられた非環式アルキル基を意味する。典型的なアリールアルキル基は、以下に限定されないが、ベンジル、2-フェニルエタン-1-イル、ナフチルメチル、2-ナフチルエタン-1-イル、ナフトベンジル、2-ナフトフェニルエタン-1-イル等を含む。例えば、以下に限定されないが、アリールアルキル基は、7～20炭素原子を含むことができ、例えば、アルキル部分は1～6炭素原子であり、アリール部分は6～14炭素原子である。

20

【0076】

「アリールアルケニル」という用語は、本明細書において使用される場合、炭素原子、典型的には末端又はsp³の炭素原子、またsp²炭素原子に結合している水素原子の1つがアリール基と置き換えられた非環式アルケニル基を意味する。アリールアルケニルのアリール部分は例えば、本明細書において記載のアリール基のいかなるものも含むことができ、アリールアルケニルのアルケニル部分は、例えば本明細書において記載のアルケニル基のいかなるものも含むことができる。アリールアルケニル基は8～20炭素原子を含むことができ、例えば、アルケニル部分は2～6炭素原子であり、アリール部分は6～14炭素原子である。

30

【0077】

「アリールアルキニル」という用語は、本明細書において使用される場合、炭素原子、典型的には末端又はsp³の炭素原子、またsp炭素原子に結合している水素原子の1つがアリール基と置き換えられた非環式アルキニル基を意味する。アリールアルキニルのアリール部分は例えば、本明細書に開示のアリール基のいかなるものも含むことができ、アリールアルキニルのアルキニル部分は、例えば本明細書に開示のアルキニル基のいかなるものも含むことができる。例えば、以下に限定されないが、アリールアルキニル基は8～20炭素原子を含むことができ、例えば、アルキニル部分は2～6炭素原子でありアリール部分は6～14炭素原子である。

40

【0078】

「複素環」という用語は、本明細書において使用される場合、環を形成する少なくとも1個の原子がヘテロ原子である、共有結合で閉じた環を含む基を意味する。例えば、以下に限定されないが、複素環式環は、3、4、5、6、7、8、9又は9以上の原子によって形成することができる。いかなる数のそれらの原子がヘテロ原子であってもよい(すなわち、複素環式環は、1、2、3、4、5、6、7、8、9又は9以上のヘテロ原子を含むことができる

50

。)。2以上のヘテロ原子を含む複素環式環において、それら2以上のヘテロ原子は、互いに同一でも異なってもよい。複素環は置換されていてよい。複素環への結合は、ヘテロ原子であっても、又は炭素原子を介してであってもよい。本記載において、「複素環」という用語がまた「ヘテロアリール」基を包含することもまた理解されるに違いない。

【0079】

「保護基」という用語は、本明細書において使用される場合、官能基の性質又は全体としての化合物の性質を隠すか変える化合物の部分の意味する。保護基の化学的な下部構造は非常に様々であり得る。保護基の1つの機能は、親の反応性物質の合成における中間体として役立つことである。化学的な保護基及び保護/脱保護についての戦略は当技術分野でよく知られている。参照:"Protective Groups in Organic Chemistry", Theodora W. Greene (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991)。

10

【0080】

「置換」という用語は、アルキル、アルキレン、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、アルケニレン、アリール、アルキニレン等に関して、本明細書において使用される場合、例えば「置換アルキル」、「置換アルキレン」、「置換アルコキシ」-又は「置換O(アルキル)」、「置換アルケニル」、「置換アルキニル」、「置換アルケニレン」、「置換アリール」及び「置換アルキニレン」は、特に断らなければ、1個又は複数の水素原子がそれぞれ独立して非水素置換基と置き換えられたアルキル、アルキレン、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、アルケニレン、アリール及びアルキニレンをそれぞれ意味する。

【0081】

典型的な非水素置換基は、以下に限定されないが、 $-X$ 、 $-R^B$ 、 $-O^-$ 、 $=O$ 、 $-OR^B$ 、 $-SR^B$ 、 $-S^-$ 、 $-NR^B_2$ 、 $Si(R^C)_3$ 、 $-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-NR^B_2$ 、 $-NR^B-(Alk)-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-OR^B$ 、 $-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-NR^B-(Alk)-Si(R^C)_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-SR^B$ 、 $-O-(Alk)-NR^B_2$ 、 $-O-(Alk)-N^+R^B_3$ 、 $-O-(Alk)-OR^B$ 、 $-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-O-(Alk)-Si(R^C)_3$ 、 $-O-(Alk)-SR^B$ 、 $=NR^B$ 、 $-CX_3$ 、 $-CN$ 、 $-OCN$ 、 $-SON$ 、 $-N=C=O$ 、 $-NCS$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $=N_2$ 、 $-N_3$ 、 $-NHC(=O)R^B$ 、 $-OC(=O)R^B$ 、 $-NHC(=O)NR^B_2$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2OH$ 、 $-S(=O)_2R^B$ 、 $-OS(=O)_2OR^B$ 、 $-S(=O)_2NR^B_2$ 、 $-S(=O)R^B$ 、 $-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(O^-)_2$ 、 $-P(=O)(OH)_2$ 、 $-P(O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-C(=O)R^B$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(S)R^B$ 、 $-C(O)OR^B$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(S)OR^B$ 、 $-C(O)SR^B$ 、 $-C(S)SR^B$ 、 $-C(O)NR^B_2$ 、 $-C(S)NR^B_2$ 又は $-C(=NR^B)NR^B_2$ [式中、 X はそれぞれ独立してハロゲン: F 、 Cl 、 Br 、又は I であり; R^B はそれぞれ独立して H 、アルキル、アリール、アリールアルキル、複素環、ポリ(エチレンオキシ)、PEG若しくはポリ(メチレンオキシ)等のアルキルオキシ基又は保護基であり; R^C はそれぞれ独立してアルキル、 O (アルキル)又は O (三置換シリル)であり; Alk は、それぞれ独立してアルキレン、置換アルキレン、アルケニレン、置換アルケニレン、アルキニレン又は置換アルキニレンである。]を含む。特に断らなければ、「置換」という用語が、2以上の置換できる部分を有する、アリールアルキル等の基と組み合わせて使用される場合、置換基はアリール部分、アルキル部分又は両方に結合することができる。

20

【0082】

用語「三置換シリル」が、独立してアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール及びアリールアルキルから選択される3個の官能基で置換されたシリル基を指すこともまた理解されるに違いない。三置換シリル基の非限定的な例は、トリメチルシリル及びジメチルフェニルシリルを含む。

40

【0083】

「PEG」又は「ポリ(エチレングリコール)」という用語は、本明細書において使用される場合、任意の水溶性のポリ(エチレンオキシド)を包含することを意図する。典型的には、実質上すべての、又はすべてのモノマーのサブユニットはエチレンオキシドサブユニットであるが、PEGは明瞭な末端のキャッピング部分又は官能基を含むことができる。本記載のPEG鎖は、以下の構造:末端酸素が置き換えられているかどうかによって依存して、 $-(CH_2CH_2O)_m-$ 又は $-(CH_2CH_2O)_{m-1}CH_2CH_2-$ [式中、 m は、場合により1~100、1~50、1~30

50

、5～30、5～20又は5～15から選択される整数である。]のうちの1つを含むことができる。PEGは、一般にPEGの末端酸素又は他の末端原子に結合した非反応性の炭素含有基である「末端キャッピング基」を用いて封鎖することができる。末端キャッピング基の非限定的な例は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、CO(アルキル)、CO(置換アルキル)、CO(アルケニル)、CO(置換アルケニル)、CO(アルキニル)又はCO(置換アルキニル)を含むことができる。

【0084】

本記載の化合物の置換基及び他の部分が、植物に適用することができる許容できるほどに安定な農業用組成物へ配合することができる農業的に有用な化合物を提供するために選択されるべきであることを当業者は認識する。本記載の化合物の様々な属及び亜属についての定義及び置換基は、本明細書において記載され、説明される。本明細書において記載の定義及び置換基の任意の組み合わせが、実行不可能な種又は化合物をもたらすべきでないことは、当業者によって理解されるものとする。また、「実行不可能な種又は化合物」という語句が、関連する科学原理に背く化合物の構造(例えば、4を超える共有結合と接続している炭素原子等)又は不安定すぎて農業的に許容できる組成物へ単離及び製剤化することができない化合物を意味することは理解されるに違いない。

【0085】

本記載の化合物の選択される置換基は再帰的な程度に存在することができる。この文脈において、「再帰的置換基」は、置換基がそれ自体別の事例を記述してもよいことを意味する。そのような置換基の再帰的な性質のために、理論上、多数の化合物が任意の所与の実施例において存在することができる。例えば、 R^x は R^y 置換基を含む。 R^y は R であってもよい。 R は W^3 であってもよい。 W^3 は W^4 であってもよく、 W^4 は R であってもよく、又は R^y を含む置換基を含むことができる。有機化学分野の当業者は、そのような置換基の総数が、意図する化合物の所望の性質によって合理的に限定されるものであることを理解している。そのような性質は、例として、限定されないが、分子量、溶解度又はlogP等の物理的性質、意図した目標に対する活性等の適用性、植物への適用の可能性、及び合成の容易さ等の実用的な性質を含む。典型的には、再帰的置換基はそれぞれ独立して、所与の実施例において、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1又は0回出現することがある。例えば、再帰的置換基はそれぞれ、独立して所与の実施形態において、3回以下出現することがある。再帰的置換基は、本記載の化合物の意図する態様である。有機化学分野の当業者は、そのような置換基の多用性を理解している。

【0086】

「農業的に許容できる塩」という用語は、本明細書において使用される場合、殺虫活性(すなわち、1種又は複数の生物的ストレスに対して活性である)を示す塩、又は、1種又は複数の非生物的ストレスに対する植物の抵抗力を改善することができる塩を指す。用語は、また、植物、水又は土壌中で、殺虫活性を示すか、又は、1種又は複数の非生物的ストレスに対する植物の抵抗力を改善することができる化合物又は塩に変換する又は変換することができる塩を指す。「農業的に許容できる塩」は、農業的に許容できるカチオン又は農業的に許容できるアニオンであってもよい。農業的に許容できるカチオンの非限定的な例は、アルカリ又はアルカリ土類金属に由来するカチオン並びにアンモニア及びアミンに由来するカチオンに由来するカチオンを含むことができる。例えば、農業的に許容できるカチオンは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、アルキルアンモニウム及びアンモニウムカチオンを含むことができる。農業的に許容できるアニオンの非限定的な例は、ハロゲン化物、リン酸、アルキル硫酸及びカルボン酸のアニオンを含むことができる。例えば、農業的に許容できるアニオンは、塩化物、臭化物、メチル硫酸、エチル硫酸、酢酸、乳酸、ジメチルリン酸又はポリアルコキシ化リン酸のアニオンを含むことができる。

【0087】

「場合により置換された」という用語は、本記載の化合物の特定の部分に関して本明細

書において使用される場合、置換基がすべて水素であるか、又はその部分の水素の1つ若しくは複数を、「置換された」という用語の定義の下で列挙されたもの等の置換基、又はそうでなければ別に示される置換基と置き換えることができる部分を意味する。

【0088】

本明細書において記載の式及び組成物及びそれらのその農業的に許容できる塩の範囲内の化合物のすべてのエナンチオマー、ジアステレオマー及びラセミ混合物、互変異性体、多形体及び擬似多形体が、本記載によって包含されることは理解されよう。そのようなエナンチオマー及びジアステレオマーのすべての混合物はまた、本記載の範囲内である。

【0089】

本記載の化合物及びその農業的に許容できる塩は、異なる多形体又は擬似多形体として存在してもよい。本明細書において使用される場合、結晶多形性は、結晶性の化合物が異なる結晶構造中で存在する能力を意味する。結晶多形性は、結晶充填の違い(充填多形性)、又は同一分子の異なる配座異性体間の充填の違い(配座多形性)に起因することがある。本明細書において使用される場合、結晶擬似多形性は、異なる結晶構造中に存在する化合物の水和又は溶媒和の能力を意味する。本記載の化合物の擬似多形体は、結晶充填(充填擬似多形性)の違いにより、又は同一分子の異なる配座異性体間の充填の違い(配座の擬似多形性)により存在することがある。本記載の化合物の記載及び描写は、化合物及びそれらの農業的に許容できる塩の多形体及び擬似多形体をすべて含むように意図される。

10

【0090】

本記載の化合物及びその農業的に許容できる塩は、また非晶質固体として存在してもよい。本明細書において使用される場合、非晶質固体は、固体中に原子の位置の長距離秩序がない固体である。本記載の化合物の記載及び描写は、化合物及びそれらの農業的に許容できる塩の非晶質の形態をすべて含むように意図される。

20

【0091】

量に関して使用される「約」という修飾語は、明示された値を含み、文脈によって規定される意味を有する。例えば、「約」という修飾語は、量の測定と関連した誤差の程度を含むことができる。

【0092】

農業の使用のために(すなわち植物への適用については)、本記載の化合物の塩は農業的に許容できる塩である。しかしながら、農業的に許容できない塩はまた、例えば農業的に許容できる化合物の調製又は精製において使用することができる。したがって、すべての塩は、農業的に許容できる塩であろうとなかろうと、本記載の範囲内として理解されるものとする。

30

【0093】

本明細書において記載の化合物は、イオン化されなくても、イオン化しても、更に加えて双性イオン形態であっても、水和物中等の様々な量の水(例えば、化学量論の水)と組み合わせてもよいことが理解されよう。

【0094】

本明細書において記載の化合物が2個以上の同一の指定の基、例えば「R¹」又は「R²」で置換されている場合は常に、基が同一でも異なってもよいこと、すなわち、各基は独立して選択されることは理解されよう。例えば「R⁷がそれぞれ独立してアルキル又はアリールであるSi(OR⁷)₃」という表現において、各R⁷はアルキル基及びアリール基から独立して選択することができることが理解される。したがって、Si(OR⁷)₃は、3個のR⁷がすべて同じである対称的な基及び少なくとも1個のR⁷基が他の2個のR⁷基と異なるか、又は各R⁷基が異なる非対称の基の両方を含む。また、これは本明細書において定義されるすべてのR^q又はZ^q基に当てはまる(例えばqは1~17、a~f又はA~Cから選択される)ことが理解される。「Z¹」基は、それが「Z¹=Z²」と明示的に示した場合に限り、別の「Z²」基と必ず同じであることが理解されよう。

40

【0095】

本明細書において記載の化合物はまた、ある事例には互変異性体として存在することが

50

できる。唯一の非局在化された共鳴構造が典型的には描写されるが、そのようなすべての形態は本記載の範囲内に企図される。例えば、様々な互変異性体が、本明細書において記載のテトラピロール環系について存在することができ、それらのすべての可能な互変異性体は本記載の範囲内である。

【0096】

「生長培地」という用語は、本明細書において使用される場合、植物を生長させて栽培するのに適している任意の土壌(任意の組成の)又は土壌なしの(例えば水栽培の)培地を指す。生長培地は、更に植物を生長させて栽培するのに適している任意の自然発生の及び/又は合成の物質を含むことができる。「生長培地の任意の表面」又は「生長培地の表面」という語句は、本明細書において使用される場合、自然の及び/又はシミュレートされた光及び/又は天候に直接に晒される表面を指す。

10

【0097】

「適用する」という用語は、本明細書において使用される場合、本記載の少なくとも1種の化合物(例えば本記載の少なくとも1種の化合物を含む、組み合わせ、組成物、溶液、乳剤)と、当業界で公知の任意の手段(例えば、注入、根元浴、土壌灌注、点滴灌漑等)によって生長培地の表面を接触させること、又は、生長培地の表面の下にある領域を本記載の少なくとも1種の化合物(例えば土壌注射によって)若しくはその任意の組み合わせと接触させること、又は植物を本記載の少なくとも1種の化合物と直接に接触させること(例えば、噴霧)を指す。

【0098】

20

「作物植物」という用語は、本明細書において使用される場合、食料及び/又はエネルギーの源として育てられ、世話され、1年以下のサイクルで収穫される非木本植物を指す。作物植物の非限定的な例は、サトウキビ、コムギ、イネ、コーン(トウモロコシ)、ジャガイモ、サトウダイコン、オオムギ、サツマイモ、キャッサバ、ダイズ、トマト、及び豆果(豆及びエンドウ)を含む。

【0099】

「木本植物」という用語は、本明細書において使用される場合、単一の莖又は幹を有し、地面からある距離で外側枝を有する木質の多年性植物(例えば、樹木)を指す。木本植物は落葉樹、常緑樹(例えば毬果植物)又は灌木であってもよい。木本植物の非限定的な例は、カエデの木、柑橘類の木、リンゴの木、西洋ナシの木、オークの木、トネリコの木、松の木、及びエゾマツの木を含む。

30

【0100】

「芝草」という用語は、本明細書において使用される場合、地表植被をもたらす栽培芝、例えば一貫した高さを維持するように周期的に切ったり刈ったりする芝生又は芝地を指す。芝はイネ科(ポアケアエ(Poaceae))に属し、イネ科は6種類の亜科に細分され、その内の3種類として、一般的な芝草である寒地型芝草のウシノケグサ(フェストゥコイデアエ(Festucoideae))亜科;暖地型芝草のキビ(パニコイデアエ(Panicoideae))亜科及びスズメガヤ(エラグロストイデアエ(Eragrostoidae))亜科が挙げられる。通常、均一な土壌被覆を形成し、芝刈りや人の往来に耐えるという基準を満たす限られた数の品種が芝草として広く使用されている。一般に、芝草は、生長点を切断せずに芝刈りを容易にする平坦な冠を有している。本文脈において、「芝草」という用語は、同一種の異なる栽培品種の組み合わせである混合種、又は異なる種及び/若しくは栽培品種の組み合わせである混合種を含む1種又は複数の芝種が栽培されて、比較的均一な土壌被覆が形成されている領域を含む。

40

【0101】

芝草の非限定的な例は以下を含む:ブルグラス(例えば、ケンタッキーブルグラス)、ベントグラス(例えば、ハイコヌカグサ)、コヌカグサ、ウシノケグサ(例えば、オオウシノケグサ)、ライグラス(例えば、一年生ライグラス)、ウィートグラス(例えば、カモジグサ)、ピーチグラス、チャヒキ(例えば、アリゾナチャヒキ)、ガマ(例えば、ハマガマ(sand cattail))、アルカリ草(プッキネツリア・ディスタンス(Puccinellia distans))、クシガヤ(crested dog's-tail)(キュノスルス・クリスタトゥス(Cynosurus cristatus))、ギョウギ

50

シバ(キュノドン属種(*Cynodon* spp.)), 例えばキュノドン・ダクチュロン(*Cynodon dactylon*)), ハイブリッドギョウギシバ(例えば、ティフドワーフギョウギシバ(*tifdwarf bermudagrass*)), ノシバ(例えば、ゾイシア・ジャポニカ(*Zoysia japonica*)), セントオーガスチングラス(例えば、ビターブルー・セントオーガスチングラス)、ムカデシバ(エレモクロア・オビウロイデス(*Eremochloa ophiuroides*)), カーペットグラス(アクソノプス・フィッシフォリウス(*Axonopus fissifolius*)), バヒアグラス(パスパルム・ノタトゥム(*Paspalum notatum*)), キクユグラス(*Kikuyugrass*)(ペンニセトゥム・クラデスティヌム(*Pennisetum clandestinum*)), バッファローグラス(ブクロエ・ダクチュロイドス(*Buchloe dactyloids*)), サワスズメノヒエ(パスパルム・ワギナトゥム(*Paspalum vaginatum*)), ブルーグラマ(ボウテロウア・グラキリス(*Bouteloua gracilis*)), ブラックグラマ(ボウテロウア・エリオポダ(*Bouteloua eriopoda*)), サイドオーツグラマ(*Sideoats Grama*), (ボウテロウア・クルティペンデュラ(*Bouteloua curtipendula*)), ネズミノオ属種(例えば、アルカリネズミノオ), サンドドロップシード(*Sand Dropseed*)(スポロボルス・クリュプタンドルス(*Sporobolus cryptandrus*)), プレーリー・ドロップシード(*Prairie Dropseed*)(スポロボルス・ヘテロレピス(*Sporobolus heterolepis*)), ホルデウム属種(例えば、カリフォルニアオオムギ), オオムギ, マキバオオムギ(*Meadow Barley*), アロペクルス属種(例えば、クリーピング・フォックステイル(*Creeping Foxtail*)及びオオスズメノテッポウ), スティパ属種(例えば、ハリタイト(*Needle & Thread*)), エリュモス(*Elymus*)属種(例えば、ブルーエゾムギ), ヒゲクリノイガ(ケンクルス・キリアリス(*Cenchrus ciliaris*)), コバンソウ(ブリザ・マクシマ(*Briza maxima*)), アブラススキ(*Big Bluestem*)(アンドロポゴン・ゲラルディイ(*Andropogon gerardii*)), ヒメアブラススキ(*Little Bluestem*)(スキザキュルイム・スコパリウム(*Schizachyrium scoparium*)), サンドアブラススキ(*Sand Bluestem*)(アンドロポゴン・ハリイ(*Andropogon hallii*)), ミネハリイ(ムレンベルギア・リゲンス(*Muhlenbergia rigens*)), 東部ガマグラス(トリプサクム・ダクチュロイデス(*Tripsacum dactyloides*)), ガレットタ(*Galletta*)(ヒラリア・ヤメシイ(*Hilaria jamesii*)), ヒロハノコメススキ(デスカンプシア・カエスピタ(*Deschampsia caespitosa*)), マコモシバ(*Indian Rice Grass*)(オリュゾプシス・ヒュメノイデス(*Oryzopsis hymenoides*)), インディアングラス(ソルガストルム・ヌタンス(*Sorghastrum nutans*)), サンドラブグラス(*Sand Lovegrass*)(エラグロスティス・トリコデス(*Eragrostis trichodes*)); シナダレスズメガヤ(エラグロスティス・クルブラ(*Eragrostis curvula*)), カリフォルニアコメガヤ(*California Melic*)(メリカ・カリフォルニカ(*Melica californica*)), プレーリージューングラス(*Prairie Junegrass*)(コエレリア・ピュラミダタ(*Koeleria pyramidata*)), プレーリーサンドリード(*Prairie Sandreed*)(カラモウィルファ・ロンギフォリア(*Calamovilfa longifolia*)), コヌカグサ(アグロスティス・アルバ(*Agrostis alba*)), クサヨシ(パラリス・アルンディナケア(*Phalaris arundinacea*)), スラウグラス(*Sloughgrass*)(スパルティナ・ペクティナタ(*Spartina pectinata*)), グリーンスプラングルトップ(*Green Sprangletop*)(レプトクロア・デュビア(*Leptochloa dubia*)), ボトルブッシュスクイレルテイル(*Bottlebush Squirreltail*)(シタニオン・ヒュストリクス(*Sitanion hystrix*)), パニクムスイッチグラス(ビルガツム), 及びパープルスリーアウン(*Purple Threeawn*)(アリスティダ・プルプレア(*Aristida purpurea*))

10

20

30

40

【0102】

「植物の健康を増進する」という語句は、本明細書において使用される場合、植物の有害生物によって引き起こされる病害、症状又は損傷を防除すること、及び植物の非生物学的ストレス抵抗性又は耐性を増加させることの少なくとも1つを含む。言い換えれば、「植物の健康を増進する」という語句は、「1種又は複数の生物因子による植物の感染を防除する」、「1種又は複数の昆虫による植物の外寄生を防除する」及び「1種又は複数の非生物学的ストレスに対する植物の抵抗性を増加させる」ことの少なくとも1つを含む。

【0103】

「生物因子による植物の感染を防除する」という語句は、本明細書において使用される

50

場合、植物への微生物病原体の会合若しくは昆虫の外寄生によって引き起こされる感染及び/又は他の存在する望ましくない症状若しくは副作用を減らす、改善する、又は安定させることを意味する。微生物病原体は、真菌、細菌(グラム陽性菌又はグラム陰性菌)、ウイルス、ウィロイド、ウイルス様有機体、フィトプラズマ等を含むことができる。

【0104】

「非生物的ストレス」という用語は、本明細書において使用される場合、作物及び他の植物の生長、発育、収量及び/又は収穫品質に負の影響を与える、適正水準より下の環境条件を指す。非生物的ストレスの非限定的な例は、例えば、光酸化条件、渇水(水分欠乏)、過剰の散水(冠水及び水没)、極端な温度(冷温、凍結、及び暑気)、極端な水準の光(高・低)、放射線(UV-B及びUV-A)、過剰の Na^+ (ナトリウム度)による塩分、化学的因子(例えば、pH)、鉍物(金属及びメタロイド)毒性、必須栄養素の不足又は過剰、ガス状汚染物質(オゾン、二酸化硫黄)、風、機械的因子及び他のストレス要因を含む。

10

【0105】

本明細書において使用される場合、「ストレス抵抗力を増加させる」(等)という用語は、植物がストレス条件において残存又は成育する能力の増加を指す。高められた抵抗力又は耐性は、特定のストレス要因、例えば、渇水、過剰水、栄養不足、塩分、低温、日陰若しくは暑気、又は多数のストレス要因について特異的であってもよい。幾つかのシナリオにおいて、1種又は複数の非生物的ストレスに対して増加した抵抗力は、同一のストレスを受けた未処置の植物と比較して植物の品質の劣化の減少によって例示することができる。他のシナリオにおいて、同一のストレスを受けた未処置の植物と比較して、1種又は複数の非生物的ストレスに対して増加した抵抗力は、維持又は改善された植物品質によって例示することができる。

20

【0106】

光増感剤化合物

上に論じたように、光増感剤化合物は、植物に存在する生物因子(すなわち、微生物病原体及び/又は昆虫)の光力学的阻害を可能にするために使用することができる。光増感剤化合物は活性酸素種(ROS)を発生させることにより光に反応する。

【0107】

発生されるROSのタイプに応じて、光増感剤は、2つのクラス、すなわちI型光増感剤、II型光増感剤に分類することができる。一方で、I型光増感剤は、酸素の存在下で好適な波長で励起されると、基質からの電子引抜き又は移動によって短寿命の遊離基を形成する。他方、II型光増感剤は、「一重項酸素」として知られ、本明細書において「反応性一重項酸素種」とも称せられる高い活性酸素状態を形成する。一重項酸素は、一般に、比較的長寿命であり、大きい作用半径を有することができる。

30

【0108】

光増感剤化合物がメタル化されても(metallated)メタル化されていなくてもよいことは理解されるものとする。メタル化される場合、金属と錯体を形成する様々な窒素含有大環状化合物の場合と同様に、金属は、光曝露に応じてI型又はII型の光増感剤のいずれかを発生させるように選択することができる。例えば、クロリン型化合物が銅を用いてメタル化されている場合、発生するROSは典型的にはI型光増感剤である。同じクロリン型化合物がマグネシウムを用いてメタル化されている場合、発生するROSは典型的にはII型光増感剤である。I型及びII型光増感剤の両方が、植物に存在する生物因子の光力学的阻害を可能にするか又は非生物的ストレスから植物を保護するために使用することができる。

40

【0109】

「一重項酸素光増感剤」という用語が、本明細書において使用される場合、光によって励起されると反応性一重項酸素種を生成する化合物を指すことは理解されるものとする。言い換えれば、「一重項酸素光増感剤」という用語は、上記に定義するII型プロセスがI型プロセスと比較して支配的である光増感剤を指す。

【0110】

クロリンe6(Ce6)は、「フィトクロリン(phytochlorin)」とも称され、以下に表される

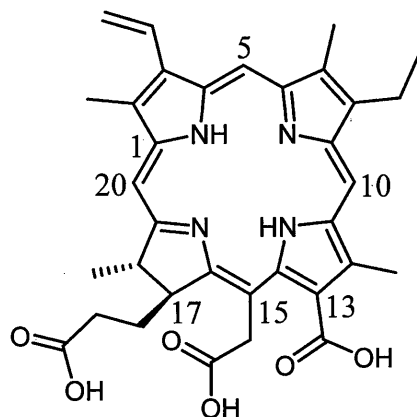
50

。Ce6は20炭素原子の大環状環を有するテトラピロールであり、各ピロールは、1個の炭素橋によって大環状環の2個の他のピロールに連結している。「テトラピロール」によって、それが4つのピロール様の環を意味することは理解されよう。本明細書において使用される場合、「ピロール様」環は、4個の炭素原子及び1個の窒素原子を有する5原子環である。以下のCe6の描写において、大環状環の炭素は1から20まで番号付けされる。Ce6の化学構造において、3個のカルボン酸を有する基が、C13(COOH)、C15(CH₂COOH)及びC17(CH₂CH₂COOH)の位置に与えられる。

【0111】

【化22】

10



20

クロリン e6 (Ce6)

【0112】

本記載の化合物は、以下に表される一般式Iである上記のCe6骨格に基づく若しくは同様の光増感剤化合物、又はその農業的に許容できる塩を含む。以下に続く内容において、「光増感剤化合物」という用語は、式Iの1種又は複数の化合物を指す。言い換えれば、「光増感剤化合物」という用語は、式Iの1種の化合物又は式Iの2種以上の化合物の組み合わせ若しくは混合物を指すことができる。

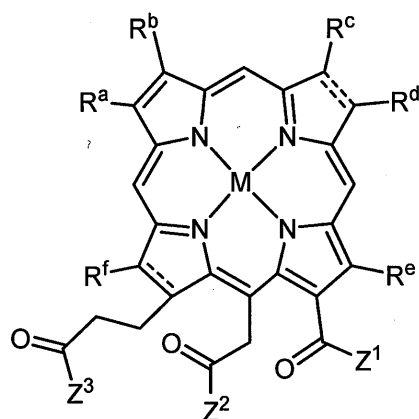
30

【0113】

40

50

【化 2 3】



式 1

【0 1 1 4】

一態様において、式Iの化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z^1 、 Z^2 及び Z^3 はそれぞれ独立して OR^1 又は NR^2R^3 であり；

R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立してH、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり、ここで、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 がそれぞれ OR^1 である場合、少なくとも1個の R^1 はHではなく、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 がそれぞれ NR^2R^3 である場合、少なくとも1個の R^3 はHではなく；

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

【0 1 1 5】

【化 2 4】

=====

【0 1 1 6】

は単結合又は二重結合であり；

【0 1 1 7】

【化 2 5】

=====

【0 1 1 8】

は単結合又は二重結合であり；

Mは2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基は、独立して1個又は複数の-X、 $-R^B$ 、 $-O^-$ 、 $=O$ 、 $-OR^B$ 、 $-SR^B$ 、 $-S^-$ 、 $-NR^B_2$ 、 $Si(R^C)_3$ 、 $-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-NR^B_2$ 、 $-NR^B-(Alk)-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-OR^B$ 、 $-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-NR^B-(Alk)-Si(R^C)_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-SR^B$ 、 $-O-(Alk)-NR^B_2$ 、 $-O-(Alk)-N^+R^B_3$ 、 $-O-(Alk)-OR^B$ 、 $-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-O-(Alk)-OP(=O)($

$\text{OR}^{\text{B}})_2$ 、 $-\text{O}-(\text{Alk})-\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $-\text{O}-(\text{Alk})-\text{SR}^{\text{B}}$ 、 $=\text{NR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{CX}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{NO}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $=\text{N}_2$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{R}^{\text{B}}$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^{\text{B}}$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{NR}^{\text{B}}_2$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{OH}$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^{\text{B}}$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2\text{OR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{NR}^{\text{B}}_2$ 、 $-\text{S}(=\text{O})\text{R}^{\text{B}}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{\text{B}})(\text{O}^-)$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{\text{B}})_2$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^{\text{B}})_2$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)_2$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{\text{B}})(\text{O}^-)$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^{\text{B}}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{R}^{\text{B}}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{OR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{SR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{\text{B}}_2$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^{\text{B}}_2$ 又は $-\text{C}(=\text{NR}^{\text{B}})\text{NR}^{\text{B}}_2$ で置換され;

Xはそれぞれ独立してハロゲン:F、Cl、Br又はIであり;

R^{B} はそれぞれ独立してH、アルキル、アリール、アリールアルキル、複素環、ポリ(エチレンオキシ)、PEG若しくはポリ(メチレンオキシ)等のアルキルオキシ基、封鎖ポリ(エチレンオキシ)、封鎖PEG若しくは封鎖ポリメチレンオキシ、又は保護基であり;

封鎖ポリ(エチレンオキシ)、封鎖PEG及び封鎖ポリ(メチレンオキシ)基は、それぞれ独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、CO(アルキル)、CO(アルケニル)又はCO(アルキニル)で封鎖され;

R^{C} はそれぞれ独立して、アルキル、アリール、アリールアルキル、O(アルキル)、O(アリール)、O(アリールアルキル)又はO(三置換シリル)であり;

三置換シリルはそれぞれ独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール及びアリールアルキルから選択される3個の官能基で置換され;

Alkはそれぞれ独立してアルキレン、アルケニレン又はアルキニレンである。]。

【0119】

幾つかの実施例において、 Z^1 は OR^1 であり、 Z^2 及び Z^3 の一方は NR^2R^3 であり、 Z^2 及び Z^3 の他方は OR^1 である。他の実施例において、 Z^1 は OR^1 であり、 Z^2 は NR^2R^3 であり、 $\text{Z}^3=\text{Z}^2$ である。幾つかの実施例において、 R^1 はHであり、及び/又は R^2 はHであり、及び/又は R^3 はアルキル若しくは置換アルキルである。

【0120】

幾つかの実施例において、

Z^1 は OR^1 であり;

Z^2 及び Z^3 の一方は NR^2R^3 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-\text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-\text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{SR}^8$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-\text{W}^+$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{Y}^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-\text{W}^+$ 又は $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ であり;

Z^2 及び Z^3 の他方は OR^{12} であり;

又は

Z^2 は、 NR^2R^3 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-\text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-\text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{SR}^8$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-\text{W}^+$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{Y}^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-\text{W}^+$ 又は $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ であり;

$\text{Z}^3=\text{Z}^2$ であり;

R^1 、 R^2 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

R^3 はアルキル置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル又は $-(\text{CH}_2)_q-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}^{13}$ であり;

10

20

30

40

50

R^5 はアルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル又は $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ であり；
 R^7 はアルキル、O(アルキル)又はO(三置換シリル)であり；
 R^{13} は、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、CO(アルキル)、CO(置換アルキル)、CO(アルケニル)、CO(置換アルケニル)、CO(アルキニル)又はCO(置換アルキニル)であり；
 W^+ は農業的に許容できるカチオンであり；
 Y^- は農業的に許容できるアニオンであり；
 n は1～16から選択される整数であり；
 p は1～16から選択される整数であり；
 q は0～16から選択される整数であり；
 m は1～100から選択される整数であり；
 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；
【0121】
【化26】

=====

【0122】
は単結合又は二重結合であり；
【0123】
【化27】

=====

【0124】
は単結合又は二重結合であり；
 M は2H又は金属種であり、
ここで、置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基はそれぞれ独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、CN及び N_3 で置換されている。]
【0125】
幾つかの実施例において
【0126】
【化28】

=====

【0127】
は単結合であり；
【0128】
【化29】

=====

【0129】

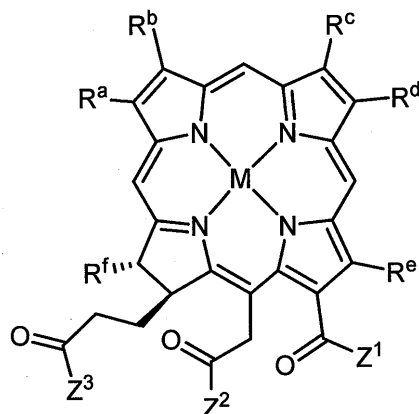
は二重結合である。

【0130】

幾つかの実施例において、式Iの化合物は式I-A1*:

【0131】

【化30】



式 I-A1*

【0132】

の化合物又はその農業的に許容できる塩である。

【0133】

幾つかの実施例において、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、アルキル、又はアルケニルである。非限定的な例において、 R^a 、 R^c 、 R^e 及び R^f はメチルであり; R^b はビニルであり; R^d はエチルである。

【0134】

幾つかの実施例において、Mは2Hである。他の実施例において、Mは、Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)及びIn(III)からなる群から選択される金属種である。

【0135】

別の態様において、式Iの化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される[式中、 Z^1 は OR^1 であり;

Z^2 及び Z^3 の一方は NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H_3)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、 OR^3 、 $O(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $O(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $O(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $O(CH_2)_n-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 又は $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ であり;

Z^2 及び Z^3 の他方は OR^{12} であり;

又は

Z^2 は、 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、 OR^3 、 $O(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $O(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $O(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $O(CH_2)_n-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 O

$(\text{CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-O(PO}_3\text{H)}^-\text{W}^+$ 又は $\text{O(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-Si(R}^7)_3$ であり;
 $\text{Z}^3=\text{Z}^2$ であり;

R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル又は $\text{-(CH}_2)_q\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-R}^{13}$ であり;

R^3 及び R^5 はそれぞれ独立して、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル又は $\text{-(CH}_2)_q\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-R}^{13}$ であり;

R^7 はアルキル、O(アルキル)又はO(三置換シリル)であり;

R^{13} は、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、CO(アルキル)又はCO(置換アルキル)、アルケニル、置換アルケニル、CO(アルケニル)又はCO(置換アルケニル)、アルキニル、置換アルキニル、CO(アルキニル)又はCO(置換アルキニル)であり;

W^+ は農業的に許容できるカチオンであり;

Y^- は農業的に許容できるアニオンであり;

n は1~16から選択される整数であり;

p は1~16から選択される整数であり;

q は0~16から選択される整数であり;

m は1~100から選択される整数であり;

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

【0136】

【化31】

【0137】

は単結合又は二重結合であり;

【0138】

【化32】

=====

【0139】

は単結合又は二重結合であり;

M は 2H 又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基はそれぞれ独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及び N_3 で置換されている。]

【0140】

幾つかの実施例において

【0141】

【化33】

【0142】

は単結合であり;

【0143】

10

20

30

40

50

【化 3 4】

=====

【 0 1 4 4 】

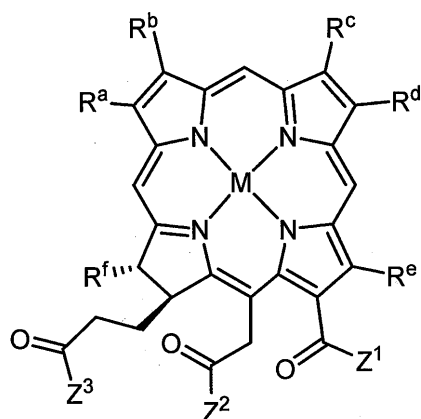
は二重結合である。

【 0 1 4 5 】

幾つかの実施例において、式Iの化合物は式I-A1*：

【 0 1 4 6 】

【化 3 5】



式 I-A1*

【 0 1 4 7 】

の化合物又はその農業的に許容できる塩である。

【 0 1 4 8 】

幾つかの実施例において、R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及びR^fはそれぞれ独立して、アルキル、又はアルケニルである。例えば、以下に限定されないが、R^a、R^c、R^e及びR^fはメチルであってもよく；R^bはビニルであってもよく；R^dはエチルであってもよい。

【 0 1 4 9 】

幾つかの実施例において、Mは2Hである。幾つかの実施例において、Mは、Mg、Zn、Pd、Sn、Al、Pt、Si、Ge、Ga、In、Cu、Co、Fe及びMnからなる群から選択される金属種である。金属種が酸化の程度なしで挙げられる場合、金属種の適切な酸化状態がすべて、当業者によって理解されるのと同じように考えられることは理解されるものとする。他の実施例において、Mは、Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)及びIn(III)からなる群から選択される金属種である。なお他の実施例において、Mは、Cu(II)、Co(II)、Fe(II)及びMn(II)からなる群から選択される金属種である。

【 0 1 5 0 】

幾つかの実施例において、R¹、R²、R⁴、R⁶、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルである。幾つかの実施例において、R³及びR⁵はそれぞれ独立して、アルキル又は置換アルキルである。幾つかの実施例において、R¹³は、H、アルキル、置換アルキル、CO(アルキル)又はCO(置換アルキル)である。

【 0 1 5 1 】

幾つかの実施例において、化合物は、下記の少なくとも1つが当てはまるように選択される：R¹はHであり、R²はHであり、R³はアルキルであり、R⁴はH又はアルキルであり、R⁵はアルキルであり、R⁶はアルキルであり、R⁷はO(三置換シリル)であり、R⁸は-(CH₂)_q-

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-R}^{13}$ であり、 R^9 はアルキルであり、 R^{10} はアルキルであり、 R^{11} はアルキルであり、 R^{12} はHであり、 R^{13} は、H、アルキル、アルケニル、 $\text{CO}(\text{アルキル})$ 又は $\text{CO}(\text{アルケニル})$ である。

【0152】

幾つかの実施例において、 W^+ は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びアンモニウムカチオンからなる群から選択される。幾つかの実施例において、 Y^- は、クロリド、ブロミド、リン酸イオン、ジメチルリン酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、酢酸イオン及び乳酸イオンからなる群から選択される。

【0153】

幾つかの実施例において、 n は、1~16、又は1~12、又は1~8、又は1~6、又は1~4、又は2~4から選択される整数である。同様に、幾つかの実施例において、 p は、1~16、又は1~12、又は1~8、又は1~6、又は1~4、又は2~4から選択される整数である。PEG部分に関して、 m は、1~100、又は1~80、又は1~60、又は1~50、又は1~30、又は1~20、又は1~10、又は5~30、又は5~20、又は5~10から選択することができる整数である。同様に、幾つかの実施例において、 q は、0~16、又は0~12、又は0~8、又は0~6、又は0~4から選択される整数である。幾つかの実施例において、 $q=1$ である。なお他の実施例において、 $q=0$ である。

【0154】

幾つかの実施例において、 Z^2 は、 NR^2R^3 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-O(PO}_3\text{H)}\cdot\text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-Si(R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-SR}^8$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-O(PO}_3\text{H)}\cdot\text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-Si(R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-SR}^8$ 、 OR^3 、 $\text{O(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{O(CH}_2)_n\text{-N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{O(CH}_2)_n\text{-O(PO}_3\text{H)}\cdot\text{W}^+$ 、 $\text{O(CH}_2)_n\text{-Si(R}^7)_3$ 、 $\text{O(CH}_2)_n\text{-SR}^8$ 、 $\text{O(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $\text{O(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{Y}^-$ 、 $\text{O(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-O(PO}_3\text{H)}\cdot\text{W}^+$ 又は $\text{O(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-Si(R}^7)_3$ であり; Z^3 は OR^{12} 又は $\text{Z}^3=\text{Z}^2$ である。

【0155】

幾つかの実施例において、 Z^2 は、 NR^2R^3 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-O(PO}_3\text{H)}\cdot\text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-Si(R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-SR}^8$ 、 $\text{NR}^2\text{-(CH}_2)_n\text{-NR}^4\text{-(CH}_2)_p\text{-NR}^9\text{R}^{10}$ であり; Z^3 は OR^{12} 又は $\text{Z}^3=\text{Z}^2$ である。

【0156】

幾つかの実施例において、 Z^3 は OR^{12} である。例えば、 Z^3 はOHであってもよい。他の実施例において、 $\text{Z}^3=\text{Z}^2$ である。

【0157】

別の態様において、式I-B1:

【0158】

10

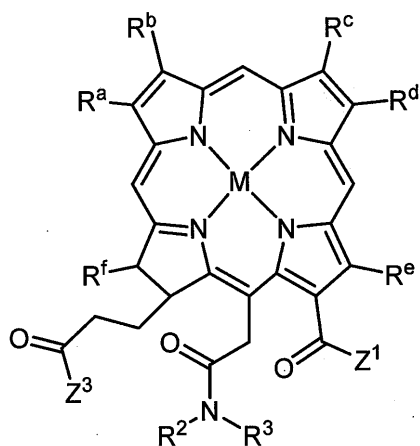
20

30

40

50

【化 3 6】



式 I-B1

【0159】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z^1 は OR^{12} であり;

R^2 は、H、アルキル又は置換アルキルであり;

R^3 はアルキル又は置換アルキルであり;

Z^3 は OR^{12} 又は $Z^3=NR^2R^3$ であり;

R^1 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり;

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

Mは2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、CN及び N_3 で置換されている。]

【0160】

幾つかの実施例において、式I-B1の化合物は式I-B1*:

【0161】

10

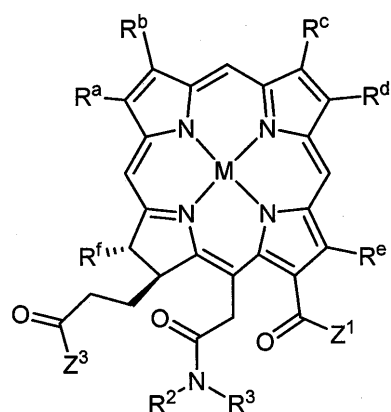
20

30

40

50

【化 3 7】



式 I-B1*

【0162】

の化合物又はその農業的に許容できる塩である。

【0163】

幾つかの実施例において、 R^1 はHであり、 R^2 はHであり、及び/又は R^3 はアルキルである。 R^3 は、例えば($C_1 \sim C_{12}$)アルキル、($C_1 \sim C_8$)アルキル、又は($C_1 \sim C_4$)アルキルであってもよい。幾つかの実施例において、 Z^3 は OR^{12} であり、 R^{12} はHであってもよい。他の実施例において、 $Z^3 = NR^2R^3$ である。

【0164】

幾つかの実施例において、式I-B1の化合物は：

【0165】

10

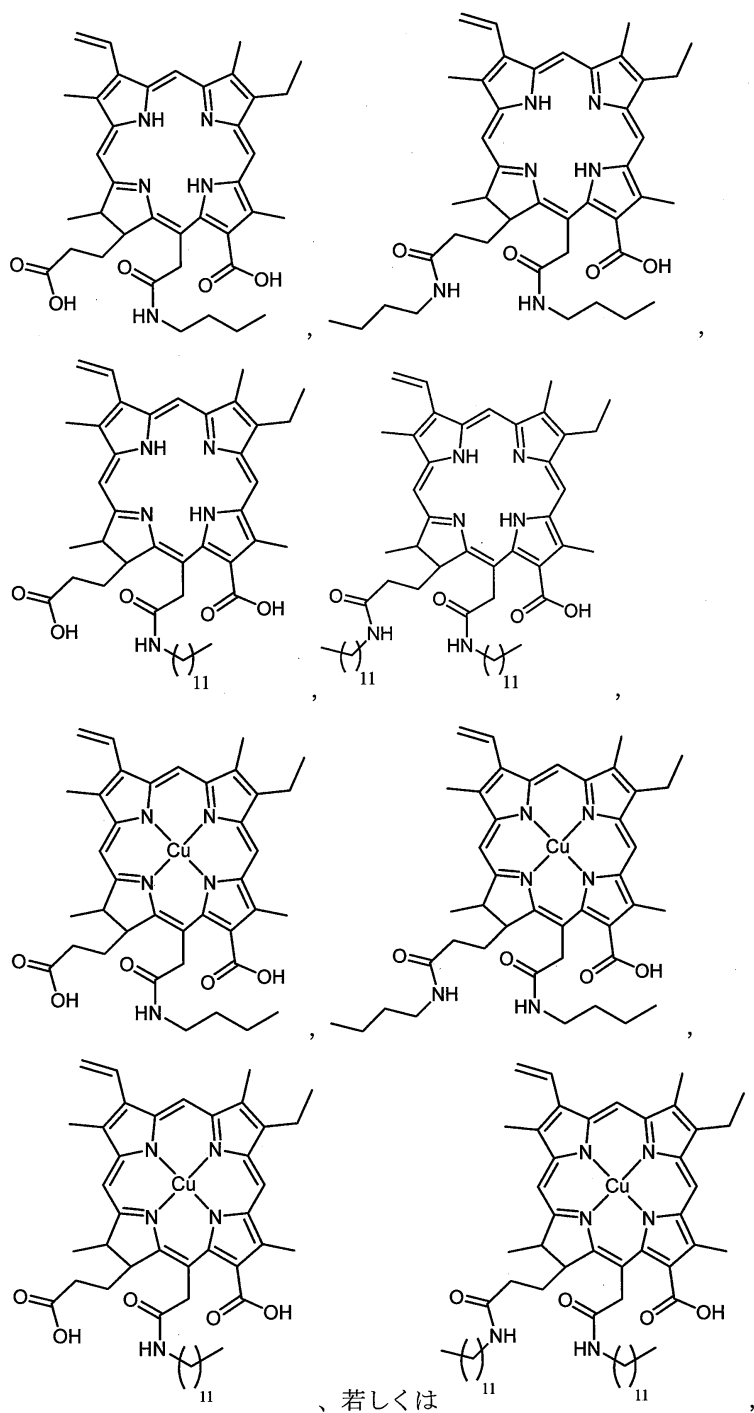
20

30

40

50

【化 3 8】



10

20

30

40

【0166】

又はその農業的に許容できる塩である。

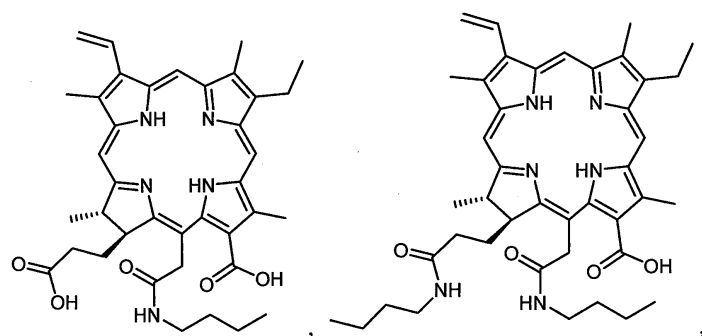
【0167】

幾つかの実施例において、式I-B1^{*}の化合物は:

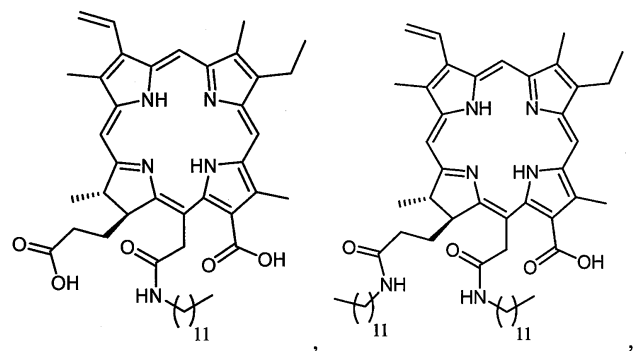
【0168】

50

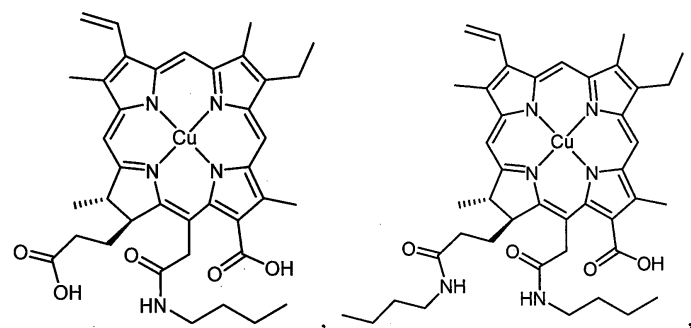
【化 3 9】



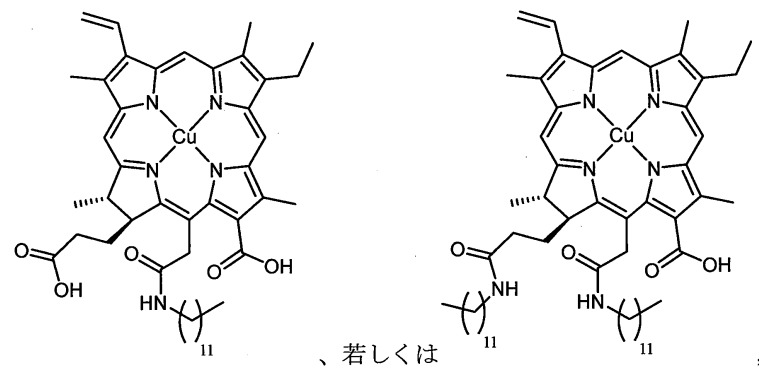
10



20



30



、若しくは

40

【 0 1 6 9】

又はその農業的に許容できる塩である。

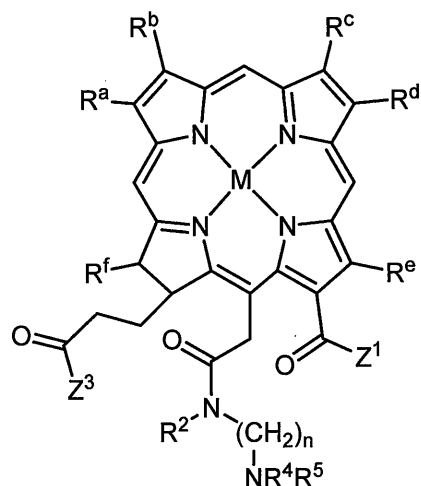
【 0 1 7 0】

別の態様において、式I-B2:

【 0 1 7 1】

50

【化 4 0】



式 I-B2

【 0 1 7 2】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z^1 は OR^1 であり；

R^5 はアルキル、置換アルキル又は $-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ であり；

R^2 、 R^4 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり；

n は1～16から選択される整数であり；

p は1～16から選択される整数であり；

Z^3 は OR^{12} 又は $Z^3=NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ であり；

R^1 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり；

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり；

M は2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及び N_3 で置換されている。]

【 0 1 7 3】

幾つかの実施例において、式I-B2の化合物は式I-B2*：

【 0 1 7 4】

10

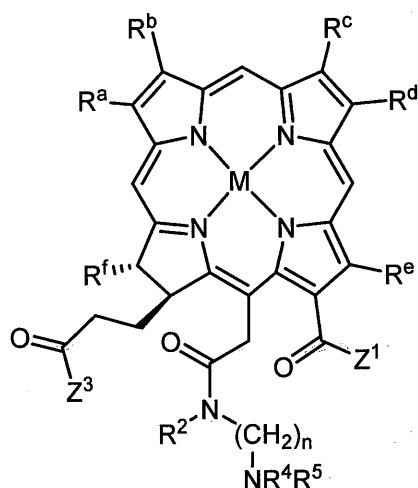
20

30

40

50

【化 4 1】



式 I-B2*

【0175】

の化合物又はその農業的に許容できる塩である。

【0176】

幾つかの実施例において、 R^1 はHであり、 R^2 はHであり、及び/又は R^4 はH又はアルキルである。幾つかの実施例において、 R^4 はHであり、 R^5 はアルキルである。幾つかの実施例において、 R^4 及び R^5 はアルキルである。 R^4 及び/又は R^5 は、例えば $(C_1 \sim C_{12})$ アルキル、 $(C_1 \sim C_8)$ アルキル又は $(C_1 \sim C_4)$ アルキルであってもよい。幾つかの実施例において、 R^5 は $-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ である。幾つかの実施例において、 R^9 及び R^{10} はアルキルであり、又は R^9 はHであり、 R^{10} はアルキルである。 R^9 及び/又は R^{10} は、例えば $(C_1 \sim C_{12})$ アルキル、 $(C_1 \sim C_8)$ アルキル又は $(C_1 \sim C_4)$ アルキルであってもよい。幾つかの実施例において、 n は1~16、又は1~12、又は1~8、又は1~6、又は1~4、又は2~4から選択される整数である。

【0177】

幾つかの実施例において、式I-B2の化合物は、

【0178】

10

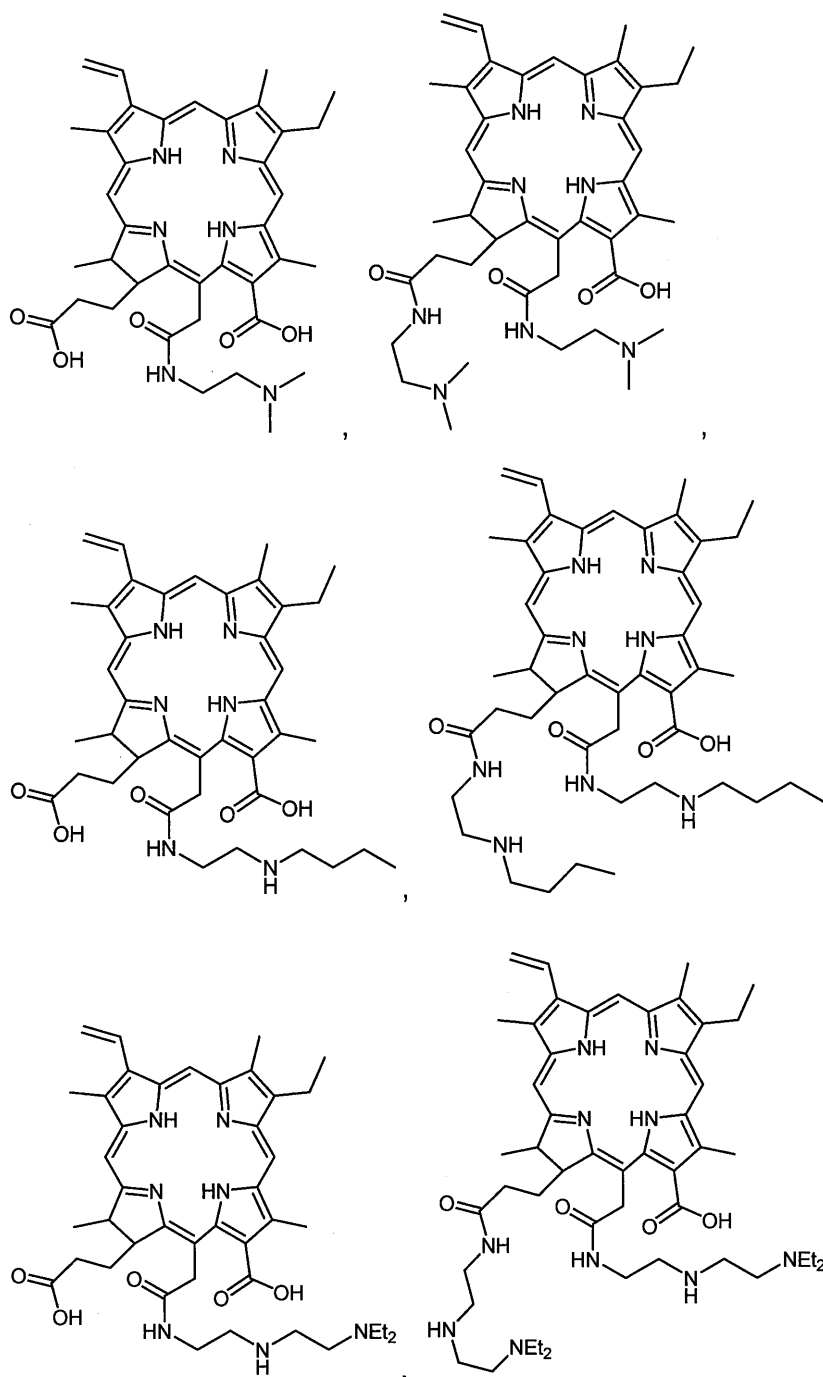
20

30

40

50

【化 4 2】



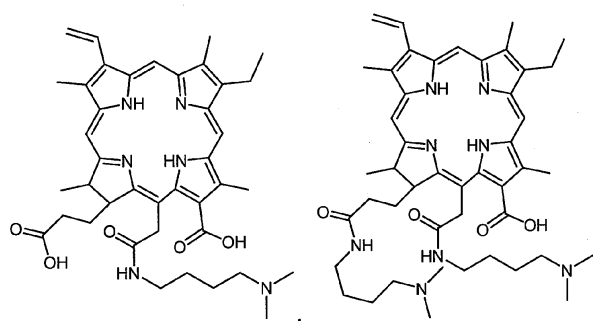
10

20

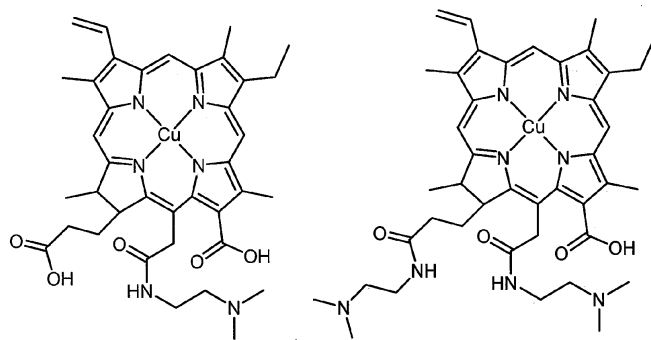
30

40

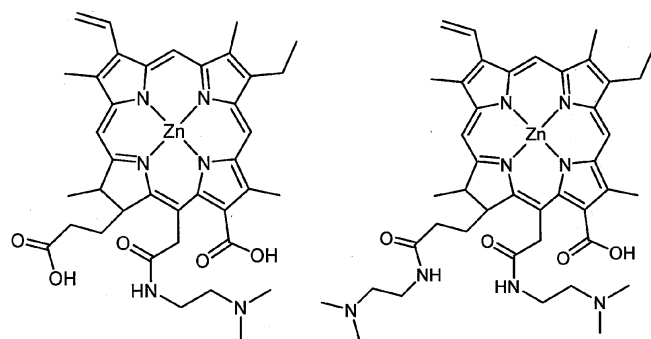
50



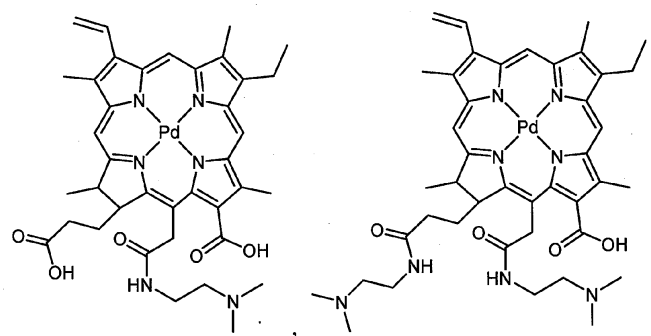
10



20

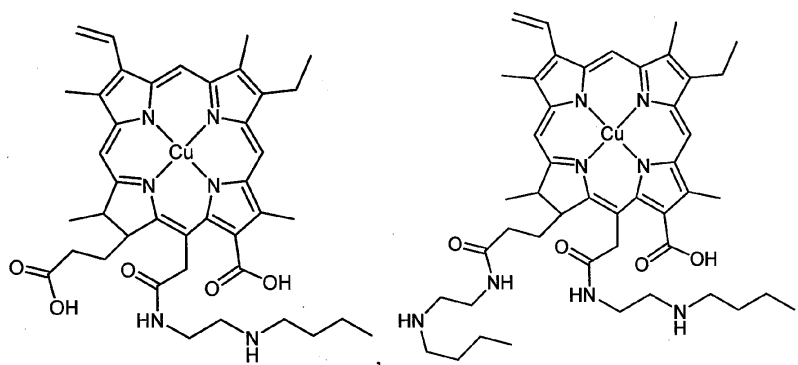


30

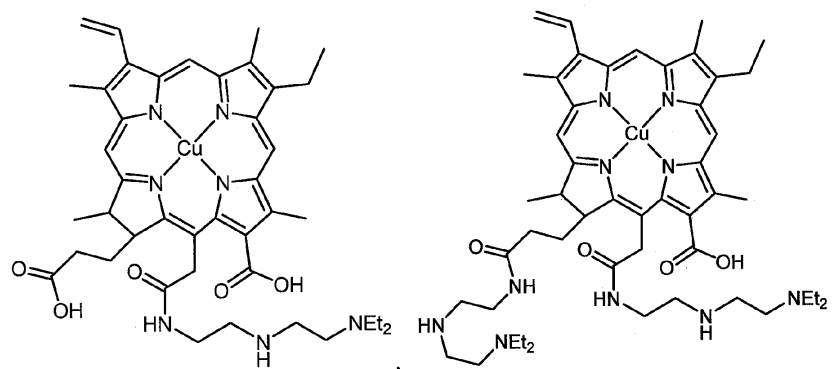


40

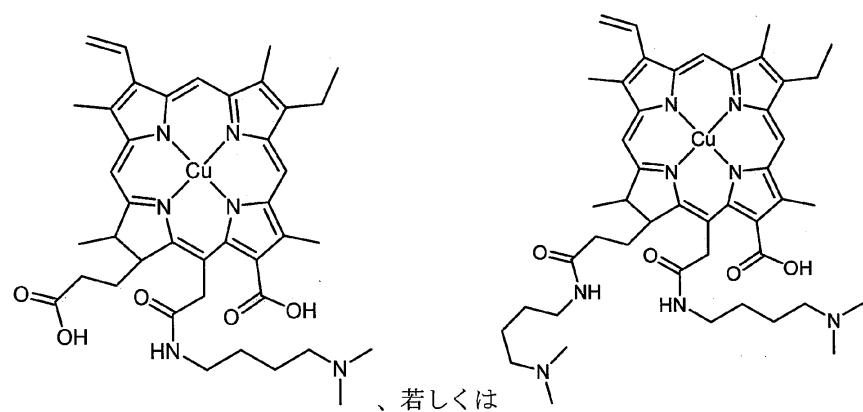
50



10



20



30

【0179】

又はその農業的に許容できる塩である。

【0180】

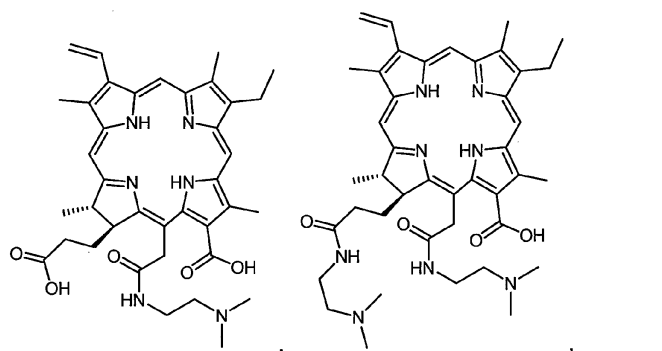
幾つかの実施例において、式I-B2*の化合物は、

【0181】

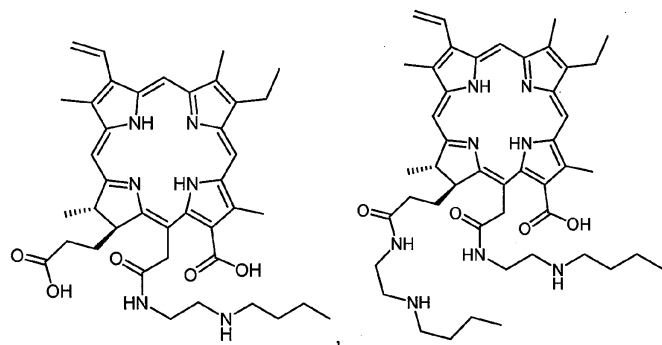
40

50

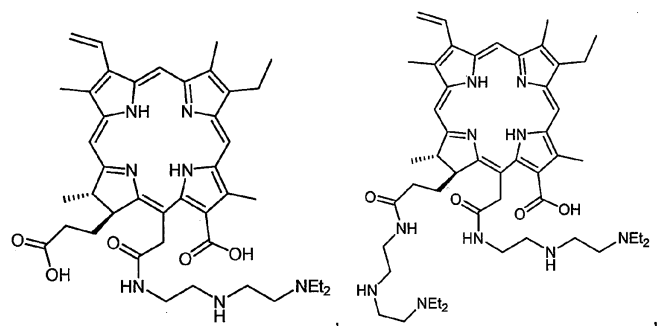
【化 4 3】



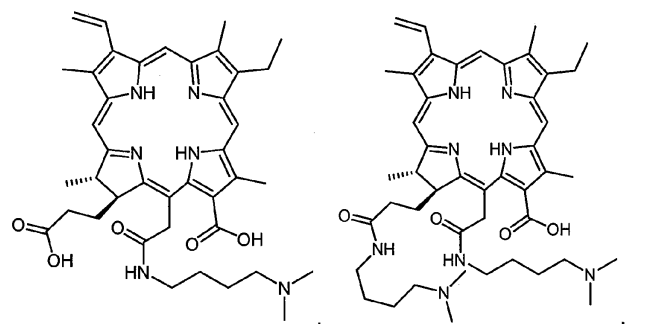
10



20

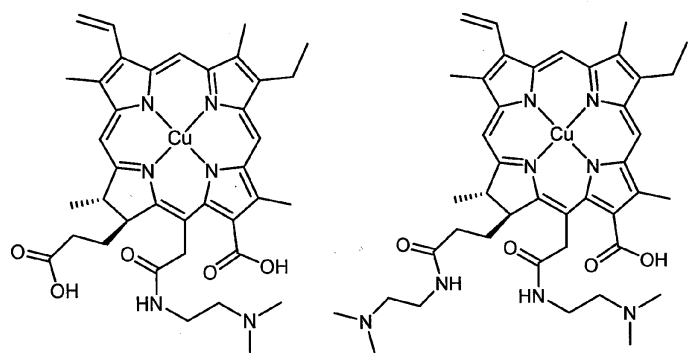


30

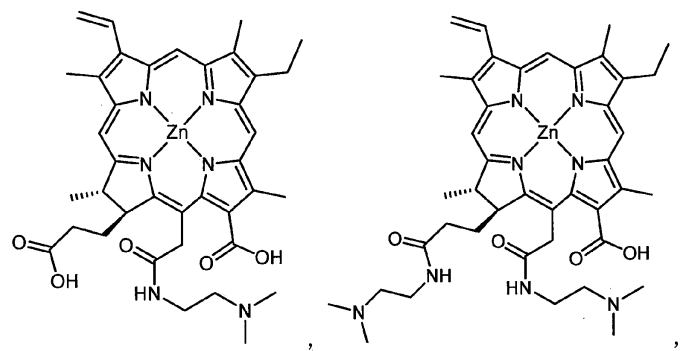


40

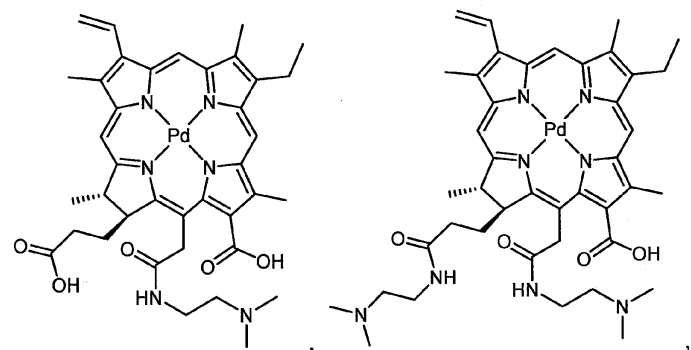
50



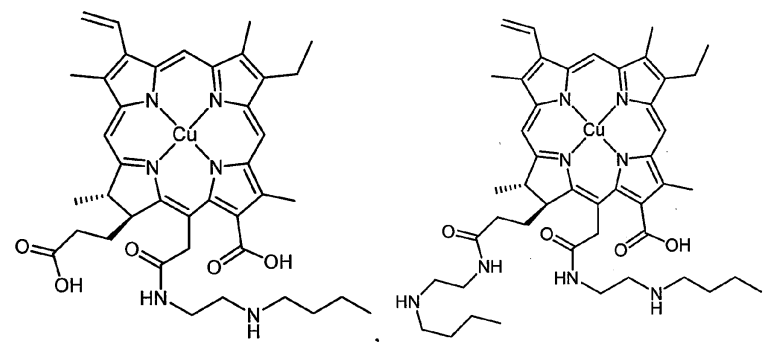
10



20

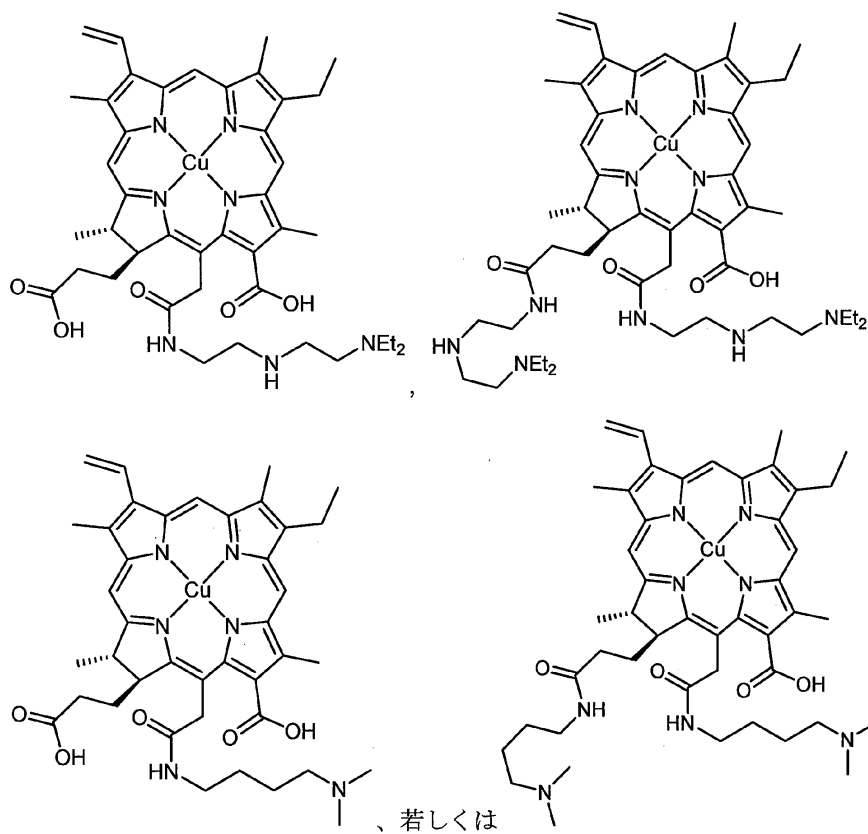


30



40

50



【0182】

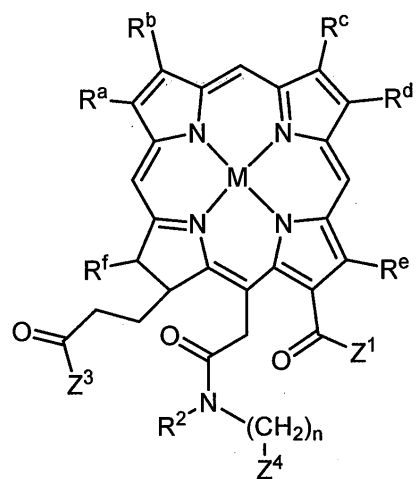
又はその農業的に許容できる塩である。

【0183】

別の態様において、式I-B3:

【0184】

【化44】



式 I-B3

【0185】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z^1 は OR^{12} であり;

Z^4 は $Si(R^7)_3$ 又は SR^8 であり;

Z^3 は OR^{12} 、又は $Z^3=NR^2-(CH_2)_n-Z^4$ であり;

R^1 、 R^2 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり;

R^7 はアルキル、O(アルキル)又はO(三置換シリル)であり;

R^8 は、H、アルキル、置換アルキル、又は $-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ であり;

R^{13} は、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、CO(アルキル)、CO(置換アルキル)、CO(アルケニル)、CO(置換アルケニル)、CO(アルキニル)又はCO(置換アルキニル)であり;

n は1~16から選択される整数であり;

m は1~100から選択される整数であり;

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

M は2H又は金属種であり、

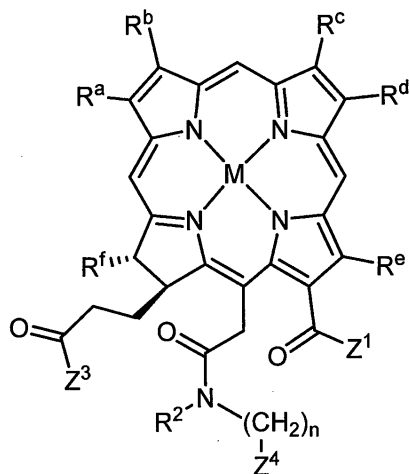
ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及び N_3 で置換されている。]

【0186】

幾つかの実施例において、式I-B3の化合物は式I-B3*:

【0187】

【化45】



式 I-B3*

【0188】

の化合物又はその農業的に許容できる塩である。

【0189】

幾つかの実施例において、 R^1 はHであり、 R^2 はHであり、及び/又は R^{12} はH又はアルキルである。幾つかの実施例において、 R^7 は、アルキル基が $(C_1\sim C_{12})$ アルキル、 $(C_1\sim C_8)$ アルキル、又は $(C_1\sim C_4)$ アルキルである、アルキル、O(アルキル)又はO(三置換シリル)である。幾つかの実施例において、 n は1~16、又は1~12、又は1~8、又は1~6、又は1~4、又は2~4から選択される整数である。幾つかの実施例において、 Z^3 は OR^{12} である

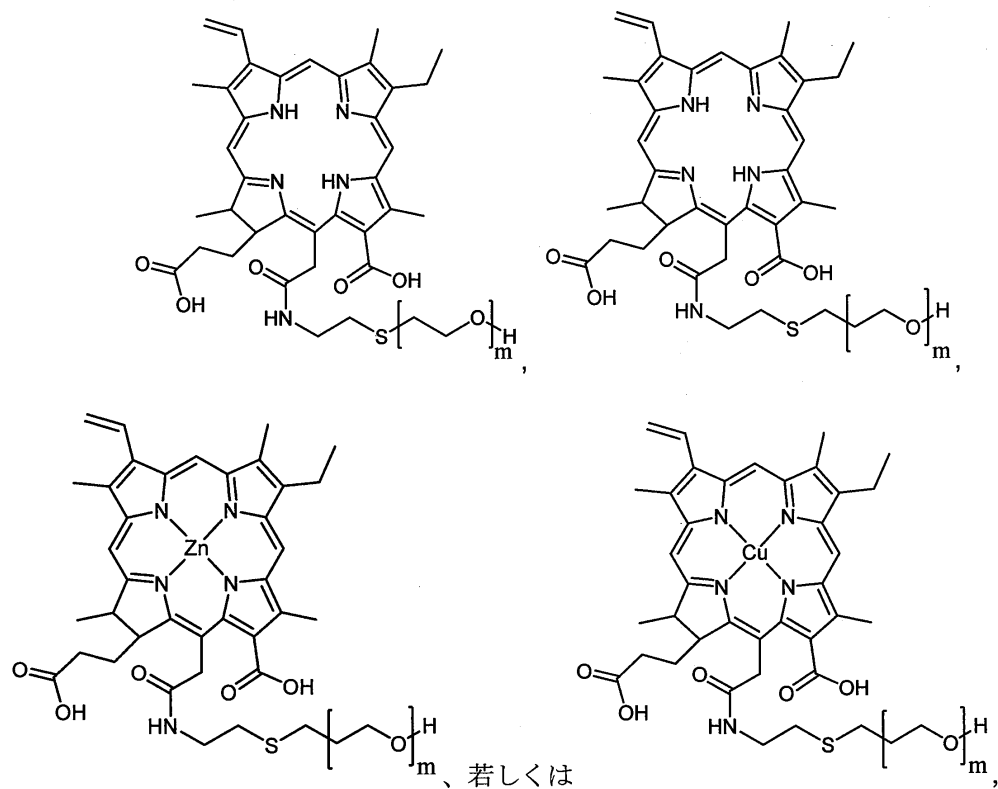
。他の実施例において、 $Z^3=NR^2\cdot(CH_2)_n\cdot Z^4$ である。

【0190】

幾つかの実施例において、式I-B3の化合物は、

【0191】

【化46】



【0192】

[式中、mは4～15から選択される整数である。]又はその農業的に許容できる塩である。

【0193】

幾つかの実施例において、式I-B3*の化合物は、

【0194】

10

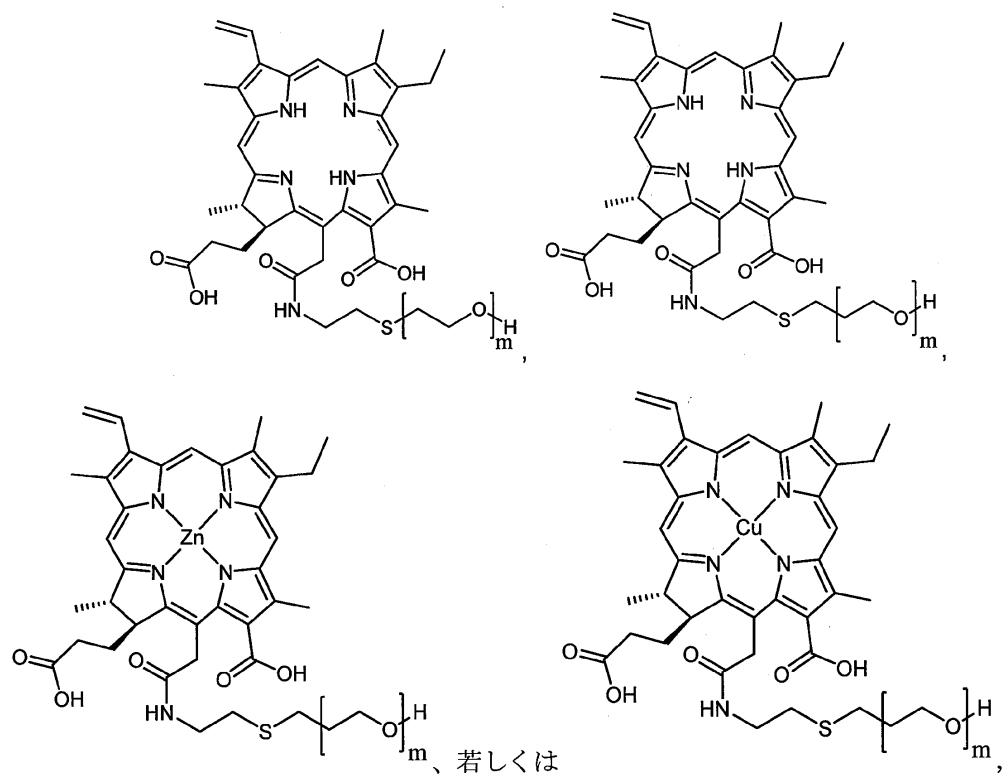
20

30

40

50

【化 4 7】



【0195】

[式中、mは4～15から選択される整数である。]又はその農業的に許容できる塩である。

【0196】

幾つかの実施例において、式I-B3の化合物は、

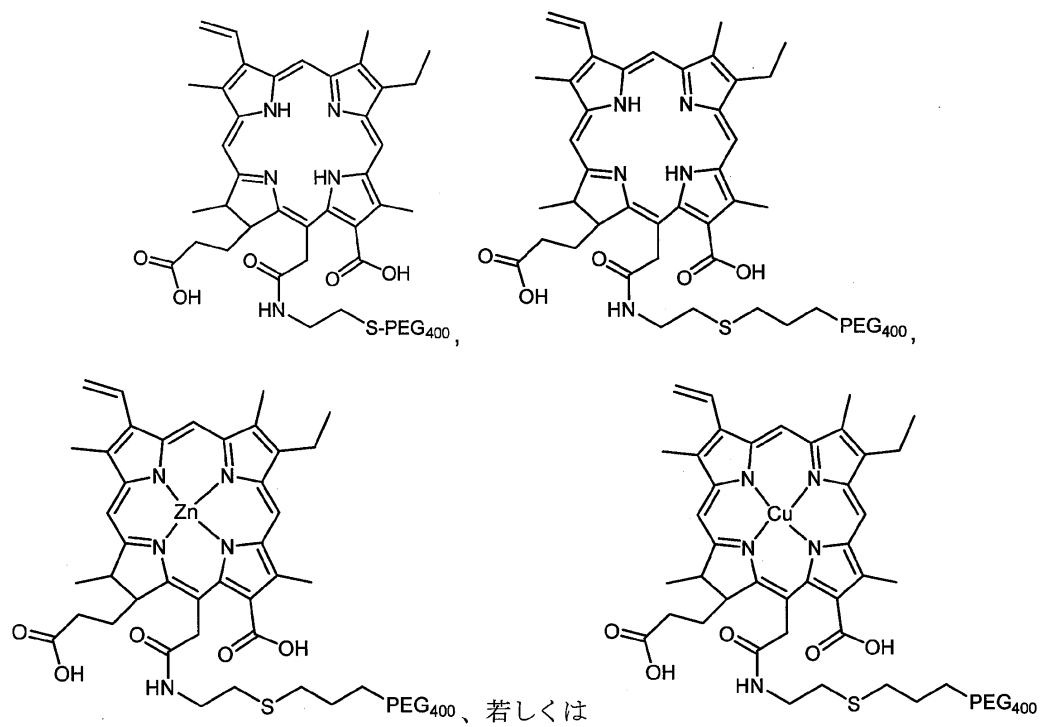
【0197】

30

40

50

【化 4 8】



【 0 1 9 8】

又はその農業的に許容できる塩である。

【 0 1 9 9】

幾つかの実施例において、式I-B3*の化合物は、

【 0 2 0 0】

10

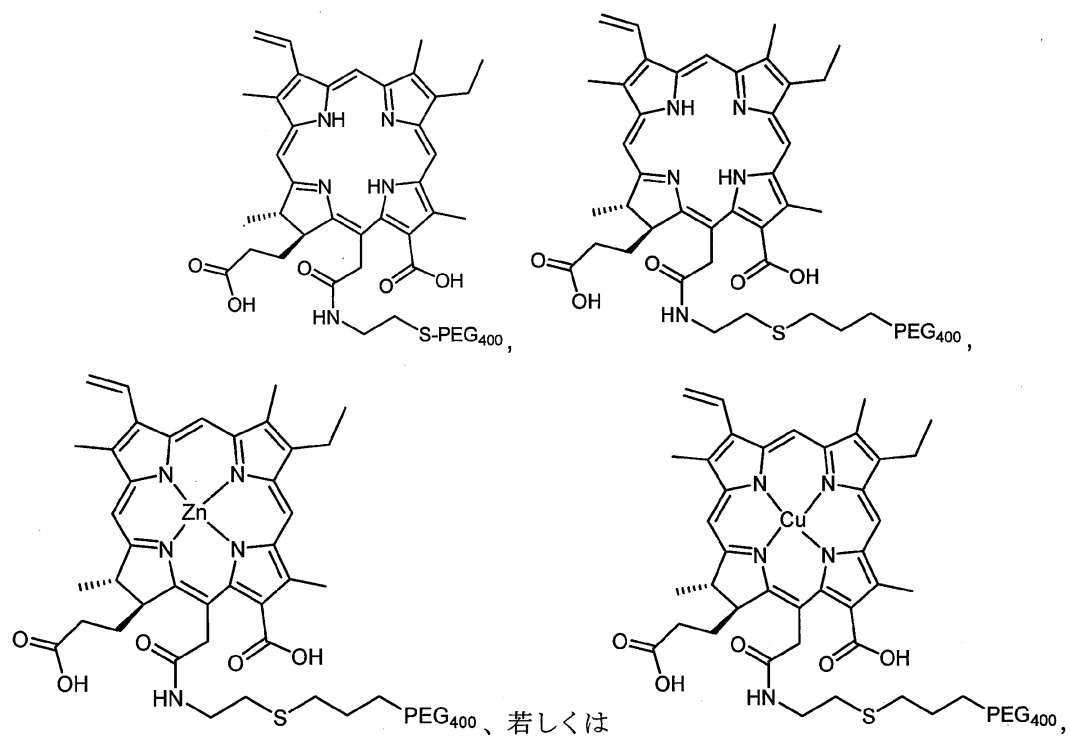
20

30

40

50

【化 4 9】



10

20

【 0 2 0 1】

又はその農業的に許容できる塩である。

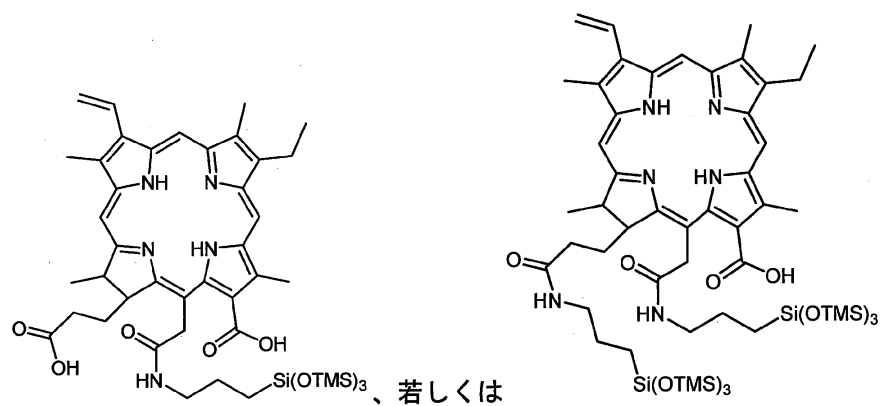
【 0 2 0 2】

幾つかの実施例において、式I-B3の化合物は:

【 0 2 0 3】

【化 5 0】

30



40

【 0 2 0 4】

又はその農業的に許容できる塩である。

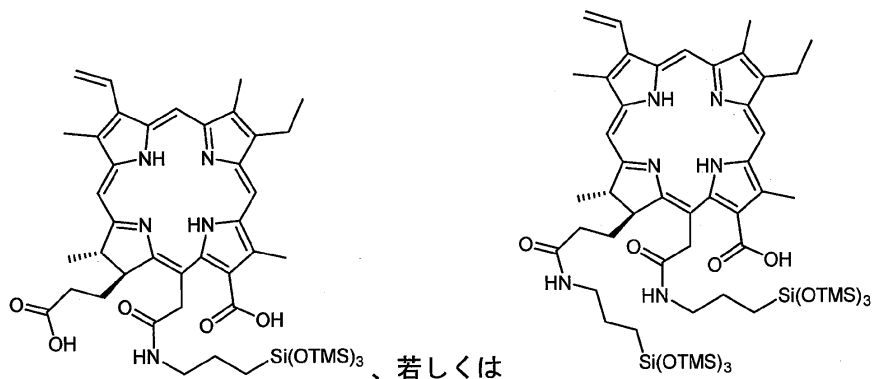
【 0 2 0 5】

幾つかの実施例において、式I-B3^{*}の化合物は、

【 0 2 0 6】

50

【化51】



10

【0207】

又はその農業的に許容できる塩である。

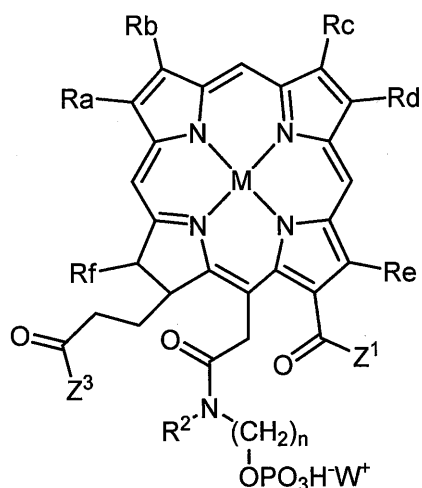
【0208】

別の態様において、式I-B4aの化合物：

【0209】

【化52】

20



30

式 I-B4a

【0210】

又はその農業的に許容できる塩が提供される

40

[式中、

 Z^1 は OR^1 であり； Z^3 は OR^{12} 又は $Z^3 = \text{NR}_2 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{O}(\text{PO}_3\text{H}) \cdot \text{W}^+$ であり； R^1 、 R^2 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり； n は1～16から選択される整数であり； W^+ は農業的に許容できるカチオンであり； R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり； M は2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF

50

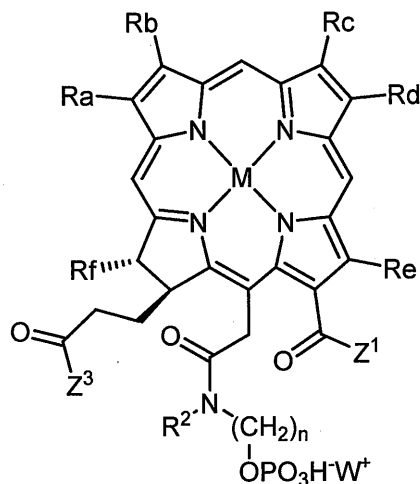
、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及びN₃で置換されている。】。

【0211】

幾つかの実施例において、式I-B4aの化合物は式I-B4a*：

【0212】

【化53】



式 I-B4a*

【0213】

の化合物又はその農業的に許容できる塩である。

【0214】

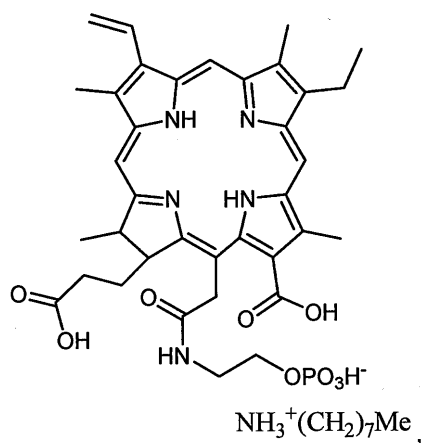
幾つかの実施例において、R¹はHであり、R²はHであり、及び/又はR¹²はH若しくはアルキルである。幾つかの実施例において、nは、1~16、又は1~12、又は1~8、又は1~6、又は1~4、又は2~4から選択される整数である。W⁺は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びアンモニウムカチオンからなる群から選択される。幾つかの実施例において、Z³はOR¹²である。他の実施例において、Z³=NR₂-(CH₂)_n-O(PO₃H)⁻W⁺である。

【0215】

幾つかの実施例において、式I-B4aの化合物は、

【0216】

【化54】



NH₃⁺(CH₂)₇Me,

10

20

30

40

50

【0217】

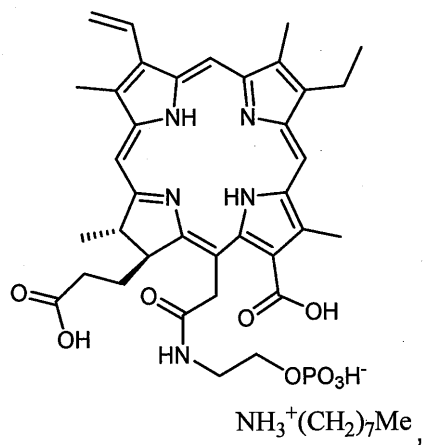
又はその農業的に許容できる塩である。

【0218】

幾つかの実施例において、式I-B4a*の化合物は、

【0219】

【化55】



10

20

【0220】

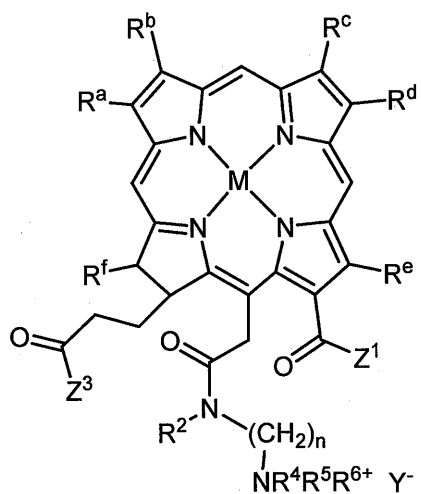
又はその農業的に許容できる塩である。

【0221】

別の態様において、式I-B4c:

【0222】

【化56】



30

40

式 I-B4c

【0223】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z¹はOR¹であり;

50

Z^3 は OR^{12} 又は $Z^3=NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5R^6+Y^-$ であり;
 R^1 、 R^2 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり;
 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して、アルキル又は置換アルキルであり;
 n は1~16から選択される整数であり;
 Y^- は農業的に許容できるアニオンであり;
 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;
 M は2H又は金属種であり、
 ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及び N_3 で置換されている。]

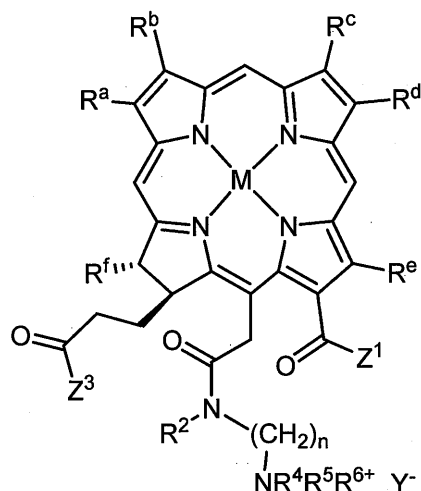
10

【0224】

幾つかの実施例において、式I-B4cの化合物は、式I-B4c*:

【0225】

【化57】



20

式 I-B4c*

30

【0226】

の化合物又はその農業的に許容できる塩である。

【0227】

幾つかの実施例において、 R^1 はHであり、 R^2 はHであり、及び/又は R^{12} はH若しくはアルキルである。幾つかの実施例において、 n は、1~16、又は1~12、又は1~8、又は1~6、又は1~4、又は2~4から選択される整数である。幾つかの実施例において、 R^4 、 R^5 及び R^6 はアルキルであり、場合により、 $R^4=R^5=R^6$ である。 Y^- は、クロリド、ブロミド、リン酸イオン、ジメチルリン酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、酢酸イオン及び乳酸イオンからなる群から選択される。幾つかの実施例において、 Z^3 は OR^{12} である。他の実施例において、 $Z^3=NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5R^6+Y^-$ である。

40

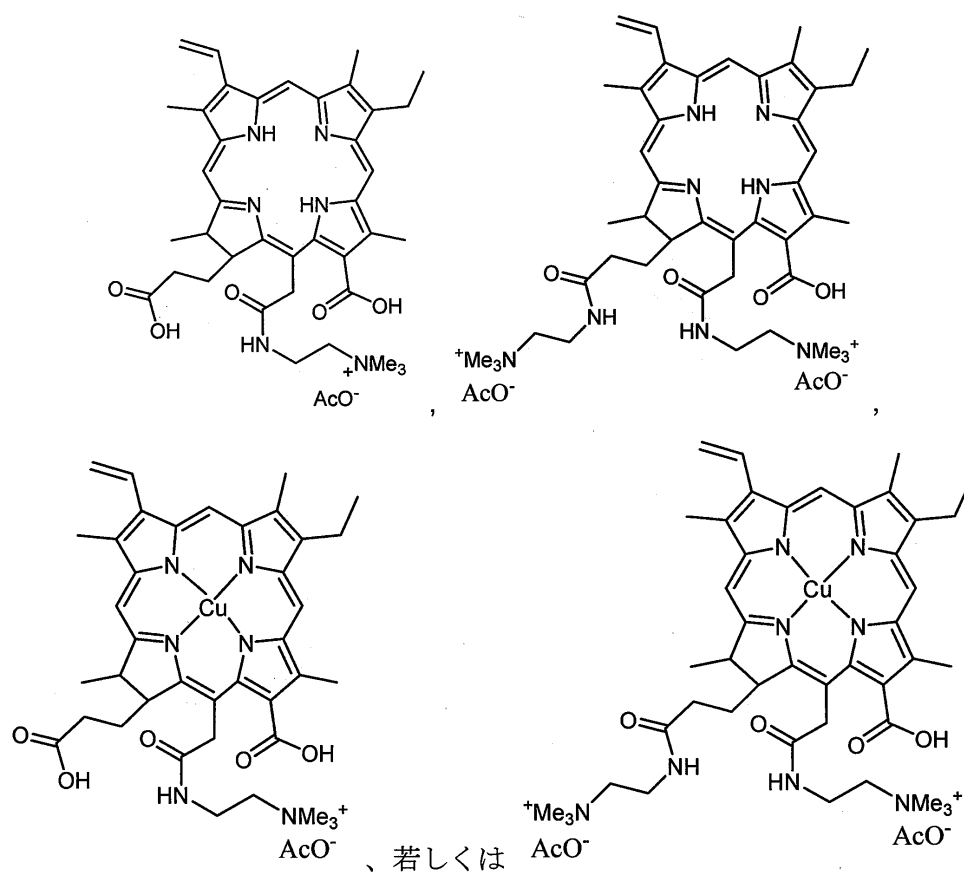
【0228】

幾つかの実施例において、式I-B4cの化合物は、

【0229】

50

【化 5 8】



10

20

【 0 2 3 0】

又はその農業的に許容できる塩である。

【 0 2 3 1】

幾つかの実施例において、式I-B4c*の化合物は、

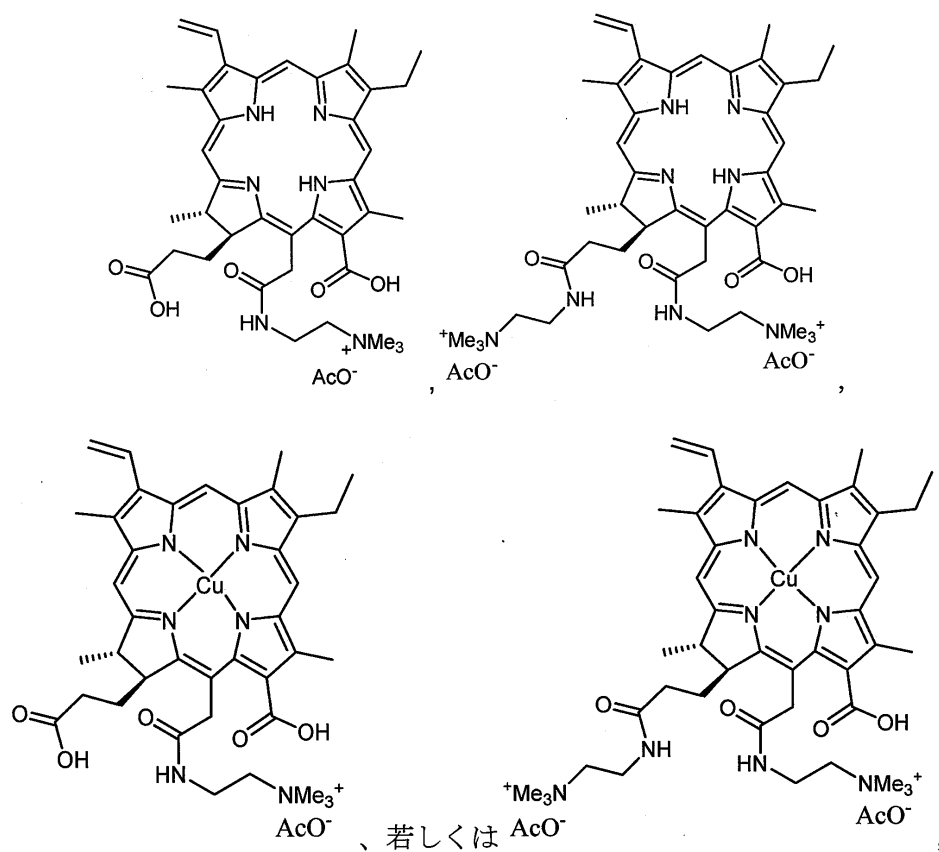
【 0 2 3 2】

30

40

50

【化 5 9】



【 0 2 3 3】

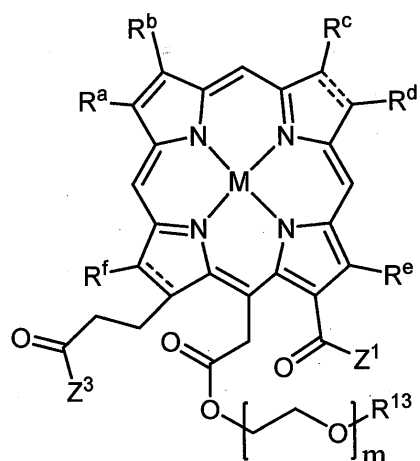
又はその農業的に許容できる塩である。

【 0 2 3 4】

別の態様において、式 I-C:

【 0 2 3 5】

【化 6 0】



式 I-C

10

20

30

40

50

【0236】

の化合物又はその農業的に許容できる塩が提供される

[式中、

Z^1 は OR^1 であり;

$Z^3=OR^{12}$ であり、 m は1~100から選択される整数であり;又は、

$Z^3=O(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ であり、 m は5~100から選択される整数であり;

R^1 及び R^{12} はそれぞれ独立して、H、アルキル又は置換アルキルであり;

R^{13} は、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、 $CO(アルキル)$ 、 $CO(置換アルキル)$ 、 $CO(アルケニル)$ 、 $CO(置換アルケニル)$ 、 $CO(アルキニル)$ 又は $CO(置換アルキニル)$ であり;

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

【0237】

【化61】

【0238】

は単結合又は二重結合であり;

【0239】

【化62】

=====

【0240】

は単結合又は二重結合であり;

M は $2H$ 又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、CN及び N_3 で置換されている。]

【0241】

幾つかの実施例において、式I-Cの化合物は、式I-C*:

【0242】

10

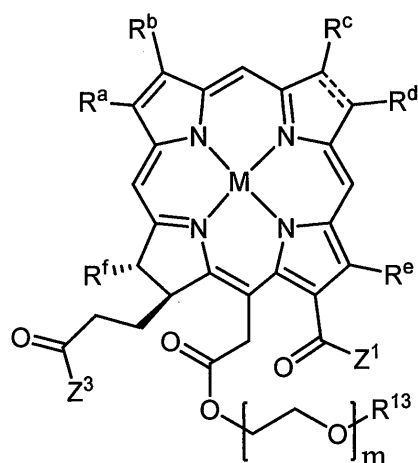
20

30

40

50

【化 6 3】



式 I-C*

【 0 2 4 3】

の化合物又はその農業的に許容できる塩である。

【 0 2 4 4】

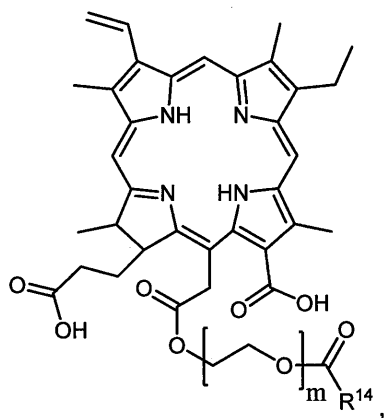
幾つかの実施例において、 R^1 はHであり、及び/又は R^{12} はHである。幾つかの実施例において、 m は、5～100、又は5～80、又は5～50、又は5～20、又は5～10から選択される整数である。幾つかの実施例において、 Z^3 は OR^{12} である。他の実施例において、 $Z^3=O(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ である。幾つかの実施例において、 R^{13} は、H、アルキル、アルケニル、 $CO(アルキル)$ 又は $CO(アルケニル)$ である。

【 0 2 4 5】

幾つかの実施例において、式I-Cの化合物は、

【 0 2 4 6】

【化 6 4】



【 0 2 4 7】

又はその農業的に許容できる塩である

[式中、

m は1～100から選択される整数であり；

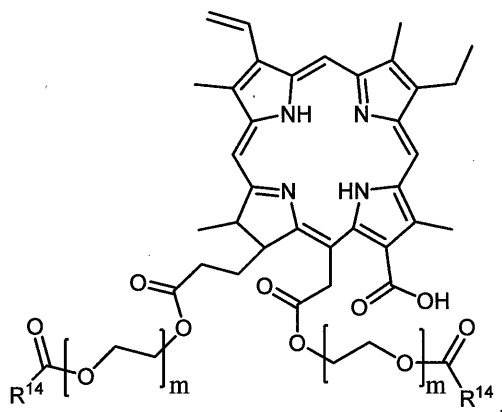
R^{14} はアリール、アルキル、置換アリール又は置換アルキルである。]

【0248】

幾つかの実施例において、式I-Cの化合物は：

【0249】

【化65】



10

20

【0250】

又はその農業的に許容できる塩である

[式中、

mは5～100から選択される整数であり；

R¹⁴はアルキル又は置換アルキルである。]

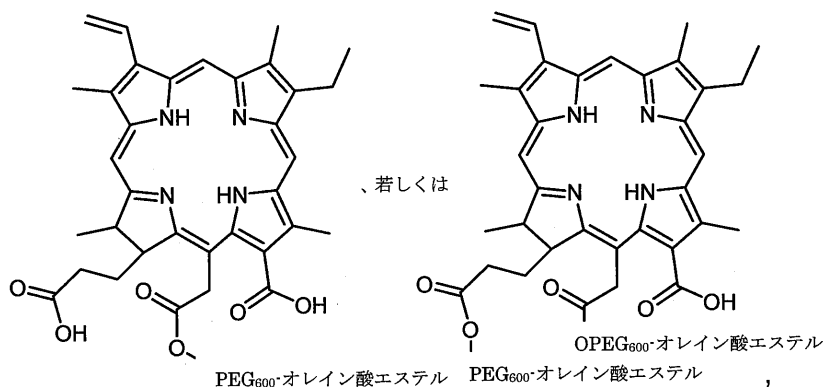
【0251】

幾つかの実施例において、式I-Cの化合物は：

【0252】

【化66】

30



40

【0253】

又はその農業的に許容できる塩である。

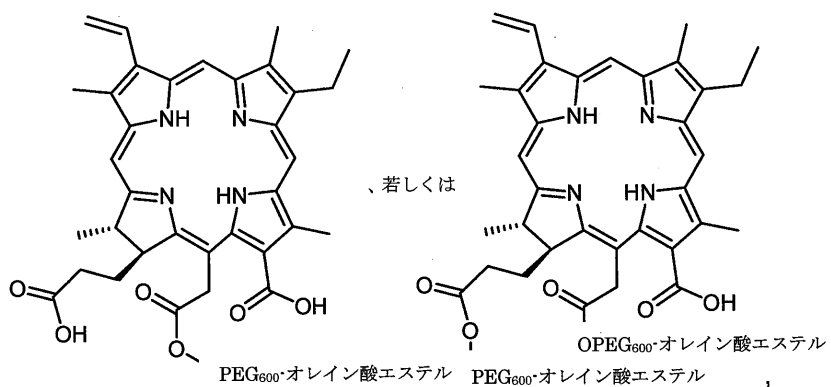
【0254】

幾つかの実施例において、式I-C*の化合物は、

【0255】

50

【化 6 7】



10

【 0 2 5 6】

又はその農業的に許容できる塩である。

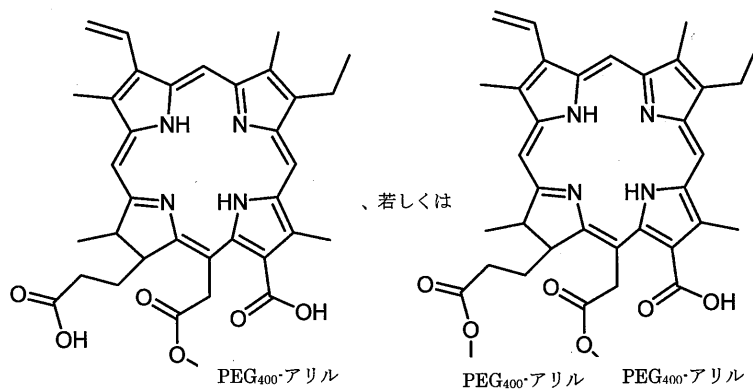
【 0 2 5 7】

幾つかの実施例において、式I-Cの化合物は、

【 0 2 5 8】

【化 6 8】

20



30

【 0 2 5 9】

又はその農業的に許容できる塩である。

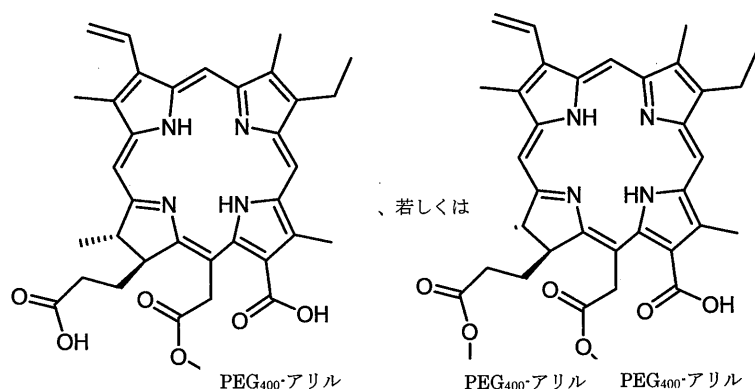
【 0 2 6 0】

幾つかの実施例において、式I-C*の化合物は、

【 0 2 6 1】

40

【化 6 9】



10

【0 2 6 2】

又はその農業的に許容できる塩である。

【0 2 6 3】

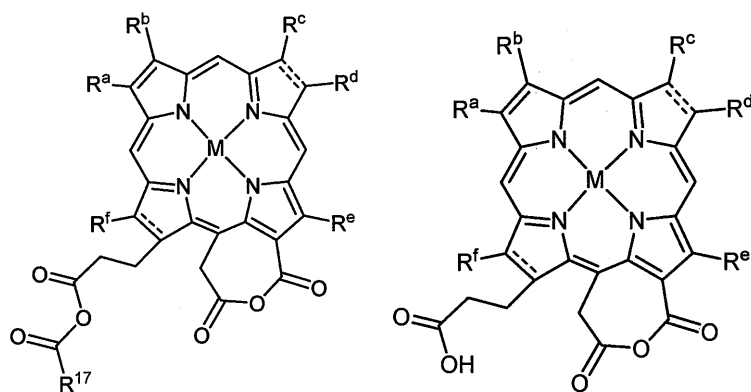
合成中間体及び製造の方法

一態様において、本明細書において記載の式I、I-A1、I-B1、I-B2、I-B3、I-B4a、I-B4c及び/又はI-Cの化合物の合成に有用であり得る式II-A及び/又は式II-B:

20

【0 2 6 4】

【化 7 0】



30

【0 2 6 5】

の化合物又はその塩が提供される

[式中、

R¹⁷は、H、アルキル、アリール又はアルコキシであり;

R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及びR^fはそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

【0 2 6 6】

40

50

【化 7 1】

【 0 2 6 7】

は単結合又は二重結合であり;

【 0 2 6 8】

【化 7 2】

10

【 0 2 6 9】

は単結合又は二重結合であり;

Mは2H又は金属種であり、

ここで、置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、アルケニル、CN及びN₃で置換されている。]

20

。

【 0 2 7 0】

幾つかの実施例において、

【 0 2 7 1】

【化 7 3】

30

【 0 2 7 2】

は単結合であり;

【 0 2 7 3】

【化 7 4】

【 0 2 7 4】

は二重結合である。

【 0 2 7 5】

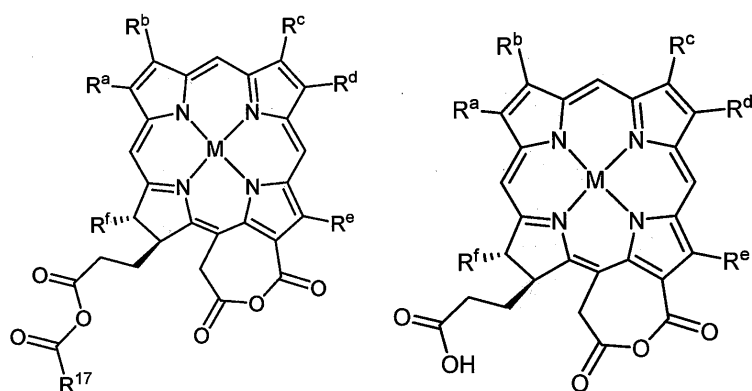
幾つかの実施例において、式II-A及び式II-Bの化合物は、式II-A^{*}又は式II-B^{*};

【 0 2 7 6】

40

50

【化 7 5】



式 II-A1*

式 II-B1*

【0 2 7 7】

の化合物又はその塩である。

【0 2 7 8】

幾つかの実施例において、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、アルキル又はアルケニルである。例えば、以下に限定されないが、 R^a 、 R^c 、 R^e 及び R^f はメチルであってもよく； R^b はビニルであってもよく； R^d はエチルであってもよい。

【0 2 7 9】

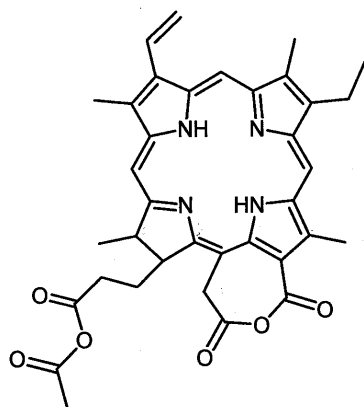
幾つかの実施例において、Mは2Hである。他の実施例において、Mは、Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)及びIn(III)からなる群から選択される金属種である。

【0 2 8 0】

例えば式II-Aの化合物は、

【0 2 8 1】

【化 7 6】



【0 2 8 2】

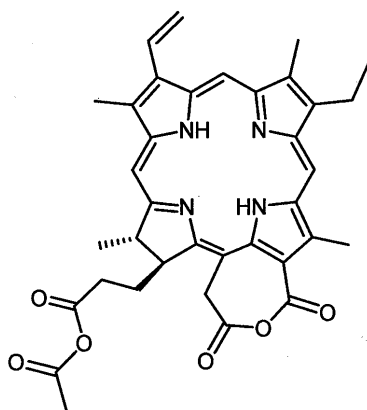
又はその塩であってもよい。

【0283】

式11-A1^{*}の化合物は:

【0284】

【化77】



10

【0285】

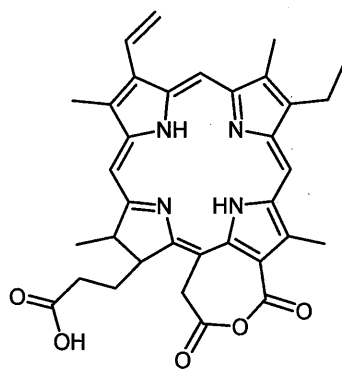
又はその塩であってもよい。

【0286】

例えば、式II-Bの化合物は、

【0287】

【化78】



30

【0288】

又はその塩であってもよい。

【0289】

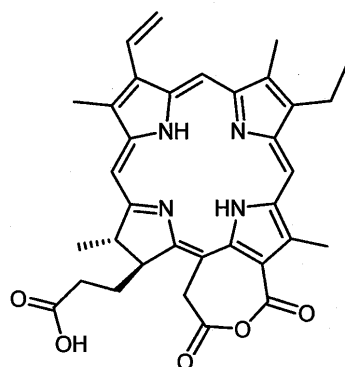
式II-B1^{*}の化合物は、

【0290】

40

50

【化 7 9】



10

【 0 2 9 1】

又はその塩であってもよい。

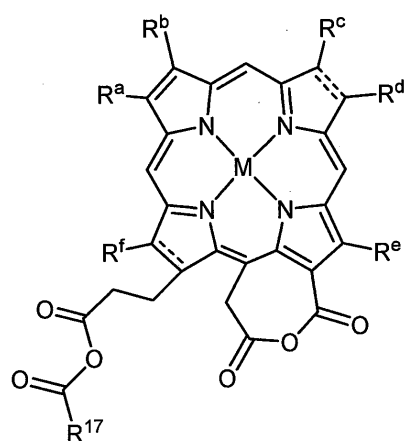
【 0 2 9 2】

別の態様において、式II-A及び/又は式II-B:

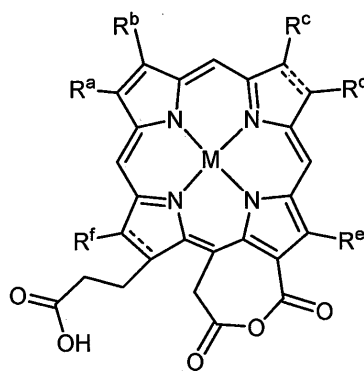
20

【 0 2 9 3】

【化 8 0】



式 II-A



式 II-B

30

【 0 2 9 4】

[式中、

 R^{17} は、H、アルキル、アリール又はアルコキシであり; R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル又は置換アルキニルであり;

【 0 2 9 5】

【化 8 1】

40

50

【0296】

は単結合又は二重結合であり；

【0297】

【化82】

=====

【0298】

は単結合又は二重結合であり；

Mは2H又は金属種であり、

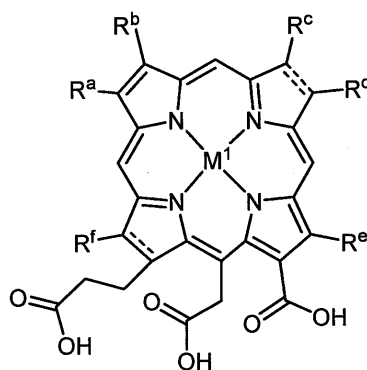
ここで、置換アルキル、置換アリール、置換アルケニル及び置換アルキニル基は独立して1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、アルケニル、CN及びN₃で置換されている。]

の化合物又はその塩を製造する方法であって；

式III:

【0299】

【化83】



式 III

【0300】

[M¹は2H又は金属種であり、M¹はMと異なるか又は同じである。]の化合物又はその塩を、一般式(R¹⁷CO)₂Oの無水物と反応させる工程を含む方法が提供される。

【0301】

幾つかの実施例において、Mは2Hであり、M¹は2Hである。他の実施例において、Mは金属種であり、M¹=Mである。

【0302】

他の実施例において、Mは金属種であり、M¹は2Hである。そのような場合、方法は、式II-A又は式II-B[式中、M=2Hである。]の化合物のメタル化反応を更に含むことができる。

【0303】

他の実施例において、Mは2Hであり、M¹は金属種である。そのような場合、方法は、M=2Hの対応する化合物を得るために式II-A若しくは式II-Bの化合物の、又はM=M¹の式IIの化合物の脱メタル化反応を更に含むことができる。

【0304】

他の実施例において、M¹は第1の金属種であり、Mは第2の金属種である。そのような場合、方法は、第1の金属種を置き換えて第2の金属種を挿入するために、式II-A若しくは式II-Bの化合物、又は式IIIの化合物を変換する、トランスメタル化反応を含むことができ

る。

【0305】

幾つかの実施例において、式IIIの化合物を一般式 $(R^{17}CO)_2O$ の無水物と反応させる工程は、50℃以下、又は40℃以下、又は約15℃から約40℃の間の温度で遂行される。幾つかの実施例において、温度は室温である。式IIIの化合物を一般式 $(R^{17}CO)_2O$ の無水物と反応させる工程は、溶媒中で遂行することができる。場合により、溶媒は $(R^{17}CO)_2O$ であってもよい(すなわち反応は「ニート」条件で行なうことができる。)

【0306】

R^{17} 基がどのようなものかによって、モル比II-A:II-Bは変動し得る。例えば、 R^{17} がメチルである場合、式II-Aの化合物が得られる。別の例において、 R^{17} がtert-ブトキシである場合、式II-Bの化合物が得られる。

【0307】

光増感剤化合物の合成

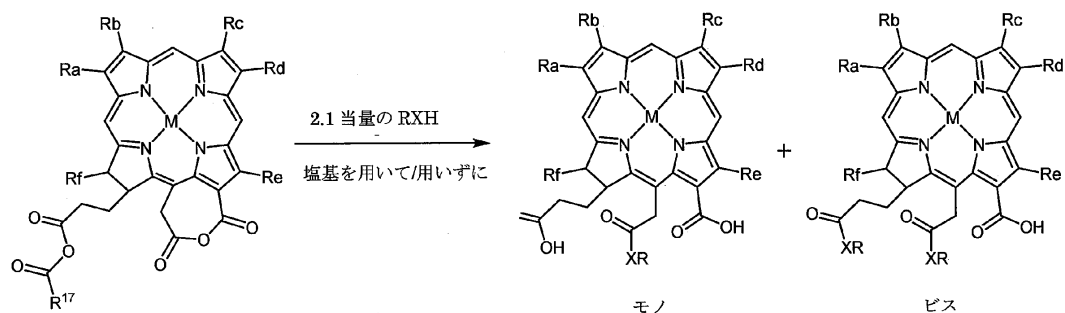
別の例において、本明細書において記載の式I、I-A1、I-B1、I-B2、I-B3、I-B4a、I-B4c及び/又はI-Cの化合物の製造の方法であって、式II-A又は式II-Bの化合物又はその塩の1つを、対応する求核試薬-例えば、アミン、アルコール等と反応させる工程を含む方法が提供される。その反応は、塩基(例えば、重炭酸ナトリウム)の存在下、又は不存在下で遂行することができる。

【0308】

例えば、式II-Aの化合物は、以下のスキームにおいて示される塩基の存在下又は不存在下で2当量以上の求核試薬 RXH ($X=O$ 又は $X=NH$)と反応させてモノ及びビス置換された反応化合物の混合物を得ることができる。

【0309】

【化84】



【0310】

別の例において、式II-Bの化合物は、以下のスキームに示される塩基の存在下又は不存在下で求核試薬 RXH ($X=O$ 又は $X=NH$)と反応させて一置換化合物を得ることができる。

【0311】

10

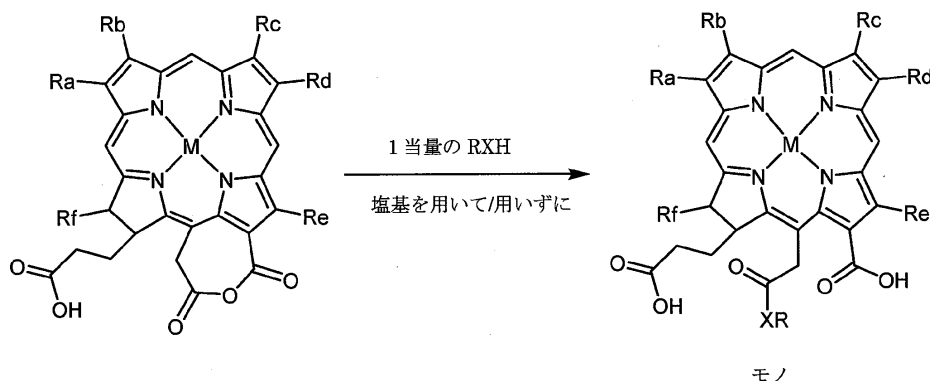
20

30

40

50

【化 8 5】



10

【0312】

そのような反応の例は実施例の項に示される。

【0313】

キレート剤

幾つかの実施例において、光増感剤化合物はキレート剤(本明細書において透過処置剤とも称される)と組み合わせて植物に適用することができる。幾つかのシナリオにおいて、キレート剤は、光増感剤化合物がROSを発生させることにより光に反応し、例えば微生物病原体の外膜の光増感剤への透過性を上げることによって、微生物病原体の成長抑制の全体的な影響を増加させることができる。「キレート剤」という用語は、本明細書において使用される場合、一般に1種若しくは幾つかの金属又はイオンに幾つかのキレート結合を形成することができる化合物を指すことは理解されるものとする。

20

【0314】

幾つかの実施例において、キレート剤は、少なくとも1種のカルボキシル基、少なくとも1種のヒドロキシル基、少なくとも1種のフェノール基及び/又は少なくとも1種のアミノ基又はその農業的に許容できる塩を含むことができる。幾つかの実施例において、キレート剤はアミノカルボン酸化合物又はその農業的に許容できる塩を含むことができる。アミノカルボン酸又はその農業的に許容できる塩は、アミノポリカルボン酸又はその農業的に許容できる塩を含むことができる。例えば、アミノポリカルボン酸は、2個のアミノ基及び各アミノ基に結合した2個のアルキルカルボキシル基を含むことができる。アルキルカルボキシル基はメチルカルボキシル基であってもよい。

30

【0315】

幾つかの実施例において、キレート剤は、アミノポリカルボン酸、芳香族又は脂肪族カルボン酸、アミノ酸、ホスホン酸、及びヒドロキシカルボン酸又はその農業的に許容できる塩からなる群から選択される。

【0316】

幾つかの実施例において、本明細書において記載の方法及び組成物は、1種又は複数のアミノポリカルボン酸キレート剤を含む。アミノポリカルボン酸キレート剤の例は、これらに限定されないが、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、及びエチレンジアミンジスクシナート(EDDS)、シクロヘキサジアン四酢酸(CDTA)、N-(2-ヒドロキシ-エチル)エチレンジアミン三酢酸(EDTA-OH)、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTA)、アラニン二酢酸(ADA)、アルコイルエチレンジアミン三酢酸(例えば、ラウロイルエチレンジアミン三酢酸(LED3A))、アスパラギン酸二酢酸(ASDA)、アスパラギン酸モノ酢酸、ジアミノシクロヘキサン四酢酸(CDTA)、1,2-ジアミノプロパン四酢酸(DPTA-OH)、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸(DTPA)、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸(DTPMP)、ジグリコール酸、ジピコリン酸(DPA)、エタノールアミン二酢酸、エタノールジグリシ

40

50

ン(EDG)、エチレンジアミンジグルタル酸(EDDG)、エチレンジアミンジ(ヒドロキシフェニル酢酸)(EDDHA)、エチレンジアミンジプロピオン酸(EDDP)、エチレンジアミンジスクシナート(EDDS)、エチレンジアミンモノコハク酸(EDMS)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、エチレンジアミンテトラプロピオン酸(EDTP)、及びエチレングリコールアミノエチルエステル四酢酸(EGTA)並びにその農業的に許容できる塩(例えば、ナトリウム塩、カルシウム塩及び/又はカリウム塩)を含む。

【0317】

キレート剤の1つの非限定的な例は、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)又はその農業的に許容できる塩である。アミノカルボン酸塩は、例えばナトリウム又はカルシウム塩であってもよい。

【0318】

キレート剤の非限定的な別の例は、ポリアスパラギン酸、又はポリアスパラギン酸ナトリウム等のその農業的に許容できる塩(すなわち、ポリアスパラギン酸塩)である。ポリアスパラギン酸塩の分子量は、例えば2,000から3,000の間であってもよい。

【0319】

キレート剤は、このようにアスパラギン酸塩単位、カルボキシル基、及びポリアスパラギン酸塩において見られる他の特色を含むことができる高分子化合物であってもよい。ポリアスパラギン酸塩は、アルファ及びベータ連結を有するコポリマーであってもよく、これは様々な比率(例えばポリマー鎖に沿ってランダムに分布した、30%のアルファ、70%のベータ)であってもよい。ポリアスパラギン酸ナトリウムの1つの非限定的な例はBaypure(登録商標)DS 100である。

【0320】

キレート剤の他の非限定的な例は、EDDS(エチレンジアミン-N,N'-ジコハク酸)、IDS(イミノジコハク酸(N-1,2-ジカルボキシエチル)-D,L-アスパラギン酸)、イソプロピルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、水酸化アンモニウム、テトラブチルアンモニウムヒドロキッド、ヘキサミン、GLDA(L-グルタミン酸N,N-二酢酸)又はその農業的に許容できる塩を含む。キレート剤は、メタル化されてもメタル化されなくてもよい。幾つかの実施例において、IDSは、Baypure(登録商標)CX100であってもよいIDSの四ナトリウム塩(例えば、イミノジコハク酸四ナトリウム)として使用することができる。幾つかの実施例において、EDDSは、EDDSの三ナトリウム塩として使用することができる。幾つかの実施例において、GLDAは、GLDAの四ナトリウム塩として使用することができる。

【0321】

幾つかの実施例において、キレート剤は1種又は複数のアミノ酸キレート剤を含むことができる。アミノ酸キレート剤の例は、これらに限定されないが、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グルタミン、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リジン、メチオニン、プロリン、セリン、トレオニン、チロシン、バリン、又はその塩(例えば、ナトリウム塩、カルシウム塩及び/又はカリウム塩)及び組み合わせを含む。

【0322】

幾つかの実施例において、キレート剤は1種又は複数の芳香族又は脂肪族カルボン酸キレート剤を含むことができる。芳香族又は脂肪族カルボン酸キレート剤の例は、これらに限定されないが、シュウ酸、コハク酸、ピルビン酸、リンゴ酸、マロン酸、サリチル酸及びアントラニル酸、並びにその塩(例えば、ナトリウム塩、カルシウム塩及び/又はカリウム塩)を含む。幾つかの実施例において、本明細書において記載の方法及び組成物は1種又は複数のポリフェノールキレート剤を含む。ポリフェノールキレート剤の1つの非限定的な例はタンニン酸等のタンニンである。

【0323】

幾つかの実施例において、キレート剤は1種又は複数のヒドロキシカルボン酸キレート剤を含むことができる。ヒドロキシカルボン酸型キレート剤の例は、これらに限定されないが、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、ヘプトン酸、酒石酸及びその塩(例えば、ナト

10

20

30

40

50

リウム塩、カルシウム塩、及び/又はカリウム塩)を含む。

【0324】

1種又は複数のキレート剤が、遊離酸として、農業的に許容できる塩として、又はその組み合わせとして提供することができることは理解されよう。幾つかの実施例において、1種又は複数のキレート剤のそれぞれは遊離酸として適用される。他の実施例において、キレート剤は塩として適用することができる。例示の塩はナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミド塩及びその組み合わせを含む。なお他の実施例において、2つ以上のキレート剤が存在する場合、キレート剤の少なくとも1つは遊離酸として適用され、キレート剤の少なくとも1つは塩として適用される。

【0325】

添加剤及びアジュバント

幾つかの実施例において、光増感剤化合物は1種又は複数の農業的に適切なアジュバントと組み合わせて植物に適用することができる。1種又は複数の農業的に適切なアジュバントのそれぞれは、1種又は複数の活性化因子アジュバント(例えば、1種又は複数の界面活性剤;例えば、1種又は複数のオイルアジュバント、例えば、1種又は複数の浸透剤)及び1種又は複数のユーティリティアジュバント(例えば、1種若しくは複数の湿潤剤若しくは展着剤;1種若しくは複数の保湿剤;1種若しくは複数の乳化剤;1種若しくは複数のドリフト制御剤;1種若しくは複数の増粘剤;1種若しくは複数の沈着剤;1種若しくは複数の水質調節剤;1種若しくは複数の緩衝剤;1種若しくは複数の抗発泡剤;1種若しくは複数のUV遮断剤;1種若しくは複数の抗酸化剤;1種若しくは複数の肥料、栄養素及び/若しくは微量栄養素;並びに/又は1種若しくは複数の除草安全化剤)からなる群から独立して選択することができる。例示のアジュバントはHazen, J.L. Weed Technology 14:773-784頁(2000)において与えられ、これはその全体が参照によって組み込まれる。

【0326】

幾つかの実施例において、光増感剤化合物は油と組み合わせて植物に適用することができる。油は、鉱油(例えば、パラフィン油)、植物油、精油及びその混合物からなる群から選択することができる。幾つかのシナリオにおいて、油と光増感剤化合物を組み合わせると、植物に接したとき、光増感剤化合物の溶解度を改善することができる。油は、水等の担体流体の存在下又は不在下で光増感剤化合物と共に、又は別々に添加することができる。

【0327】

植物油の非限定的な例は、中位鎖トリグリセリド(MCT)、又はナッツから抽出される油を含む油を含む。植物油の他の非限定的な例は、やし油、キャノーラ油、ダイズ油、なたね油、ひまわり油、サフラワー油、落花生油、綿実油、パーム油、米ぬか油又はその混合物を含む。鉱油の非限定的な例は、パラフィン油、分岐パラフィン油、ナフテン油、芳香族油又はその混合物を含む。

【0328】

パラフィン油の非限定的な例は、様々な等級のポリ- α -オレフィン(PAO)を含む。例えば、パラフィン油は、HT60(商標)、HT100(商標)、High Flash Jet、LSRD(商標)及びN65DW(商標)を含むことができる。パラフィン油は、約12~約50又は約16~35の範囲の炭素原子数を有するパラフィンを含むことができる。幾つかのシナリオにおいて、パラフィンは平均23の炭素原子数を有することができる。幾つかの実施例において、オイルは少なくとも80質量%、又は少なくとも90質量%、又は少なくとも99質量%のパラフィン含有率を有することができる。

【0329】

光増感剤化合物及び油は、順次又は同時に添加することができる。同時に添加された場合、窒素含有大環状化合物及び油は、同一組成物の一部として又は、2つの別々の組成物の一部として添加することができる。幾つかの実施例において、窒素含有大環状化合物及び油は水中油型乳剤中に組み合わせることができる。すなわち、組み合わせは、水中油型乳剤として配合されるように、組み合わせは油及び水と組み合わせた窒素含有大環状化合物を含むことができる。水中油型乳剤はまた、キレート剤、界面活性剤又はその組み合わ

10

20

30

40

50

せ等の他の添加剤を含むことができる。

【0330】

「水中油型乳剤」という用語は、本明細書において使用される場合、油(例えば、パラフィン油)及び水の1つが、他方(例えば、水)中の小滴として分散した混合物を指す。幾つかの実施例において、水中油型乳剤は、パラフィン油、水、及び他の任意の成分及びパラフィン油を合わせる工程、並びに乳剤が得られるまで剪断を加える工程を含む方法によって調製される。他の実施例において、水中油型乳剤は、攪拌槽中でパラフィン油、水、及び他の任意の成分を合わせる工程、並びに噴霧ガンのノズルに通して噴霧する工程を含む方法によって調製される。

【0331】

幾つかの実施例において、光増感剤化合物は担体流体を含む組成物の一部である。適切な担体流体は、担体流体中で組成物の成分の安定な溶液、懸濁液及び/又は乳剤を得ることを可能にすることができる。幾つかの実施例において、担体流体は水である。他の実施例において、担体流体は、水及び他の溶媒、又は水中で混和しないか、若しくは部分的にのみ可溶の油の混合物である。

【0332】

幾つかの実施例において、光増感剤化合物及び油の組み合わせは植物中の微生物病原体の成長を阻害するために使用することができる。植物に送達するための水中油型乳剤中で分散して光増感剤化合物が維持されるように、界面活性剤が選択される組み合わせを水中油型乳剤にすることができる。

【0333】

組み合わせは界面活性剤(乳化剤とも称される)を含むことができる。界面活性剤は、エトキシ化アルコール、ポリマーの界面活性剤、脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール、エトキシ化アルキルアルコール、モノグリセリド、アルキルモノグリセリド、両親媒性配糖体及びその混合物からなる群から選択することができる。例えば、脂肪酸エステルはソルビタン脂肪酸エステルであってもよい。界面活性剤は、サポニン等の植物由来の配糖体を含むことができる。界面活性剤は植物群葉の被覆を助けるアジュバントとして存在することができる。界面活性剤は、許容できるポリソルベート型界面活性剤(例えば、Tween 80)、非イオン性界面活性剤ブレンド(例えば、Atlox(商標)3273)、又は別の適切な界面活性剤であってもよい。

【0334】

幾つかの実施例において、ポリ(エチレングリコール)は、式 $R^{15}-O-(CH_2CH_2O)_f-R^{16}$ [式中、各 R^{15} 及び R^{16} はそれぞれ独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、CO(アルキル)又はCO(置換アルキル)であり; f は1~100から選択される整数であり;ここで、置換アルキル基は独立して、1個又は複数のF、Cl、Br、I、ヒドロキシ、アルケニル、CN及び N_3 で置換されている。]のポリ(エチレングリコール)を含むことができる。

【0335】

光増感剤化合物を含む組成物

光増感剤化合物及び他の試剤(例えば、キレート剤、油、界面活性剤等)は、別々に又は同一組成物の一部として一緒に植物に与えることができることもまた理解されるに違いない。幾つかの実施例において、組成物の成分は担体流体なしで濃縮形で包装することができ、担体流体(例えば水)は、次に組成物を植物に適用することができる作業者が直接に添加して組成物を形成することができる。

【0336】

成分が単一組成物の一部として用意される場合、組成物は、成分のある濃度及び相対的な比率を有するように用意することができる。例えば組成物は、約100nMから約50mMの間、約5マイクロモルから約10mMの間、約1マイクロモルから約1000マイクロモルの間、約5マイクロモルから約200マイクロモルの間の光増感剤化合物、約10マイクロモルから約150マイクロモルの間の窒素含有大環状化合物、約25マイクロモルから約100マイ

10

20

30

40

50

クロモルの間の窒素含有大環状化合物、又は約50マイクロモルから約75マイクロモルの間の光増感剤化合物を有することができる。

【0337】

例えば、これらに限定されないが、組成物はまた、約2マイクロモルから約10,000マイクロモルの間のキレート剤、約5マイクロモルから約5,000マイクロモルの間のキレート剤、約10マイクロモルから約1,000マイクロモルの間のキレート剤、約25マイクロモルから約500マイクロモルの間のキレート剤、又は約50マイクロモルから約100マイクロモルの間のキレート剤を含むことができる。

【0338】

例えば、これらに限定されないが、組成物中の窒素含有大環状化合物とキレート剤の相対的な質量比率は、約50:1から約1:1000の間、約20:1から約1:500の間、約10:1から約1:100の間、又は約1:1から約1:10の間であってもよい。

10

【0339】

例えば、以下に限定されないが、光増感剤化合物及び油は、約50:1から約1:1000の間、約20:1から約1:500の間、約10:1から約1:100の間、又は約1:1から約1:10の間の相対的な質量比率で適用することができる。

【0340】

光増感剤化合物を含む組成物は、様々な方法で植物に適用することができる。例えば、光増感剤化合物、キレート剤、並びに水又は水-油乳剤等の送達流体を含む組成物を調製することができる。組成物は、噴霧、霧吹き、散布、注入又は他の適切な方法によって植物に適用することができる。抗微生物組成物は、植物の群葉、根元及び/又は茎に適用することができる。他の添加剤も抗微生物組成物に含むことができ、他の適用方法も遂行することができる。

20

【0341】

組成物が適用される植物は、自然な日光に晒される戸外で又は屋内で(例えば、温室)、又は人工光に晒される屋内の位置にあってもよい。光増感剤化合物がROSを発生させ、微生物の成長の妨害を促進することができるように、入射光への曝露が提供される。

【0342】

幾つかの実施例において、光増感剤化合物は種子又は苗を処置するために使用することができる。幾つかのシナリオにおいて、種子又は苗の処置は発芽及び生長を刺激することができ、及び/又は非生物的ストレスに対する植物の抵抗力を上げることができる。幾つかの実施例において、種子又は苗は、生長培地へ植えられる前に光増感剤化合物を用いて処置することができる。幾つかの実施例において、生長培地へ植えられた後、種子又は苗は光増感剤化合物を用いて処置することができる。

30

【0343】

光増感剤化合物は、種子に直接表面被覆することができ、苗根又は苗葉(苗への葉面適用)に適用することができる。幾つかの実施例において、光増感剤化合物を含む溶液又は乳剤は、種子又は苗へ直接に噴霧することができる。幾つかの実施例において、種子又は苗は光増感剤化合物を含む溶液又は乳剤に浸漬することができる。幾つかの実施例において、苗の根は光増感剤化合物を含む溶液又は乳剤に浸漬することができる。幾つかの実施例において、種子は容器に入れることができ、光増感剤化合物を含む溶液を容器へ導入することができる。次いで、容器は、溶液が種子と接触するように適正時期の間(例えば約1分から数分の間)振盪することができる。次いで、振盪された種子は、植えられる前に乾燥(例えば風乾)することができる。

40

【0344】

光増感剤化合物は、適用の様々な仕方を使用して種子又は苗に対して1回又は2回以上適用することができる。例えば、種子は生長培地へ植えられた後に処置することができる。別の例において、種子及び/又は苗は、植えられる前に、及び植えられた後に、処置することができる(例えば、畝間処置及び/又は葉面適用)。なお別の例において、種子は植えられる前に及び/又は植えられた後に処置することができ、続いてできる苗を更に処置するこ

50

とができる(例えば、根処置及び/又は葉処置)。

【0345】

微生物病原体

光増感剤化合物を含む組成物が適用することができる微生物病原体は、真菌性及び細菌性病原体を含む。そのような場合、組成物を「抗微生物組成物」と称することができる。

【0346】

抗微生物組成物を適用できる真菌性病原体としては、トマト及びジャガイモ等の植物に感染する可能性のあるアルテルナリア・ソラニ(*Alternaria solani*);ブドウ、並びにソフトフルーツ及び球根作物に感染する可能性のあるボトリティス・シネレア(*Botrytis cinerea*);又は一般に芝草に感染する可能性のあるスクレロティニア・ホモエオカルパ(*Sclerotinia homoeocarpa*)が挙げられる。アルテルナリア、ボトリティス又はスクレロティニア属の他の真菌性病原体も、抗微生物組成物の適用を受けることができる。抗微生物組成物は、様々な植物病害を引き起こす病原体、例えば、コレクトトリカム(*Colletotrichum*)、フザリウム(*Fusarium*)、プッチニア(*Puccinia*)、エリシファセエ(*Erysipheaceae*)、セルコスポラ(*Cercospora*)、リゾクトニア(*Rhizoctonia*)、ビポラリス(*Bipolaris*)、ミクロドキウム(*Microdochium*)、ベンツリア・イナエカリス(*Venturia inaequalis*)、モニリニア・フルクティコラ(*Monilinia fructicola*)、ギムノスポランギウム・ジュニペリバーギニアネ(*Gymnosporangium juniperi-virginianae*)、プラスモディオフォラ・ブラシカエ(*Plasmodiophora brassicae*)、ウスチラゴ・ゼアエ(*Ustilago zeae*)、フィトフトラ(*Phytophthora*)、ピシウム(*Pythium*)、フザリウム・オキシスポラム(*Fusarium oxysporum*)、フィトフトラ・インフェスタンス(*Phytophthora infestans*)、タフリナ・デホルマンズ(*Taphrina deformans*)、パウダリー・ミルデュー(*Powdery Mildew*)、フラグミディウム(*Phragmidium*)属種、又は他の真菌性病原体に影響を受ける、又は感染しやすい植物に適用することができる。

【0347】

抗微生物組成物を適用できる細菌性病原体としては、エルウィニア・アミュロウオラ等のグラム陰性菌、又は木本植物に感染する可能性のあるエルウィニア(*Erwinia*)属の他の細菌性病原体が挙げられる。E.アミュロウオラは、ナシ、リンゴ、及び他のバラ科作物を含む様々な植物に火傷病を引き起こす。抗微生物組成物は、様々な植物病害を引き起こす病原体、例えば、プセウドモナス(*Pseudomonas*)、クサントモナス(*Xanthomonas*)、アグロバクテリウム(*Agrobacterium*)、クルトバクテリウム(*Curtobacterium*)、ストレプトミセス(*Streptomyces*)、大腸菌(*E. Coli*)、キシレラ・ファスティディオーサ(*Xylella fastidiosa*)オリーブ急速衰退症候群(OQDS)病害を引き起こす)、又は他の細菌性病原体に影響を受ける、又は感染しやすい植物に適用することができる。

【0348】

更に着目されることであるが、本明細書に記載の抗微生物組成物は、植物及び病原体のタイプ、並びに微生物感染の状態に応じ、微生物病原体に対して様々な阻害効果を有することができる。本明細書には、抗微生物組成物は植物上での微生物病原体の増殖を阻害することができること記載されているが、こうした表現は限定的ではなく、微生物病原体の抑制、微生物病原体の予防、微生物病原体の死滅、又は微生物病原体に対する毒性の一般的増加を含むものと理解すべきである。

【0349】

非生物学的ストレス

上に挙げたように、幾つかの実施例において、本記載の光増感剤化合物及び組成物は、光酸化条件、渇水(水分欠乏)、過剰の散水(冠水及び水没)、極端な温度(冷温、凍結、暑気)、極端な水準の光(高・低)、放射線(UV-B及びUV-A)、過剰のNa⁺(ナトリウム度)による塩分、化学的な因子(例えば、pH)、鉱物(金属及びメタロイド)毒性、必須栄養素の不足又は過剰、ガス状汚染物質(オゾン、二酸化硫黄)、風、機械的因子、及び他のストレス要因等の1種又は複数の非生物学的ストレスに対する植物の耐性を増加させるために使用することができる。

【0350】

耐寒性

非生物的ストレスが低温ストレスである場合、光増感剤化合物の、単独で、又は、油、界面活性剤及び/若しくはキレート剤等の添加剤と合同での適用は、植物の耐寒性を改善することができる。すなわち、光増感剤化合物の適用によって、典型的には植物の最適又は本来の生長条件で経験するより低温である温度条件に植物が耐えることを可能にすることができる。様々なタイプの低温ストレスは、予期しない霜(例えば健康な作物、果実、穀物、種子又は葉が植物になお存在するときの初秋の霜、又は春植物の生長を始めた後出現する遅霜)、平均生長季より涼冷、本来の冬季条件より低温である、極小の冬季積雪、氷蓄積等が可能である。

10

【0351】

1つの植物についての低温ストレス条件を構成するものが別の植物について低温ストレス条件でない場合もあることは注目されるべきである。USDA帯域地図に関して、帯域9の植物についての低温ストレス条件は、実際、帯域8の植物について本来の生長条件であることもある。同様に、1つのタイプの植物の生存のために必要とする積雪の深さは、第2のタイプの植物には必要にならないこともある。したがって、様々なタイプの低温ストレスが問題の植物のタイプに応じて、可能であることは理解される。

【0352】

本明細書において記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、木本植物、非木本植物及び芝草を含む植物を霜害から保護するために使用されてもよい。霜は、例えば収穫の前、収穫後かつ休前に早霜になり得る。霜は、例えば出芽の後に晩霜になり得る。低温障害はまた冬季温度によって引き起こされる冬枯れになり得、生存可能な枝又は苗条の喪失に帰着し、植物の枯れ死の原因となり得る。本明細書において記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせによって処置される植物は、経済的に又は審美的にかなりの程度で霜、凍結又は低温障害又は損傷に生来影響されやすい、霜又は低温に敏感な植物であり得る。

20

【0353】

低温ストレスに対する抵抗力を上げることは休眠の遅い開始によって例示することができる。植物の休眠は、ドロップイン温度、例えば、低温ストレスの開始が引き金となり得る。低温ストレスに対する植物の抵抗力を上げることによって、温度のさらなる低下が引き金となるまで、植物の休眠を遅らせることができる。

30

【0354】

本明細書において記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、周期的に(例えば休眠を破る時点で春から始まる2又は3週間の間隔で)及び/又は1つ又は複数の処置(例えば秋に2回)の適用により使用してある植物の休眠期間を短縮又は遅らせる反応を提供することができる。

【0355】

本明細書において使用される場合、用語「休眠期間の短縮」は、対照、例えば、処置されていない植物と比較して、休眠期間が短縮した、又は生育期が延長した植物を指す。

【0356】

幾つかの実施例において、本明細書において記載の光増感剤化合物、組成物又は介在期間の間に植物に対する低温ストレスの影響を弱めるのに更に効果的な活性剤との組み合わせの最後の適用の後、収穫工程は、1週、1か月、2か月以上実行されてもよい。

40

【0357】

幾つかのシナリオにおいて、低温ストレスに対する抵抗力は、早霜若しくは晩霜、又は冬季障害に対する抵抗力を含む。幾つかのシナリオにおいて、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、温度の変動(例えば早春の)の間に寒さから初期生育を保護するために使用することができる。幾つかのシナリオにおいて、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、低温の月の間(例えば冬季)に寒さから植物を保護するために使用することができる。

50

【0358】

幾つかのシナリオにおいて、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、低温曝露の始め又は前に(例えば、木に健康で元気のよい十分な群葉がある場合の秋)土壌灌注及び/又は葉面適用(例えば水がはけるまでの噴霧)によって適用することができる。幾つかのシナリオにおいて、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、晩秋及び冬季(例えば暖かい気候)の間に土壌灌注及び/又は葉面適用(例えば水がはけるまでの噴霧)によって適用することができる。幾つかのシナリオにおいて、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、最大の強壮性に達するように、晩秋に土壌灌注によって、次に冬季に葉面適用(例えば水がはけるまでの噴霧)によって適用することができる。

10

【0359】

幾つかのシナリオにおいて、本明細書において記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、1~6か月の間隔(例えば2~3か月ごと)で1~4回適用することができる。後続の低温ストレス症状に対する抵抗力を改善するために、さらなる処置は、春に及び/又は生長する季節の間に適用されてもよい。

【0360】

耐熱性

非生物的ストレスが暑気ストレスである場合、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの適用は、生長季の間に高温に対する耐性を改善することができる。すなわち、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの適用は、植物が典型的には植物の最適又は本来の生長条件で経験するより高い温度条件に耐えることを可能にすることができる。暑気ストレスには、典型的には日陰の生長条件を必要とする植物のための日陰の欠如、又は普通より高い土壌及び空気の温度等の様々な原因があり得る。

20

【0361】

1つの植物についての暑気ストレス条件を構成するものが別の植物について暑気ストレス条件でない場合もあることは注目されるべきである。

【0362】

光酸化耐性

非生物的ストレスが光酸化のストレスである場合、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの適用は、活性酸素種の増加した生成の期間の間にストレスの多い光条件に対する耐性を改善することができる。すなわち、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの適用は、典型的には植物の最適又は本来の生長条件で経験するより高度である光曝露条件(例えば、紫外線照射条件)に植物が耐えることを可能にすることができる。光酸化ストレスには、遊離基の形成を誘発する強い光条件又はある種類の照明等の様々な原因があり得る。

30

【0363】

1つの植物についての光酸化ストレス条件を構成するものが別の植物について光酸化ストレス条件でない場合もあることは注目されるべきである。

【0364】

耐日陰性

日陰ストレス、又は「微光(low light、LL)ストレス」は植物の生長及び品質に影響を及ぼす問題であり得る。非生物的ストレスが日陰ストレスである場合、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの適用は、植物の耐日陰性を改善することができる。すなわち、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの適用は、最適又は本来の生長条件が典型的には部分的又は十分な日光曝露を必要とする植物のための日陰の条件に植物が耐えることを可能にすることができる。様々な種類の日陰ストレスには、長期間の曇天、植物へ日陰を作る過度に生長した近傍の植物若しくは木、又は日当たりがよい植付位置の利用可能性の欠如等の可能性がある。

40

【0365】

日陰は周期的な問題であり得る。例えば、1年のある数か月間、植物の近くに位置する

50

建造物は、植物に影を作り、日陰ストレスの原因となり得る。地球が1年の進路を移動するにつれて、建造物は、もはや別の連続数か月間は植物に影を作らず、次いで、状況は次年の周期で繰り返すことがある。そのような事例において、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、日陰ストレスの期間の開始より前に植物に適用することができ、また日陰ストレスの期間の間に適用することができる。典型的には日陰ストレスの期間のために生じる植物に対する障害は予防又は短縮することができる。

【0366】

幾つかの植物がそれらの最適な生長条件の一部として日陰を必要としているので、日陰条件は、多くの種類の植物に関しては非生物的ストレス条件であると考えられない。1つの植物についての日陰ストレス条件を構成するものが別の植物について日陰ストレス条件でない場合もあることは注目されるべきである。

10

【0367】

渇水耐性

渇水は、土壤水分を使い尽くし、植物を傷つけるのに十分な期間の間の降雨又は灌漑の欠如として定義することができる。植物からの水分損失が、植物の根が水を吸収する能力を越える場合、及び/又は、植物の含水率が普通の植物過程を妨害するのに十分に減少する場合、渇水ストレスは生じる。植物の水に対する必要性が植物の種類、植物の生物季節学的段階、植物の年齢、根の深さ、土壤品質等によって様々であり得るので、渇水条件の影響の厳しさは植物間で様々であり得る。

【0368】

20

本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、渇水の開始前及び/又は渇水の間に植物に適用することができる。本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの適用は、渇水ストレスに対する植物の抵抗力を上げることができる。抵抗力を上げると、同じ渇水ストレスにかかった未処置の植物と比較して植物の品質の維持又は向上を含むことができる。抵抗力を上げると、同じ渇水ストレスにかかった未処置の植物と比較して植物の品質の劣化の減少を含むことができる。植物が適切な降雨や灌漑を受けないと、他のすべての環境ストレスが結合したより、結果として起きる渇水ストレスは生長を縮小しかねない。

【0369】

1つの植物について渇水ストレス条件を構成するものが別の植物について渇水ストレス条件でないことがあることもまた注目されるべきである。

30

【0370】

塩害の防止

塩分は、植物の生長環境中に天然に存在し得る。植物が塩性土壌において、又は他の過度に塩性の条件下で生長している場合、塩分ストレスは、植物に働く浸透力を指す。例えば、塩水の集まり近くで生長する植物は、空気中に又は植物に給水するために使用される水中に存在する塩にさらされ得る。別の例において、冬季の間に運転状況の改善のために道路、歩道及び自動車道表面に施される塩は、近接して生長する植物の土壌へ移動及び/又は浸出することがある。植物の生長環境で塩分含有量がそのように上がった場合、塩分ストレスをもたらす、植物を害する場合がある。

40

【0371】

本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの、植物に対する適用は、塩分ストレスに対する植物の抵抗力を上げることができ、未処置なら出現する植物の品質の劣化を予防又は低減することができる。組み合わせは、塩分ストレスの期間より前、又はその期間の間に適用することができる。

【0372】

1つの植物についての塩分ストレス条件を構成するものが別の植物について塩分ストレス条件でない場合もあることは注目されるべきである。

【0373】

移植ショック耐性

50

1つの生長環境から他への、例えば鉢から花壇又は庭への移植にさらされる植物は、風、直射日光又は新しい土壌条件等の新しい環境条件への曝露の結果として、移植ショックストレスを受けることがある。本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの、植物の根に対する適用は、移植によって引き起こされる植物への影響を低減することができる。幾つかのシナリオにおいて、移植された植物の植物の生長及び/又は発育を妨げるのを、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの適用は、低減又は予防することができる。

【0374】

1つの植物についての移植ショックストレス条件を構成するものが別の植物について移植ショックストレス条件でない場合もあることは注目されるべきである。

【0375】

過剰水又は冠水耐性

植物は健康な植物の生長及び発育のためにはある量の水を必要とするが、水の過剰量に対する植物の曝露(「水ストレス」)は、植物を害する場合がある。本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの、過剰水条件の開始前の植物に対する適用は、植物の水ストレスに対する抵抗力を上げることができる。本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせは、水ストレスの間に適用することができるが、しかし、本明細書に記載の光増感剤化合物、組成物又は組み合わせの希釈が、過剰水のために起こり得る。したがって、過剰水の期間に先立つ前処置はより効果的になり得る。

【0376】

1つの植物についての過剰水ストレス条件を構成するものが別の植物について過剰水ストレス条件でない場合もあることは注目されるべきである。

【0377】

殺虫剤活性

幾つかの実施例において、本記載の化合物及び組み合わせは植物の害虫から植物を保護するために使用することができる。「植物の害虫」又は「害虫」という用語は、本明細書において使用される場合、植物に障害をもたらすと知られているか又はその可能性を有する昆虫及び/又はそれらの幼虫を指すことを理解されたい。幾つかの実施例において、本記載の化合物及び組み合わせは、害虫に光誘導性の死を誘発することができる。

【0378】

幾つかの実施例において、害虫は、半翅目(アブラムシ、コナジラミ、カイガラムシ、コナカイガラムシ、カメムシの群)、鞘翅目(カブトムシの群)、鱗翅目(チョウ、ガの群)、双翅目(ハエの群)、アザミウマ目(アザミウマの群)、直翅目(バッタ、イナゴの群)、膜翅目(スズメバチ、アリの群)、ゴキブリ目(ゴキブリ及びシロアリの群)及びダニ有害生物(ハダニ)の目から選択される。

【0379】

害虫の非限定的な例は以下を含む:ヨトウムシ(例えば、イチモジヨトウ(スポドプテラ・エクシグア(*Spodoptera exigua*)))、根切虫、ルーパー、(例えば、イラクサキンウワバ(トリコプルシア・ニ(*Trichoplusia ni*)))、及びヤガ科のハスモンヨトウ(*heliothines*)、(例えば、ツマジロクサヨトウ(スポドプテラ・フギペルダ(*Spodoptera fugiperda* J. E. S mith)))、シロイチモジヨトウ(スポドプテラ・エクシグア(*Spodoptera exigua* Hubner))、タマナヤガ(アグロティス・イプシロン(*Agrotis ipsilon* Hufnagel))、オオタバコガ(ヘリオティス・ウィレスケンス(*Heliothis virescens* Fabricius))等の鱗翅目の幼虫;メイガ科の穿孔虫、繭を作る昆虫、ウェブワーム、オオタバコガの幼虫、モンシロチョウの幼虫、葉を食い荒らす幼虫(例えば、アワノメイガ(オストリニア・ヌビラリス(*Ostrinia n ubilalis* Hubner)))、ネーブルオレンジワーム(アミュエロイス・トランシテッラ(*Amyelo is transitella* Walker))、ウスギンツトガ(クランブス・カリギノセッルス(*Crambus ca liginosellus* Clemens))、クロオビクロノメイガ(ヘルペトグラマ・リカルシサリス(*H erpetogramma licarsisalis* Walker))等のソッドウェブワーム(メイガ科:ツトガ亜科)、ハマキムシ、ハマキガ科における芽を食害する害虫、種子を食害する害虫、及び、果実を

10

20

30

40

50

食害する害虫(例えば、コドリリング(キュディア・ポモネッラ(*Cydia pomonella* Linnaeus)), ホソバヒメハマキ(エンドピザ・ウィテアナ(*Endopiza viteana* Clemens)), ナシヒメシンクイ(グラポリタ・モレスタ(*Grapholita molesta* Busck)), 並びに、多くの他の経済的に重要な鱗翅目(例えば、コナガ(プルテッラ・キシロステッラ(*Plutella xylostella* Linnaeus)), ワタアカミムシガ(ペクティノポラ・ゴッシピエッラ(*Pectinophora gossypiella* Saunders)), マイマイガ(リュマントリア・ディスパル(*Lymantria dispar* Linnaeus));ヒゲナガゾウムシ、マメゾウムシ及びゾウムシ科(例えば、ワタミゾウムシ(アントノムス・グランディス(*Anthonomus grandis* Boheman)), イネミズゾウムシ(リッソロプトリス・オリュゾピルス(*Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel)), オサゾウムシ(シトピルス・グラナリウス(*Sitophilus granarius* Linnaeus)), ココクゾウムシ(シトピルス・オリュザエ(*Sitophilus oryzae* Linnaeus))), アニユアルブルーグラスウィービル(リストロノトウス・マクリコッリス(*Listronotus maculicollis* Dietz)), ブルーグラスビルバグ(スペノポルス・パルウルス(*Sphenophorus parvulus* Gyllenhal)), ハンティングビルバグ(スペノポルス・ウェナトウス(*Sphenophorus venatus vestitus*)), デンバービルバグ(スペノポルス・キカトリストリアトス(*Sphenophorus cicatristriatus* Fahraeus)))のゾウムシを含む鞘翅目の食葉性幼虫及び成虫、ハムシ科のノミハムシ、ウリハムシ、ネクイムシ、ハムシ、コロラドハムシ(レプティノタルサ・デケムリネアタ(*Leptinotarsa decemlineata*))及びハモグリムシ、ウェスタンコーンルートワーム(ディアブロティカ・ウィルギフェラ・ウィルギフェラ(*Diabrotica virgifera virgifera* LeConte));コガネムシ科(例えば、マメコガネ(ポピッリア・ジャポニカ(*Popillia japonica* Newman)), オリエンタルビートル(アノマラ・オリエンタリス(*Anomala orientalis* Waterhouse)), ノーザンマスクドチェーファー(キュクロケパラ・ボレアリス(*Cyclocephala borealis* Arrow)), サウザンマスクドチェーファー(キュクロケパラ・インマキュラテ(*Cyclocephala immaculata* Olivier)), ブラックターフグラスアテニウス(アタエニウス・スプレトウルス(*Ataenius spretulus* Haldeman)), グリーンジューンビートル(コティニス・ニティダ(*Cotinis nitida* Linnaeus)), アジアンガーデンビートル(マラデラ・カスターネア(*Maladera castanea* Arrow)), メイ/ジューンビートル(*Phyllophaga* spp.)及びヨーロッパコガネムシ(*European chafer*)(リゾトログス・マヤリス(*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky)))のコガネムシ及び他の甲虫;カツオブシムシ科のヒメマルカツオブシ;コメツキムシ科のハリガネムシ;キクイムシ科のキクイムシ;ゴミムシダマシ科のコクヌストモドキ;バッタ、イナゴ及びコオロギ(例えば、クルマバッタ(例えば、メラノプルス・サングイニペス(*Melanoplus sanguinipes* Fabricius, *M. differentialis* Thomas)), アメリカバッタ(例えば、スキストケルカ・アメリカナ(*Schistocerca americana* Drury)), サバクバッタ(スキストケルカ・グレガリア(*Schistocerca gregaria* Forskal)), トノサマバッタ(ロクスタ・ミグラトリア(*Locusta migratoria* Linnaeus)), ブッシュローカスト(*bush locust*)(*Zonocerus* spp.)を含む直翅目の成虫及び幼体;ハモグリムシ、ユスリカ、ミバエ(*Tephritidae*), キモグリバエ(例えば、オスキネッラ・フリット(*Oscinella frit* Linnaeus)), ウジバエを含む双翅目の成虫及び幼虫;メクラカメムシ科のメクラカメムシ、オオヨコバイ科のリーフホッパー(例えば、*Empoasca* spp.)等の半翅目及び同翅目の成虫及び若虫;ハゴロモ上科及びウンカ科のウンカ(例えば、コーンウンカ(ペレグリヌス・マイディス(*Peregrinus maidis*)));ツノゼミ科のツノゼミ;ナガカメムシ科のコバネナガカメムシ(例えば、ヘアリーチンチバグ(ブリッスス・レウコプテルス・ヒルトウス(*Blissus leucopterus hirtus* Montandon))及びサウザンチンチバグ(ブリッスス・インスラリス(*Blissus insularis* Barber)))及び他のマツヘリカメムシ;アワフキムシ科のアワフキ虫;ヘリカメムシ科のヘリカメムシ;ホシカメムシ科のアカホシカメムシ及びホシカメムシ;コナカイガラムシ科のコナカイガラムシ(例えばブラニコックス・キトリ(*Planicoccus citri* Risso)), セミ科のセミ;キジラミ科のキジラミ(例えばミカンキジラミ(*Citrus psyllid*)ディアポリナ・キトリ(*Diaphorina citri*)), コナジラミ科のコナジラミ(シルバリーフコナジラミ(ベミシア・アルゲンティフォリイ(*Bemisia argentifolii*)));アブラムシ科のアブラムシ、例えばワタメロンアブラムシ(アピス・ゴッシュピイ)、エンドウヒゲナガアブ

10

20

30

40

50

ラムシ(アキュルティシフォン・ピスム(*Acyrtisiphon pisum* Harris))、ササゲアブラムシ(アピス・クラッキウオラ(*Aphis craccivora* Koch))、クロマメアブラムシ(アピス・ファバエ(*Aphis fabae* Scopoli))、メロンアブラムシ又はワタアブラムシ(アピス・ゴッシュピイ(*Aphis gossypii* Glover))、リンゴアブラムシ(アピス・ポミ(*Aphis pomi* De Geer))、ユキヤナギアブラムシ(アピス・スピラエアコラ(*Aphis spiraeicola* Patch))、ジャガイモヒゲナガアブラムシ(アウラコルトウム・ソラニ(*Aulacorthum soiani* Kaltenbach))、イチゴケナガアブラムシ(カエトシフォン・フラガエフォリイ(*Chaetosiphon fragaefolii* Cockerell))、ロシアコムギアブラムシ(ディウラフィス・ノクシア(*Diuraphis noxia* Kurdjumov/Mordvilko))、バラリンゴアブラムシ(デュサフィス・プランタギニア(*Dysaphis plantaginea* Paaserini))、リンゴワタムシ(エリオソマ・ラニゲルム(*Eriosoma lanigerum* Hausmann))、モモコフキアブラムシ(ヒュアロプテルス・プルニ(*Hyalopterus pruni* Geoffroy))、ニセダイコンアブラムシ(リパフィス・エリュシミ(*Lipaphis erysimi* Kaltenbach))、コクモツアブラムシ(メトポロフィウム・ディルロドウム(*Metopolophium dirrhodum* Walker))、ジャガイモヒゲナガアブラムシ(マクロシプム・エウフォルビアエ(*Macrosiphum euphorbiae* Thomas))、モモアカアブラムシ(ミュズス・ペルシカエ(*Myzus persicae* Sulzer))、レタスアブラムシ(ナソノウィア・リビスニグリ(*Nasonovia ribisnigri* Mosley))、コブアブラムシ(root aphids and gall aphids)、トウモロコシアブラムシ(ロパロシフム・マイディス(*Rhopalosiphum maidis* Fitch))、ムギクビレアブラムシ(ロパロシフム・パディ(*Rhopalosiphum padi* Linnaeus))、ムギミドリアブラムシ(スキザフィス・グラミヌム(*Schizaphis graminum* Rondani))、ムギヒゲナガアブラムシ(シトビオン・アウエナエ(*Sitobion avenae* Fabricius))、マダラアルファルファアブラムシ(テリオアフィス・マクラタ(*Therioaphis maculata* Buckton))、コミカンアブラムシ(トクサプテラ・アウランティイ(*Toxoptera aurantii* Boyer de Fonscolombe))、ミカンクロアブラムシ(トクサプテラ・キトリキダ(*Toxoptera citricida* Kirkaldy))及びモモアカアブラムシ(ミュズス・ペルシカエ);ネアブラムシ科のネアブラムシ;コナカイガラムシ科のコナカイガラムシ;カイガラムシ科、マルカイガラムシ科及びワタフキカイガラムシ科のカイガラムシ;グンバイムシ科のグンバイムシ;カメムシ科のカメムシ;タマネギアザミウマ(トリプス・タバキ(*Thrips tabaci* Lindeman))、ハナアザミウマ(*Frankliniella* spp.)、及び他の食葉性アザミウマを含むアザミウマ目の成虫及び幼体。農学的有害生物は、またハダニ科のダニ等の無脊椎節足動物:ナミハダニ(例えばテトラニクス・ウルティカエ(*Tetranychus urticae* Koch))、ミカン科からのヒメハダニ(例えば、カンキツヒメハダニ(ブレウイパルプス・レヴィシ(*Brevipalpus lewisi* McGregor)));フシダニ科のサビダニ及びフシダニ並びに他の食葉性ダニを含む。経済的に重要な農業の有害線虫は、(例えばネコブセンチュウ属のネコブセンチュウ、ネグサレセンチュウ属のネグサレセンチュウ、及びユミハリセンチュウ属のユミハリセンチュウ並びに線虫綱、条虫綱、吸虫綱の成員、及び円虫目、カイチュウ目、ギョウチュウ目、桿線虫目、旋尾線虫目及びエノプルス目の鉤頭虫類を含む。

【0380】

植物の種類

本記載の光増感剤化合物及び組成物を様々な種類の植物のために使用することができる。植物は非木本作物植物、木本植物又は芝草であってもよい。植物は、作物植物、果実植物、野菜植物、豆果植物、穀物植物、飼料植物、油種子植物、草地植物、園芸植物、温室植物、家庭植物、花植物、芝生植物、芝草、実の成る木等の樹木、及び微生物病原体及び/又は1種又は複数の非生物的ストレスによって影響を受け得る他の植物からなる群から選択することができる。本記載の化合物のうちの幾つかは、光のある状態又はない状態で、様々な有害な植物の有害生物に対してある程度の毒性を示すことができる。

【0381】

幾つかの実施例において、植物は、サトウキビ、コムギ、イネ、コーン(トウモロコシ)、ジャガイモ、サトウダイコン、オオムギ、サツマイモ、キャッサバ、ダイズ、トマト及び豆果(豆及びエンドウ)からなる群から選択される作物植物である。

【0382】

他の実施例において、植物は、落葉樹及び常緑樹からなる群から選択される樹木である。樹木の例は、これらに限定されないが、カエデの木、柑橘類の木、リンゴの木及び西洋ナシの木等の果樹、オークの木、トネリコの木、松の木、及びエゾマツの木を含む。

【0383】

なお他の実施例において、植物は灌木である。

【0384】

なお他の実施例において、植物は果物又はナッツの植物である。そのような植物の非限定的な例はアセロラ(バルバドスチェリー)、アテモヤ、ゴレンシ(スターフルーツ)、ランブータン、アーモンド、アプリコット、サクランボ、ネクタリン、ピーチ、ピスタチオ、リンゴ、アボカド、バナナ、料理バナナ、イチジク、ブドウ、マンゴー、オリーブ、パイア、西洋ナシ、パイナップル、プラム、イチゴ、グレープフルーツ、レモン、ライム、オレンジ(例えば、ネーブル及びバレンシア)、タンジェロ、タンジェリン、ミカン及びベリー及び小果実植物群からの植物を含む。

【0385】

他の実施例において、植物は野菜植物である。そのような植物の非限定的な例は以下を含む:アスパラガス、豆、ビート、ブロッコリ、中国ブロッコリ、ブロッコリ・レイブ(raab)、芽キャベツ、キャベツ、カリフラワー、白菜(例えば、チンゲンサイ及びmapa)、体葉キャベツ(芥菜(gai choy))、カバロ(cavalo)ブロッコリ、コラード、ケール、コールラビ、ミズナ、カラシナ、からしほうれん草、アブラナ、セロリ、ハヤトウリ、中国冬瓜、シトロンメロン、キュウリ、ガーキン、ヒョウタン、cucuzza、ヘチマ、中国オクラ、ツルレイシ、にがうり、ゴーヤ、中国キュウリ、マスクメロン(true cantaloupe)、カンタロープ、カサバメロン、クレンショウメロン、ゴールデンパーショウメロン(golden pershaw melon)、ハニーデューメロン、ハニーゴール(honey gall)、マンゴーメロン、ペルシヤメロン、パンプキン、ペポカボチャ、冬カボチャ、スイカ、サトイモ(タロイモ)、ナス、ショウガ、チョウセンニンジン、ハーブ及びスパイス(例えば、巻き葉バジル、西洋ヤマハッカ、コリアンダー、メキシコオリガノ、ミント)、日本ハツカダイコン(大根)、レタス、オクラ、コショウ、ジャガイモ、ハツカダイコン、サツマイモ、チョロギ芋(日本アーチョーク)、コーン及びトマト。

【0386】

他の実施例において、植物は、バラ等の花成植物、花を咲かせる灌木又は観賞植物である。そのような植物の非限定的な例は以下を含む:バラ及び他の花成灌木、観葉植物及び花壇用植物、リンゴ、チェリー、モモ及び西洋ナシの木等の実の成る木、実の成らない木、緑陰樹、装飾的な木、及び灌木(例えば、針葉樹、落葉樹及び常緑広葉樹及び木本観賞植物)を含む花成植物及び葉物。

【0387】

幾つかの実施例において、植物は室内植物である。そのような植物の非限定的な例は、キク、ディーフェンバッキア、センネンボク、シダ、クチナシ、ゼラニウム、ベンケイソウ、シュロ、フィロデンドロン、及びシェフレラを含む。

【0388】

幾つかの実施例において、植物は温室で栽培される植物である。そのような植物の非限定的な例は次のものを含む:カッコウアザミ、トウダイグサ、ディーフェンバッキア、ハナミズキ、センネンボク、シダ、クワ、西洋ヒイラギ、トルコギキョウ、モクレン、ラン、シュロ、ツクバネアサガオ、ポインセチア、シェフレラ、ヒマワリ、アグラオネマ(aglaonema)、アスター、ツツジ、ペゴニア、ブロワリア(browallia)、ツバキ、カーネーション、ケイトウ(celosia)、キク、コリウス、コスモス、サルスベリ、シロタエギク、イースターリリー、フクシャ、クチナシ、センボンヤリ、ムギワラギク、ハイビスカス群葉、アジサイ、ホウセンカ、ベンケイソウ、キンセンカ、ニューギニア・インパチエンス、ハナタバコ、フィロデンドロン、スベリヒユ、リーガーペゴニア、キンギョソウ、及びヒャクニチソウ。

10

20

30

40

50

【0389】

組み合わせの相乗効果

幾つかのシナリオにおいて、組み合わせは植物中の微生物病原体の成長の阻害に対して相乗的な応答を示すことができる。「相乗作用」又は「相乗的な」という用語が、本明細書において使用される場合、それらの組み合わせた効果がそれらの個々の効果の合計より高いような、組み合わせ(又は組成物)の2つ以上の成分の相互作用を指すことは理解されるものとする。これは、本記述の文脈においては、窒素含有大環状化合物、油及びキレート剤の2つ以上の作用を含んでもよい。幾つかのシナリオにおいて、窒素含有大環状化合物及び油は、相乗効果的な量で存在することができる。幾つかのシナリオにおいて、窒素含有大環状化合物及びキレート剤は、相乗効果的な量で存在することができる。幾つかのシナリオにおいて、油及びキレート剤は、相乗効果的な量で存在することができる。幾つかのシナリオにおいて、窒素含有大環状化合物、油及びキレート剤は、相乗効果的な量で存在することができる。

10

【0390】

幾つかのシナリオにおいて、S. R. Colby, "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, 20-22頁(1967)に述べられている手法は、相乗作用を評価するために使用することができる。予期された有効性、Eは、次のように表現されてもよい: $E = X + Y(100 - X)/100$ 、ここで、Xは、組み合わせの第1の成分の未処置の対照の%で表現された有効性であり、Yは、組み合わせの第2の成分の未処置の対照の%で表現された有効性である。2つの成分は、観察された有効性が予期された有効性より高い場合に、相乗効果的な量で存在すると言う。

20

【実施例】

【0391】

以下の実験の手順及び実施例の記載において幾つかの短縮形及び頭字語を使用する。当業者はほとんどのこれらの短縮形及び頭字語を理解しているが、表Aにほとんどのこれらの短縮形及び頭字語のリストを示す。

【0392】

【表1】

表 A. 短縮形及び頭字語のリスト

短縮形	意味
Ac ₂ O	無水酢酸
DCM	ジクロロメタン
rt	室温
DMAE	ジメチルアミノエチル
BAE	ブチルアミノエチル
DMAB	ジメチルアミノブチル
DEAEAE	ジエチルアミノエチルアミノエチル
C ₄	n-ブチル
C ₁₂	n-ドデシル
Tf	トリフラート
TMEA	トリメチルアンモニウムエチル
EPOA	エチルホスファートオクチルアンモニウム
T(TMS)SP	トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル
3TP	3-チアペンタニル
4-DMAP	4-ジメチルアミノピリジン
Boc ₂ O	二炭酸ジ-tert-ブチル
AcN	アセトニトリル

30

40

50

【0393】

化合物の調製

クロリンe6(Ce6)をFrontier Scientific社から購入し、無水酢酸をCaledon社から購入し;二炭酸ジ-tert-ブチル、酢酸銅(II)、酢酸亜鉛、99.99%、酢酸パラジウム(II)、クロロトリメチルシラン、MeI、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、N-(n-ブチル)エチレンジアミン(97%)、N,N-ジメチルブタンジアミン(98%)、N,N-ジエチルジエチレントリアミン(98%)、n-ブチルアミン、ドデシルアミン、(2-アミノエチル)トリメチルアンモニウムクロリド塩酸塩(DMAE・HCl)、ポリ(エチレングリコール)モノオレエート(MW 860)、及びトリフリン酸ランタン(III)をSigma-Aldrich社から購入し;(3-アミノプロピル)トリス(トリメチルシロキシ)シランをGelest社から購入し、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルをClariant社から受領し、 α -ヒドロキシ-ポリ(エチレングリコール)- ω -(エチルチオ)エチルアミンをEnroute Interfaces社から受領した。化学薬品をすべて受領した状態で使用した。この調査において使用する溶媒をCaledon社から購入し、使用の前に窒素流の下で活性アルミナカラムを通すことにより乾燥した。報告した収率は、モノ及び二官能基生成物の1:1混合物を仮定した物質収支である。

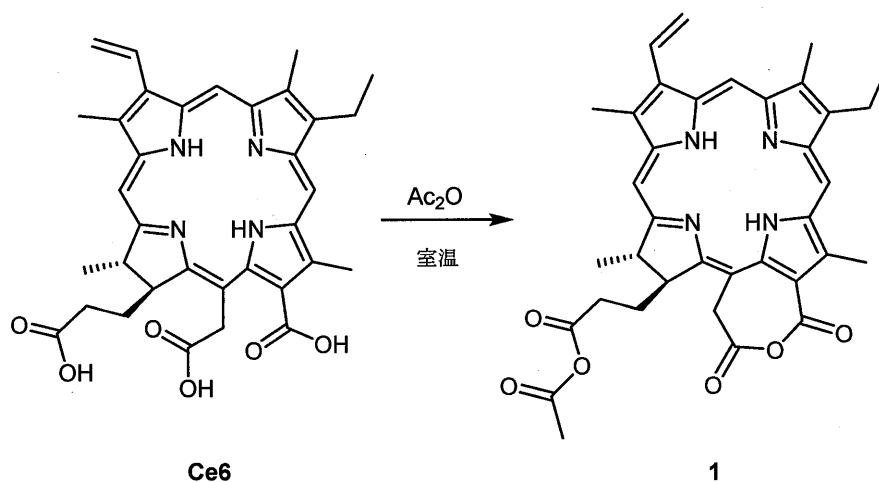
【0394】

^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルはBruker AV-600にて室温で記録した(それぞれプロトンでは600.13MHz、炭素では150.9MHzで)。Agilent 6340イオントラップ質量分析装置を使用して、エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)を遂行した。

化合物1(Ce6Ac ^{17} -Cycl ^{13,15} 二無水物)

【0395】

【化86】



【0396】

乾燥した無水酢酸(44mL)中でクロリンe6(Ce6)(0.261g、0.44mmol)を懸濁した。周囲の光のない状態で反応混合物を室温で20時間攪拌した。減圧下45℃で酢酸及び揮発性有機物を除去した。ジクロロメタン(DCM、20mL)中で残留物を懸濁し濾過した。減圧下でDCMを除去した後、暗紫色の固体として0.250g(91%の収率)の化合物1を得た。

【0397】

^1H NMR (δ , 600.13 MHz, CD_2Cl_2): -0.65 (br, 1H), -0.53 (br, 1H), 1.24 (m, 3H), 1.57 (m, 3H), 1.66 (d, 3H, $J=7.0$ Hz), 2.00 (s, 2H), 2.02 (m, 1H), 2.28 (m, 1H), 2.57 (m, 1H), 2.64 (m, 1H), 3.07 (s, 3H), 3.28 (s, 3H), 3.56 (m, 2H), 3.59 (s, 3H), 4.10 (m, 1H), 4.32 (m, 1H), 4.45 (m, 1H), 5.27 (m, 2H), 6.06 (d, 1H,

$J=11.6$ Hz), 6.23 (d, 1H, $J=17.8$ Hz), 7.85 (m, 1H), 8.49 (s, 1H), 9.20 (s, 1H) 及び 9.48 (s, 1H) ppm.

【0398】

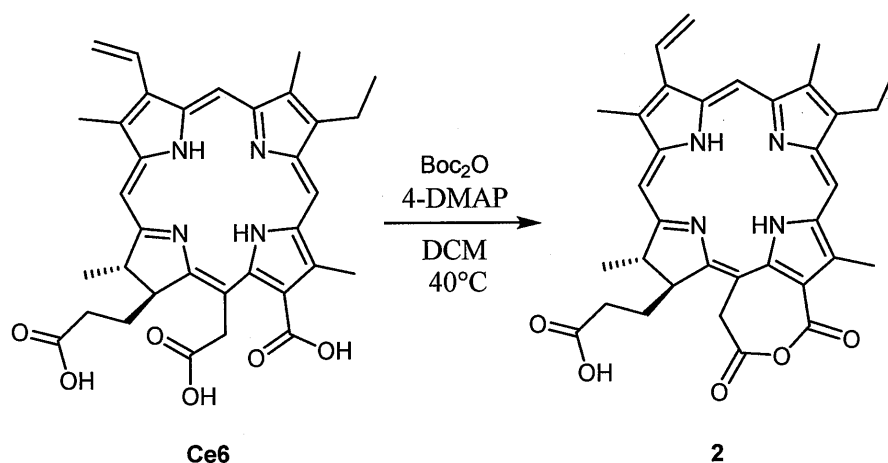
^{13}C NMR (δ , 150.9 MHz, CD_2Cl_2): 11.1, 11.2, 12.1, 17.5, 19.6, 22.4, 23.4, 24.2, 29.4, 30.8, 32.3, 39.2, 40.7, 49.4, 52.3, 94.1, 99.0, 99.1, 104.7, 117.1, 122.9, 128.9, 129.1, 129.4, 131.3, 132.8, 125.5, 136.4, 136.5, 137.8, 141.4, 142.7, 146.4, 149.7, 157.6, 160.9, 165.7, 166.3, 166.8, 168.0 及び 174.3 ppm.

【0399】

MS-ESI(HRMS) m/z 、 $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_6$ の理論値:($\text{M}+\text{H}^+$):621.2635.実測値:621.2708.
化合物2(Ce6-Cycl ^{13,15} 無水物)

【0400】

【化87】



【0401】

DCM(30mL)中のCe6(0.255g、0.427mmol)、二炭酸ジ-tert-ブチル(0.099g、0.441mmol)及び4-ジメチルアミノピリジン(0.004g、0.036mmol)の混合物を40°Cで2時間加熱した。反応混合物を濾過し、溶媒及び揮発分を減圧下40°Cで除去した。得られた固体をヘキサン(3×10mL)を用いて洗浄し、次いで減圧下で乾燥し、化合物2が、0.253g、89%の収率で得られた。

【0402】

MS-ESI(HRMS) m/z 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_5$ の理論値($\text{M}+\text{H}^+$):579.2602.実測値:579.2600.
化合物3a(Ce6-ジ-メチル ^{15,17} エステル)

【0403】

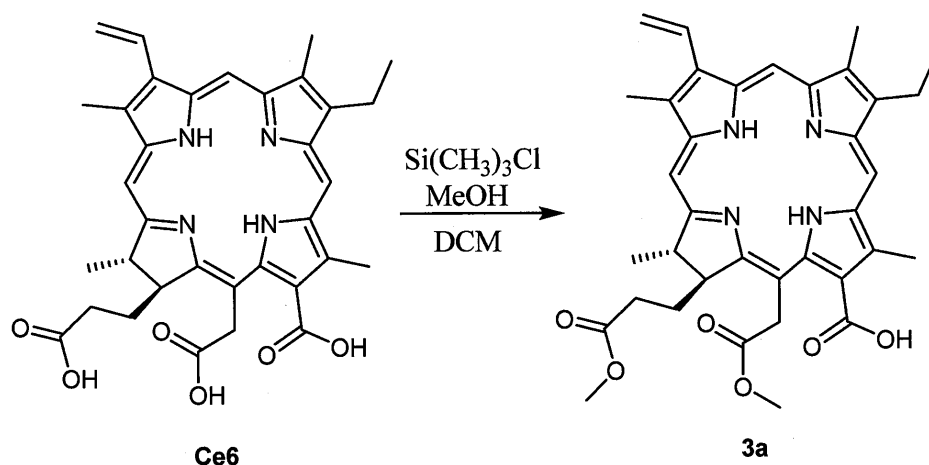
10

20

30

40

50



【 0 4 0 8 】

C=C1C=C(C)C2=C(C)N=C3C(C)=CC(=C1C2)C(=C4C(=C(C)C)N(C)C(=C5C(=C(C)C)C(=O)OCC(=O)O)C(=O)O)C34
 $\xrightarrow[\text{DMF}]{\text{MeI, K}_2\text{CO}_3}$
C=C1C=C(C)C2=C(C)N=C3C(C)=CC(=C1C2)C(=C4C(=C(C)C)N(C)C(=C5C(=C(C)C)C(=O)OC)C(=O)OC)C34

Ce6 **3b**

クロリンe6(1.990g、3.34mmol)のDMF(40mL)溶液に、炭酸カリウム(23.070g、166.92mmol)を添加し;MeI(4.739g、33.38mmol)を滴下した。周囲の光のない状態で終夜N₂下室温で反応混合物を終夜攪拌した後、NH₄Cl飽和水溶液(30mL)を添加した。次いで、得られた混合物をDCM(20mL×3)を用いて抽出し、塩水(5mL)を用いて合わせた有機層を洗浄し、Na₂SO₄で乾燥し、濾過し、真空内で濃縮し、MeOHへ沈殿させた。得られた沈殿を濾過し減圧下で乾燥して純粋な化合物3b(Ce6-トリ-メチルエステル(1.753g、82%の収率)を得た。

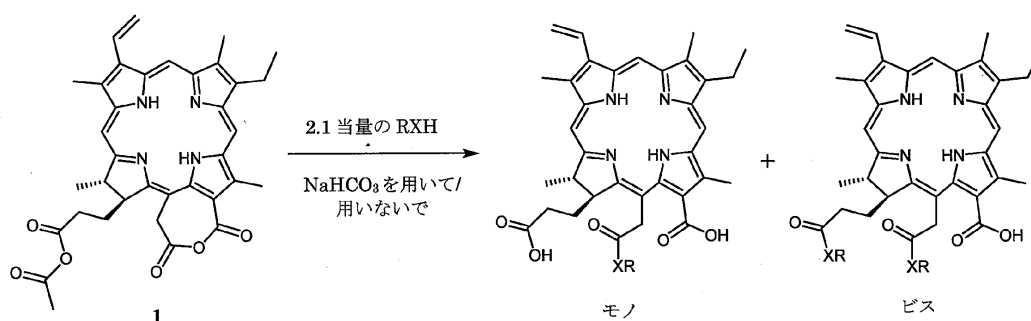
¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃) : -1.56 (s, 1H), -1.42 (s, 1H), 1.58 (m, 3H), 1.67 (m, 3H), 2.12 (m, 2H), 2.47 (m, 1H), 3.15 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.53 (s, 3H), 3.63 (m, 2H), 3.68 (s, 3H), 4.16 (s, 3H), 4.33 (m, 2H), 5.15 (d, 1H, J=18.9 Hz), 5.26 (d, 1H, J=19.0 Hz), 6.00 (d, 1H, J=14.5 Hz), 6.20 (d, 1H, J=17.9 Hz), 7.90 (m, 1H), 8.64 (s, 1H), 9.41 (s, 1H), 9.57 (s, 1H) ppm.

¹³C NMR (δ, 150.9 MHz, CDCl₃): 11.3, 12.2, 12.4, 17.7, 19.7, 23.0, 29.6, 31.1, 49.4, 51.7, 52.2, 53.0, 53.1, 93.6, 102.2, 102.3, 121.8, 123.6, 129.4, 130.6, 134.8, 135.4, 135.5, 135.9, 136.5, 139.5, 145.0, 148.9, 154.8, 167.0, 169.5, 169.6, 173.1, 173.6.

MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₇H₄₃N₄O₆の理論値(M+H⁺):639.3177.実測値:639.3169.
一般手順A

50

【化90】



10

【0414】

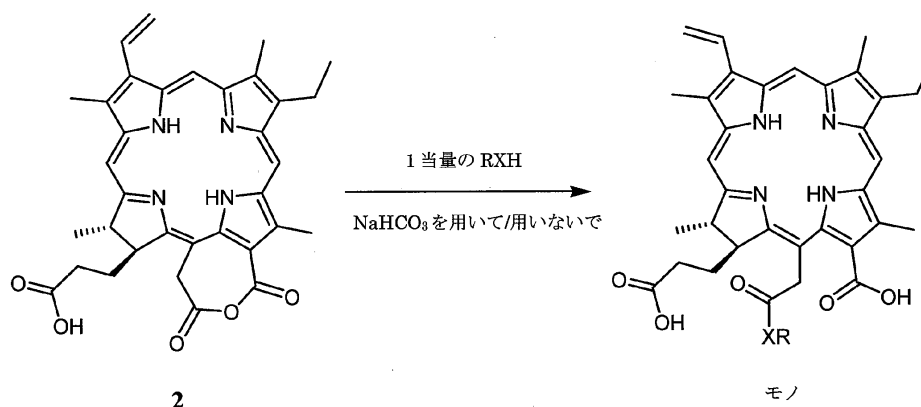
Ce6-ビス-無水物(化合物1)の合成の手順に従って、無水酢酸及び揮発性有機物を真空内で除去した後、得られたCe6-ビス-無水物(暗色固体)をDCM中へ再溶解し濾過し、対応するアミン又はアルコール化合物RXH(X=NH又はO、2.1当量)を添加した。周囲の光のない状態において室温で混合物を終夜攪拌した。反応混合物は濾過し、濃縮し、ジエチルエーテルへ沈殿させた。2度沈殿ステップを繰り返し、得られた沈殿を濾過によって分離し、ジエチルエーテル(5mL×2)を用いて洗浄し、次いで真空内で乾燥した。

20

一般手順B

【0415】

【化91】



30

【0416】

Ce6-モノ-無水物(化合物2)の合成の手順に従って、ヘキサンを用いて洗浄した後、得られたCe6-モノ-無水物をDCM(20mL)に再溶解し、対応するアミン又はアルコール(RXH、X=NH又はO、1当量)を添加した。周囲の光のない状態において4時間室温で混合物を攪拌した。反応混合物を濃縮し、ジエチルエーテル中で沈殿させ、沈殿を濾過によって分離し、エーテル(5mL×2)を用いて洗浄し、DCM(10mL)に沈殿を溶解し、DCM溶液は濾過し、沈殿は2度DCM(5mL)を用いて洗浄した。合わせたDCM溶液は、減圧下で蒸発させ、次いで真空内で乾燥した。

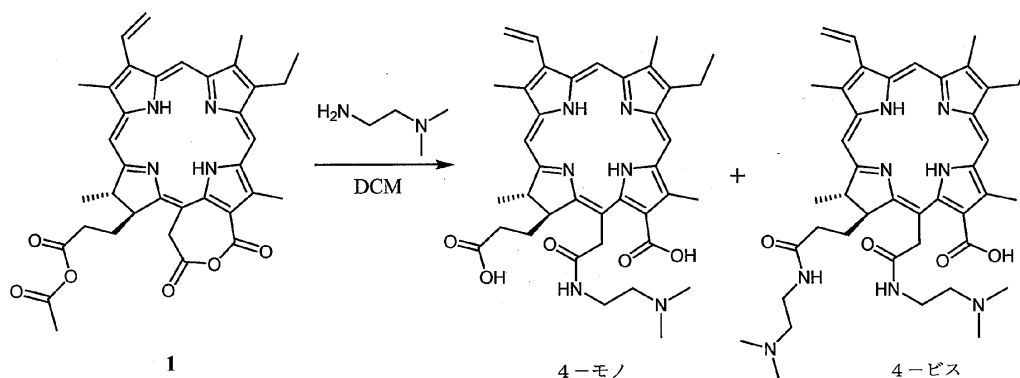
40

化合物4-ミックス(Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド)

【0417】

50

【化 9 2】



10

【0 4 1 8】

一般手順Aに従って、反応体としてCe6(4.9447g、8.30mmol)、無水酢酸(60mL、634.7mmol)、N,N-ジメチルエチレンジアミン(3.0712g、33.2mmol)を使用した。LC-UV-HRMS(ESI)の結果に基づいて1.46:1の比率の化合物4-モノ(Ce6-モノ-DMAE¹⁵アミド)及び化合物4-ビス(Ce6-ジ-DMAE^{15,17}アミド)(94%の収率)の混合物として化合物4-ミックスを得た。

20

【0 4 1 9】

¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃): ¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃): -2.14 (br, 1H), -1.90 (br, 1H), 1.67-1.73 (m, 6H), 1.93-2.11 (m, 9H), 2.25-2.33 (m, 5H), 2.60-2.75 (m, 5H), 3.35 (m, 3H), 3.46 (m, 3H), 3.60 (m, 3H), 3.82 (m, 2H), 4.47-4.50 (m, 2H), 6.15 (d, 1H, J=11.6 Hz), 6.37 (d, 1H, J=17.8 Hz), 8.13 (m, 1H), 8.82, 8.85 (s, 1H), 9.66, 9.67, 9.70 (s, 2H) ppm.

【0 4 2 0】

¹³C NMR (δ, 150.9 MHz, CDCl₃): 11.39, 12.16, 15.29, 17.79, 19.71, 23.03, 23.29, 23.33, 30.76, 31.06, 37.40, 39.25, 39.83, 42.71, 43.29, 43.88, 44.75, 45.35, 49.05, 49.21, 53.22, 56.55, 58.06, 93.65, 93.66, 98.80, 100.0, 100.3, 103.4, 121.3, 129.33, 129.5, 129.7, 131.0, 132.5, 132.8, 133.7, 133.8, 133.9, 134.0, 134.3, 134.5, 135.5, 136.06, 136.13, 137.8, 137.9, 144.1, 144.2, 149.1, 152.9, 153.0, 168.5, 172.8, 175.4, 177.0, 179.2 ppm.

30

【0 4 2 1】

Ce6-モノ-DMAE¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₈H₄₇N₆O₅の理論値(M+H⁺):667.3602.実測値:667.3604.

【0 4 2 2】

Ce6-ジ-DMAE^{15,17}アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₂H₅₇N₈O₄の理論値(M+H⁺):737.4497.実測値:737.4495.

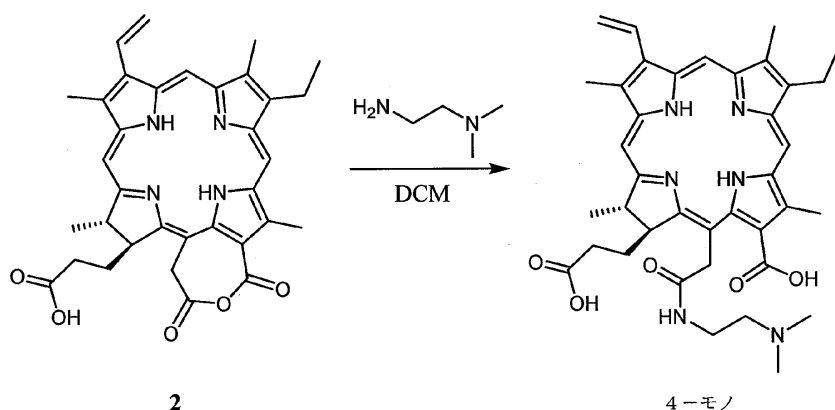
40

化合物4-モノ(Ce6-モノ-DMAE¹⁵アミド)

【0 4 2 3】

50

【化 9 3】



10

【0 4 2 4】

一般手順Bに従って、Ce6(0.254g、0.427mmol)、二炭酸ジ-tert-ブチル(0.099g、0.441mmol)、4-ジメチルアミノピリジン(0.004g、0.036mmol)及びN,N-ジメチルエチレンジアミン(0.040g、0.427mmol)を使用した。暗緑色の固体としてCe6-モノDMAE¹⁵アミドを得た(0.264g、93%の収率)。

20

【0 4 2 5】

¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃) : -2.37 (s, 1H), -1.99 (br, 1H), 1.67 (m, 6H), 1.93-2.11 (m, 6H), 2.22 (m, 2H), 2.37 (m, 2H), 2.51 (m, 2H), 2.74 (br, 2H), 3.30 (s, 3H), 3.50 (m, 6H), 3.75 (s, 2H), 4.46 (br, 2H), 5.33 (br, 1H), 5.86 (br, 1H), 6.14 (d, 2H, J=11.2 Hz), 6.35 (d, 2H, J=17.8 Hz), 8.11 (m, 1H), 8.23 (s, 1H), 9.59 (s, 1H), 9.65 (s, 1H) ppm.

【0 4 2 6】

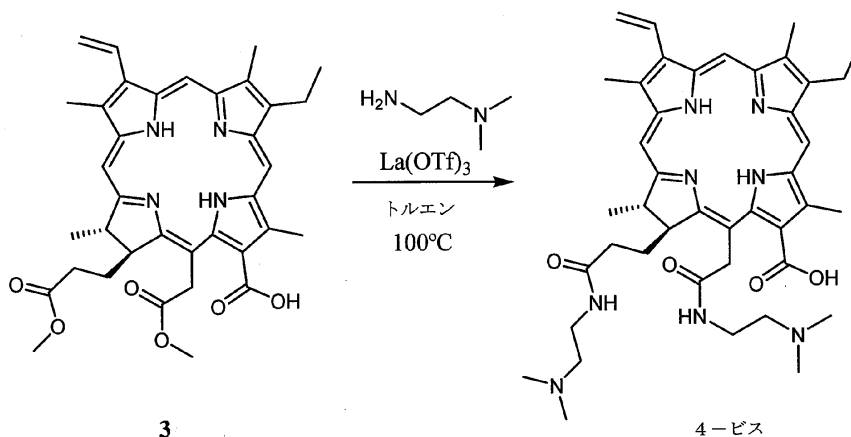
Ce6-モノDMAE¹⁵アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₈H₄₇N₆O₅の理論値(M+H⁺):667.3602.実測値:667.3600.

化合物4-ビス(Ce6-ビス-DMAE^{15,17}アミド)

30

【0 4 2 7】

【化 9 4】



40

【0 4 2 8】

トルエン(50mL)中の化合物3 Ce6-ジ-メチル^{15,17}エステル(0.200g、0.320mmol)、N,N-ジメチルエチレンジアミン(0.0612g、0.65mmol)及びトリフリン酸ランタン(III)(0.0192g、0.032mmol)を24時間100°Cで加熱した。反応混合物を約5mLに減圧下で濃

50

縮し、室温に冷却し、得られた沈殿を濾過によって集め、トルエン(2mL×2)を用いて洗浄し、真空内で乾燥し、暗緑色の固体(0.215g、91%)としてCe6-ジ-DMAE^{15,17}アミドを得た。

【0429】

¹H NMR (δ, 600.13 MHz, DMSO): -2.30 (s, 1H), -1.90 (s, 1H), 1.69-1.72 (m, 6H), 2.19 (m, 12H), 2.23 (m, 2H), 2.45 (m, 4H), 2.67 (m, br, 2H), 2.88 (m, 4H), 3.34 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 3.83 (m, 2H), 4.49 (m, 1H), 4.60 (m, 1H), 6.18 (d, 1H, J=11.6 Hz), 6.47 (d, 1H, J=17.9 Hz), 8.36 (m, 1H), 9.10 (s, 1H), 9.69 (s, 1H), 9.78 (s, 1H) ppm.

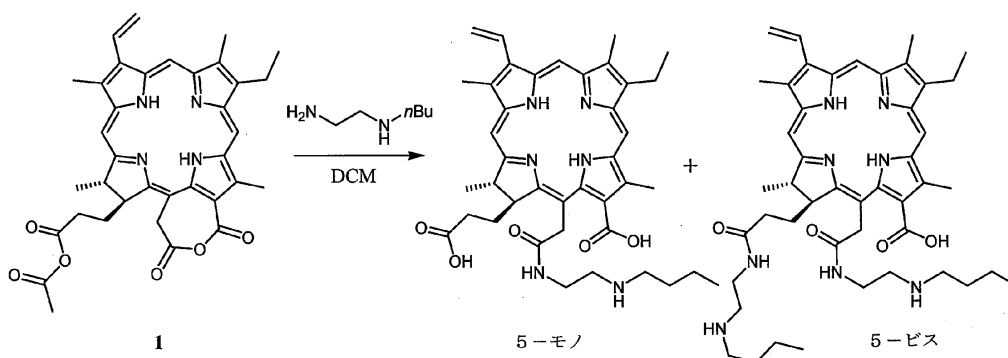
【0430】

Ce6-ジ-DMAE^{15,17}アミド: MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₂H₅₇N₈O₄の理論値(M+H⁺): 737.4497. 実測値: 737.4504.

化合物5-ミックス(Ce6-ミックス-BAE^{15,17}アミド)

【0431】

【化95】



【0432】

一般手順Aに従って、DCM(20mL)に化合物1(0.300g、0.484mmol)を溶解し、N-(n-ブチル)エチレンジアミン(0.115g、0.967mmol)を添加した。暗緑色の固体(0.324g、90%の収率)として化合物5-ミックスを5-モノ(Ce6-モノ-BAE¹⁵アミド)及び5-ビス(Ce6-ジ-BAE^{15,17}アミド)の混合物として得た。

【0433】

¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃): -2.26 (br, 1H), -1.95 (br, 1H), 0.76 (m, 3H), 1.20-1.37 (m, 4H), 1.64 (m, 6H), 2.07-2.30 (m, 2H), 2.40-2.77 (m, 6H), 3.22 (m, 3H), 3.39 (m, 3H), 3.48 (m, 3H), 3.71 (m, 2H), 4.41 (m, br, 2H), 5.52 (br, 2H), 6.01 (d, 1H, J=10.7), 6.24 (m, 1H), 8.00 (m, 1H), 8.85 (s, 1H), 9.60 (br, 2H) ppm.

【0434】

¹³C NMR (δ, 150.9 MHz, CDCl₃): 11.4, 12.1, 12.2, 13.4, 13.7, 17.8, 19.8, 20.2, 22.7, 23.2, 23.5, 27.6, 27.8, 30.9, 31.3, 34.2, 36.5, 39.6, 39.9, 45.0, 46.8, 47.0, 47.5, 48.1, 48.8, 53.5, 94.1, 99.0, 100.4, 102.3, 121.3, 129.4, 129.7, 131.2, 132.5, 133.9, 134.0, 134.2, 135.2, 136.2, 138.1, 144.2, 149.3, 153.1, 168.7, 169.4, 175.8, 176.0, 177.4, 180.7 ppm.

【0435】

Ce6-モノ-BAE¹⁵アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₀H₅₁N₆O₅の理論値、(M+H⁺): 69

5.3915.実測値:695.3916.

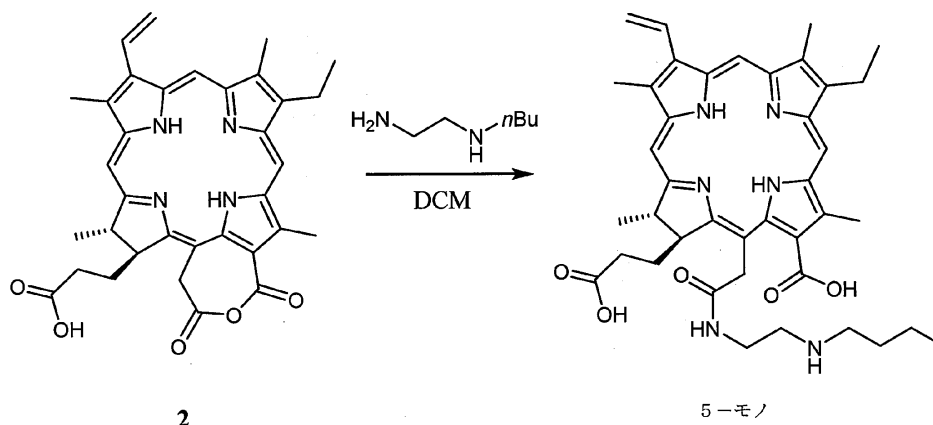
【0436】

Ce6-ジ-BAE^{15,17}アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₆H₆₅N₈O₄の理論値、(M+H⁺):793.5123.実測値:793.5121.

化合物5-モノ(Ce6-モノ-BAE¹⁵アミド)

【0437】

【化96】



【0438】

一般手順Bに従って、Ce6(0.318g、0.533mmol)、二炭酸ジ-tert-ブチル(0.118g、0.540mmol)、4-ジメチルアミノピリジン(0.003g、0.025mmol)及びN-(n-ブチル)エチレンジアミン(0.064g、0.533mmol)を使用した。暗緑色の固体としてCe6-モノ-BAE¹⁵アミドを得た(0.322g、87%の収率)。

【0439】

¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃): -2.33 (s, 1H), -1.99 (br, 1H), 0.68 (m, 3H), 1.20 (br, 2H), 1.37 (br, 2H), 1.61 (br, 6H), 2.19 (m, 2H), 2.41 (m, 2H), 2.76 (m, 4H), 3.22 (m, 3H), 3.38 (m, 3H), 3.48 (m, 3H), 3.70 (m, 2H), 4.37 (br, 1H), 4.44 (br, 1H), 5.49 (br, 2H), 6.01 (d, 1H, J = 10.7), 6.23 (m, 1H, J=17.4), 8.01 (m, 1H), 8.78 (s, 1H), 9.59 (br, 2H) ppm.

【0440】

¹³C NMR (δ, 150.9 MHz, CDCl₃): 11.4, 12.0, 12.2, 13.2, 13.7, 17.7, 19.5, 19.7, 20.1, 23.5, 27.5, 30.4, 32.9, 36.6, 39.6, 44.7, 46.7, 47.6, 48.8, 53.3, 94.0, 99.0, 100.3, 102.4, 121.2, 128.6, 129.3, 129.7, 131.4, 132.5, 133.7, 133.9, 134.3, 135.3, 136.1, 137.9, 144.1, 149.4, 153.0, 168.2, 169.0, 175.5, 175.9, 180.2 ppm.

【0441】

Ce6-モノ-BAE¹⁵アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₀H₅₁N₆O₅の理論値(M+H⁺):695.3915.実測値:695.3916.

化合物6-ミックス(Ce6-ミックス-DMAB^{15,17}アミド)

【0442】

10

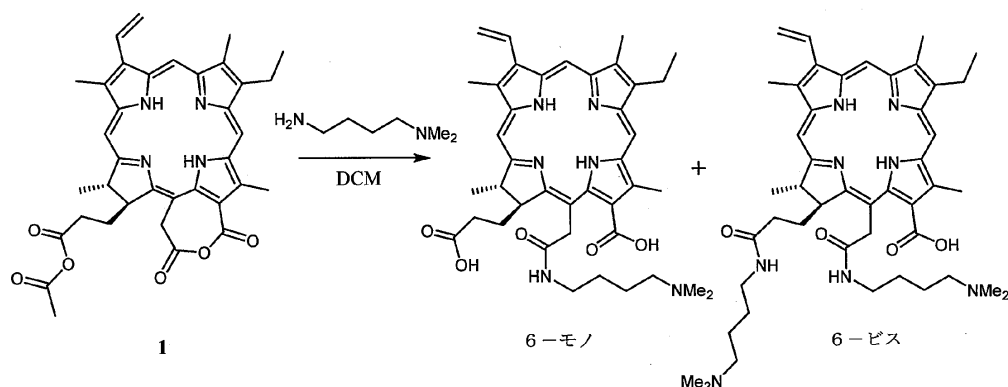
20

30

40

50

【化 9 7】



10

【0 4 4 3】

一般手順Aに従って、Ce6-ビス-無水物(0.306g、0.493mmol)をDCM(20mL)に溶解し、N,N-ジメチルブタンジアミン(0.117g、0.988mmol)を添加した。暗緑色の固体(0.345g、94%の収率)としての6-モノ(Ce6-モノ-DMAB¹⁵アミド)及び6-ビス(Ce6-ジ-DMAB^{15,17}アミド)の混合物として化合物6-ミックスを得た。

20

【0 4 4 4】

¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃): 1.533-1.82 (m, 18H), 1.91 (m, 4H), 2.15 (m, 2H), 2.28 (m, 3H), 2.25-3.02 (m, 5H), 3.21 (s, 3H), 3.37-3.52 (m, 6H), 3.66 (m, 2H), 4.32-4.53 (m, 2H), 6.05 (d, 1H, J= 11.6 Hz), 6.25 (d, 1H, J=17.6 Hz), 8.02 (m, 1H), 8.79 (s, 1H), 9.55 (s, 1H), 9.59 (s, 1H) ppm.

【0 4 4 5】

¹³C NMR (δ, 150.9 MHz, CDCl₃): 11.2, 12.1, 17.7, 19.5, 21.5, 21.7, 22.2, 22.3, 23.4, 23.5, 23.6, 24.5, 26.0, 26.3, 31.2, 34.6, 38.3, 38.7, 39.2, 41.8, 42.2, 42.7, 42.8, 48.5, 49.2, 53.3, 55.8, 56.6, 57.0, 94.1, 98.7, 99.6, 99.9, 103.5, 121.3, 129.2, 129.5, 131.0, 132.6, 132.8, 133.4, 133.5, 133.7, 133.8, 134.9, 135.2, 136.2, 137.5, 144.0, 149.0, 152.6, 152.8, 168.3, 173.8, 175.3, 177.5, 179.5 ppm.

30

【0 4 4 6】

Ce6-モノ-DMAB¹⁵アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₀H₅₁N₆O₅の理論値(M+H⁺):695.3915.実測値:695.3913.

【0 4 4 7】

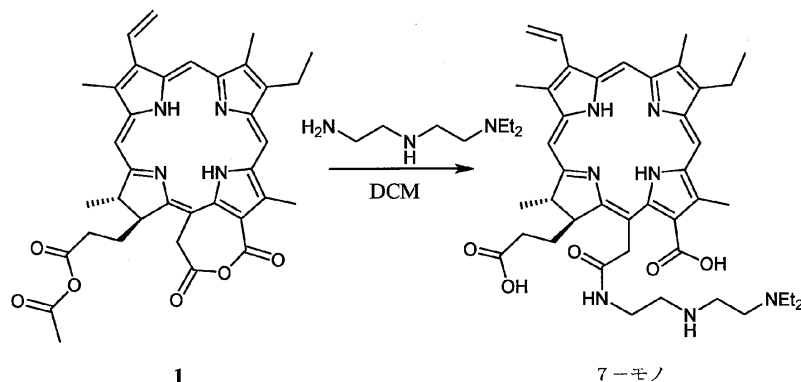
Ce6-ジ-DMAB^{15,17}アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₆H₆₅N₈O₄の理論値、(M+H⁺):793.5123.実測値:793.5125.

化合物7-モノ(Ce6-モノ-DEAEAE¹⁵アミド)

【0 4 4 8】

40

【化 9 8】



10

【0 4 4 9】

一般手順Aに従って、DCM(20mL)中の化合物1(0.578g、0.932mmol)及びN,N-ジエチルジエチレントリアミン(98%)(0.303g、1.865mmol)を使用した。得られた粗製の化合物7-ミックス(Ce6-モノ-DEAEAE¹⁵アミド及びCe6-ビス-DEAEAE^{15,17}アミドの混合物)は後処置にかけた。化合物7-モノ(Ce6-モノ-DEAEAE¹⁵アミド)は後処置の後に分離されたただ一つの生成物だった。化合物7-モノを単離し、暗緑色の固体を得た(0.422g、56%の収率)。

20

【0 4 5 0】

¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃) : -2.36 (br, 1H), -2.02 (br, 1H), 1.04 (m, 6H), 1.64-1.73 (m, 6H), 1.98-2.27 (m, 2H), 2.37-2.80 (m, 6H), 2.53 (m, 2H), 3.09-3.55 (13H), 3.66 (br, 4H), 4.38 (m, 2H), 5.30 (br, 2H), 6.01 (m, 2H), 6.23 (m, 2H), 7.61 (m, 1H), 8.01 (m, 1H), 8.76 (s, 1H), 9.56 (s, 1H) ppm.

【0 4 5 1】

¹³C NMR (δ, 150.9 MHz, CDCl₃): 10.2, 11.4, 11.8, 12.2, 17.8, 19.7, 23.4, 31.2, 34.2, 36.8, 39.7, 45.5, 46.6, 48.6, 49.0, 51.8, 53.5, 94.0, 100.1, 121.3, 129.3, 131.2, 132.6, 133.6, 133.9, 135.5, 136.1, 137.8, 144.1, 149.2, 152.8, 168.6, 171.1, 175.5, 176.8, 179.5 ppm.

30

【0 4 5 2】

Ce6-モノ-DEAEAE¹⁵アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₂H₅₆N₇O₅の理論値(M+H⁺): 738.4337.実測値:738.4350.

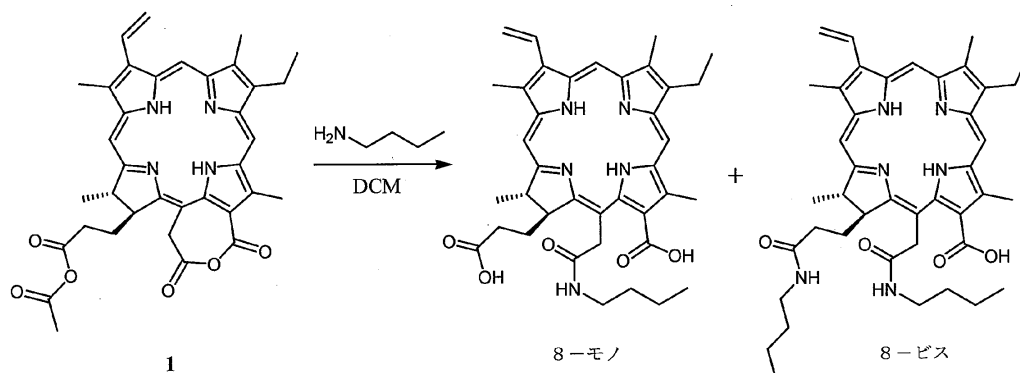
化合物8-ミックス(Ce6-ミックス-C₄^{15,17}アミド)

【0 4 5 3】

40

50

【化 9 9】



10

【0 4 5 4】

一般手順Aに従って、化合物1(0.301g、0.486mmol)、n-ブチルアミン(0.0746g、0.102mmol)及びNaHCO₃、0.2024g(2.528mmol)を使用した。暗色の固体(0.295g、90%の収率)として化合物8-モノ(Ce6-モノ-C4¹⁵アミド)及び化合物8-ビス(Ce6-ビス-C4¹⁵17アミド)の混合物8-ミックスを得た。

20

【0 4 5 5】

¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃): -1.92 (br, 1H), -2.14 (s, 1H), 0.93-1.25 (m, 9H), 1.57-1.63 (m, 5H), 1.71-1.75 (m, 5H), 2.17-2.26 (m, 2H), 2.69-2.79 (m, 2H), 2.79-2.98 (m, 4H), 3.36 (m, 3H), 3.53 (m, 3H), 3.66 (m, 3H), 3.83 (m, 2H), 4.51 (m, 2H), 6.16 (d, 2H, J=11.6), 6.38 (d, 2H, J=17.8), 8.15 (m, 1H), 8.87, 8.88 (s, 1H), 9.74, 9.75 (s, 1H) ppm.

【0 4 5 6】

¹³C NMR (δ, 150.9 MHz, CDCl₃): 11.3, 11.4, 12.2, 12.3, 13.3, 13.5, 17.7, 19.55, 19.64, 19.7, 19.8, 19.9, 23.5, 23.7, 30.1, 30.8, 31.0, 33.2 (m), 38.7, 39.6, 39.7, 40.3, 40.4, 49.0, 53.1, 93.4, 94.2, 99.2, 99.3, 100.6, 100.7, 101.6, 102.4, 121.3, 121.4, 129.3, 129.5, 129.6, 129.7, 131.3, 133.2, 133.8, 133.9, 134.1, 134.3, 135.0, 135.1, 136.2, 138.0, 144.3, 144.4, 149.4, 153.1, 167.3, 172.1, 174.6, 175.8, 179.3 ppm.

30

【0 4 5 7】

Ce6-モノ-C4¹⁵アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C38 H46 N5 O5の理論値(M+H⁺):652.3493.実測値:652.3491.

【0 4 5 8】

Ce6-ビス-C4¹⁵,17アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C42 H55 N6 O4の理論値、(M+H⁺):707.4279.実測値:707.4277.

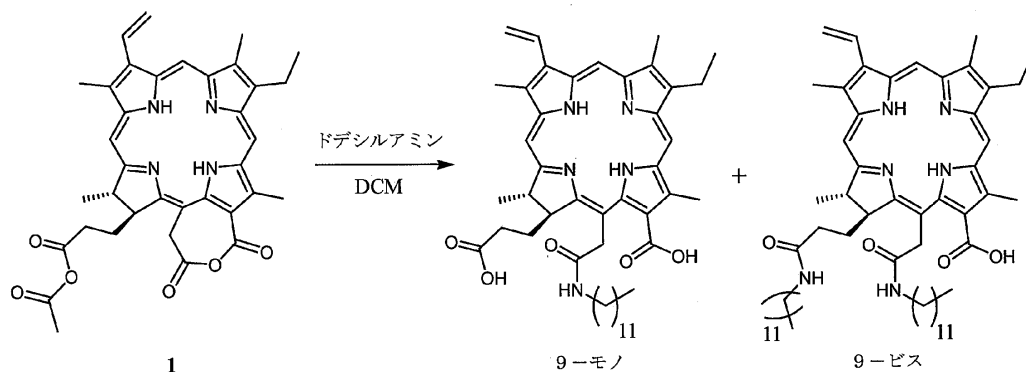
40

化合物9-ミックス(Ce6-ミックス-C12¹⁵,17アミド)

【0 4 5 9】

50

【化100】



10

【0460】

一般手順Aに従って、化合物1(0.301g、0.486mmol)及びドデシルアミン(0.1886g、1.018mmol)及び NaHCO_3 (0.2054g、2.445mmol)を使用した。低温のヘキサン(氷浴中)中へ濃縮DCM溶液の沈殿を2度繰り返して、暗緑色の固体(0.339g、82%の収率)として化合物9-モノ(Ce6-モノ-C12¹⁵アミド)及び9-ビス(Ce6-ビス-C12^{15,17}アミド)の混合物9-ミックスを得た。およそ1:1.25の比率で生成物が形成された。

20

【0461】

^1H NMR (δ , 600.13 MHz, CDCl_3): -1.82 (brs, 2H), 0.7-0.8 (m, 23H), 0.8-1.2 (m, 25H), 1.2-1.4 (24H), 1.6 (bs, 9H), 2.2, 2.4, 2.8 (bs, 3 x 1H), 3.1-3.3 (m, 9H), 3.40 (m, 5H), 3.58 (m, 5H), 3.69 (m, 5H), 3.43 (bs, 3H), 5.4 (bs, 2H), 6.16 (d, 2H, $J=11.6$), 6.38 (d, 2H, $J=17.8$), 7.98 (m, 1H), 8.74 (s, 1H), 9.54 (bs 1H), 9.68 (s, 1H) ppm.

【0462】

^{13}C NMR (δ , 150.9 MHz, CDCl_3): 17.7, 19.7, 22.6, 23.3, 23.4, 26.7, 26.8, 26.9, 30.0 (複雑なm), 31.8 (m), 39.5, 39.7, 40.3, 49.2, 53.3, 94.1, 99.0 (x2), 101.8, 121.9, 129.3 (x2), 130.2, 130.4, 135.0, 136.0, 139.3, 144.8, 169.5, 170.1, 172.9, 174.5 ppm.

30

【0463】

Ce6-モノ-C12¹⁵アミド、MS-ESI(HRMS) m/z 、 $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_5\text{O}_5$ の理論値($M+H^+$):764.4745.実測値:764.4750.

【0464】

Ce6-ビス-C12^{15,17}アミド、MS-ESI(HRMS) m/z 、 $\text{C}_{58}\text{H}_{87}\text{N}_6\text{O}_4$ の理論値、($M+H^+$):931.6783.実測値:931.6788.

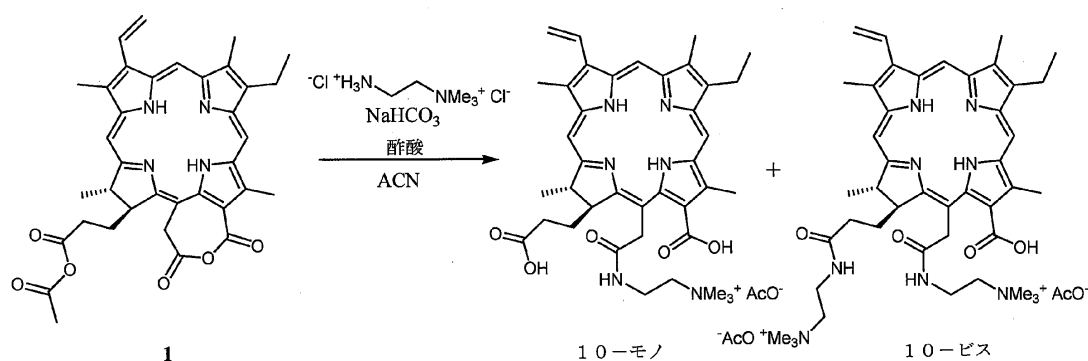
化合物10-ミックス(Ce6-ミックス-TMEA^{15,17}アミドアセテート)

【0465】

40

50

【化101】



10

【0466】

化合物1(0.300g、0.486mmol)、(2-アミノエチル)トリメチルアンモニウムクロリド塩酸塩(0.1712g、0.978mmol)、及びNaHCO₃(無水CH₃CN(20mL)中の0.206g(2.447mmol))を使用した。反応混合物に酢酸(1mL)を添加し、30分間反応混合物を攪拌した。溶媒及び揮発分の除去後、残留物はDCM(10mL×3)を用いて洗浄し、合わせたDCM溶液を濃縮し、ジエチルエーテルへ沈殿させ、真空内で乾燥した。暗緑色の固体(0.295g、90%の収率)として化合物10-モノ(Ce6-モノ-TMEA¹⁵アミド)及び化合物10-ビス(Ce6-ビス-TMEA¹⁵,17アミド)の混合物として10-ミックスを得た。

20

【0467】

¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃): -1.52 (br, 2H), 1.53 (m, 5H), 1.77 (m, br, 6H), 2.03 (m, br, 9H), 2.44-2.52 (m, 12H), 2.72 (br, 2H), 3.01-3.55 (m, 15H), 4.29 (m, br, 2H), 6.04 (d, 1H, J=11.6 Hz), 6.23 (d, 1H, J=17.8Hz), 7.97 (m, 1H), 8.21 (m, 1H), 8.21 (br, 1H), 9.48 (br, 1H), 9.54 (br, 1H) ppm.

【0468】

¹³C NMR (δ, 150.9 MHz, CDCl₃): 11.2, 12.0, 12.1, 17.6, 19.5, 22.2, 22.3, 23.3, 23.4, 33.0, 33.9, 38.5, 40.9, 48.6, 48.7, 52.2, 52.7, 52.9, 53.0, 53.6, 63.4, 63.9, 64.6, 98.7, 99.6, 121.4, 129.4, 130.6, 133.4, 133.8, 135.2, 136.2, 137.5, 144.1, 148.9, 152.6, 168.2, 171.7, 174.2, 174.9, 176.0, 178.0 ppm.

30

【0469】

Ce6-モノ-TMEA¹⁵アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₉H₅₀N₆O₅の理論値(M+H⁺):681.3759.実測値:681.3755.

【0470】

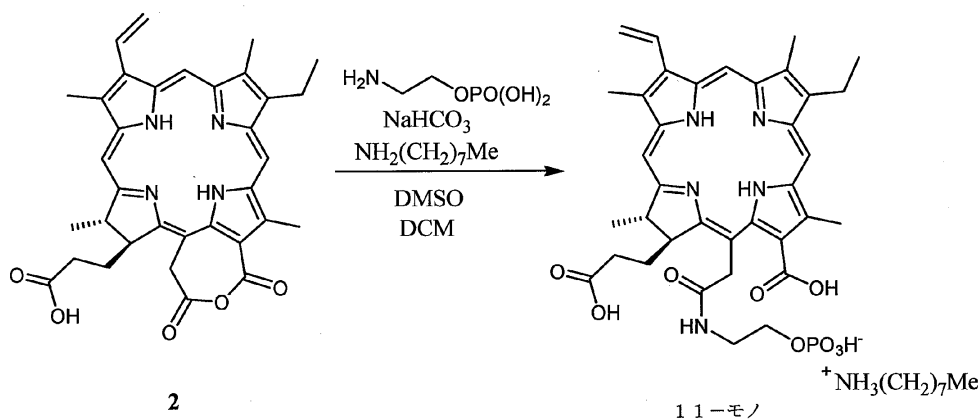
Ce6-ジ-TMEA¹⁵ 17アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₄H₆₂N₈O₄の理論値、(M+H⁺):765.4810.実測値:765.4815.

化合物11-モノ(Ce6-モノ-EP OA¹⁵)

【0471】

40

【化102】



10

【0472】

2-アミノエチル二水素リン酸、0.186g(1.29mmol)及び無水DMSO(20mL)中のNaHCO₃、0.542g(6.545mmol)を30分間室温で攪拌し、化合物2(0.400g、DCM10mL中0.645mmol)のDCM溶液を滴下した。室温で混合物を、周囲の光のない状態において終夜攪拌した。反応混合物は真空(80℃、0.1mmHg)下で蒸発させた。得られた固体に、DCM(20mL)中のオクチルアミンを添加し、30分間室温で攪拌した。混合物は濾過し、濃縮し、ジエチルエーテルへ沈殿させた。2度沈殿ステップを繰り返し、得られた沈殿を濾過によって単離し、ジエチルエーテル(5mL×2)を用いて洗浄し、次いで、真空内で乾燥した。暗緑色の固体(0.205g、44%)として化合物11-モノ(Ce6-モノ-EP¹⁵アミド)を得た。

20

【0473】

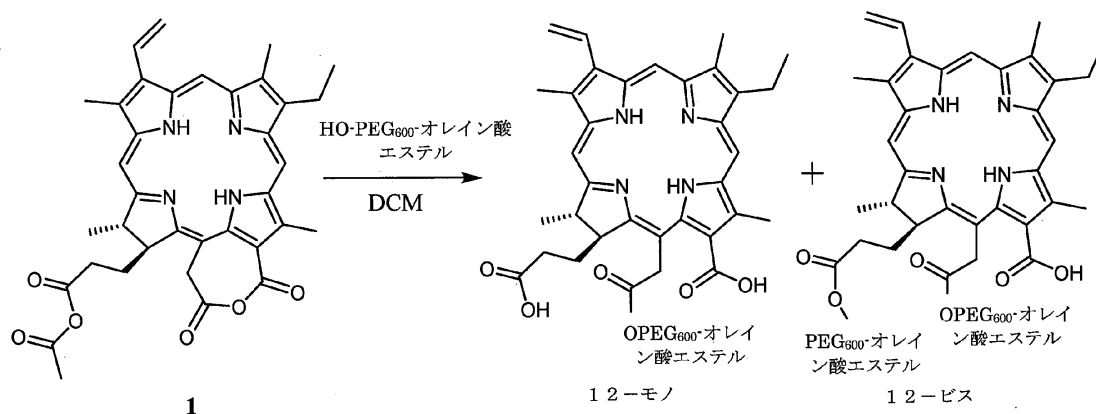
MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₆H₄₃N₅O₉Pの理論値、(M+H⁺):720.2793.実測値:720.2799;(M+Na⁺):742.2612.実測値:742.2612.オクチルアミン(M+H⁺)m/zは130.1592に見られた。

化合物12-ミックス(Ce6-ミックス-PEG₆₀₀-オレイン酸^{15,17}エステル)

30

【0474】

【化103】



40

【0475】

DCM(20mL)中の化合物1(0.501g、0.810mmol)に、NaHCO₃(2g、23.8mmol)及びポリエチレングリコールモノオレエート、MW860(1.385g、1.610mmol)を添加した。

50

光のない状態において室温で終夜撹拌した後に、反応混合物は濾過し、濃縮し、ジエチルエーテルへ沈殿させた。沈殿ステップを2度繰り返し、合わせた沈殿を真空内で乾燥した。12-モノ(Ce6-モノ-PEG₆₀₀¹⁵-オレイン酸エステル)及び12-ビス(Ce6-ビス-PEG₆₀₀^{15,17}-オレイン酸エステル)(0.720g、80%の収率)の混合物として12-ミックスを得た。

【0476】

¹H NMR (δ, 600.13 MHz, CDCl₃) : -2.3 (bs, 1H), -1.9 (br, 1H), 0.80 (s, 1H), 1.22 (m, 7H), 1.4-1.7 (m, 9H), 1.8-2.3 (m, 7H), 2.3-3.8 (m, 77H), 3.8-4.4 (m, 5H), 5.27 (bs, 1H), 5.4-5.9 (m 2H), 6.01 (d, 2H, J=11.6), 6.24 (d, 2H, J=17.8), 8.00 (m, 1H), 8.70 (m, 1H), 9.56 (s, 2H) ppm.

【0477】

¹³C NMR (δ, 150.9 MHz, CDCl₃) : 11.4, 12.2, 14.1, 17.8, 19.7, 22.7, 23.3, 24.9, 27.1, 29.1, 29.5 (多数のシグナル), 34.2, 49.0, 63.5, 69 (多数のシグナル), 93.7, 98.7, 102.7, 121.0, 125.7, 129.7, 130.1, 133.7, 135.9, 136.2, 143.9, 149.2, 173.8 ppm.

【0478】

Ce6-モノ-PEG₆₀₀¹⁵-オレイン酸エステル:MS-ESI m/z、(M+H⁺)m/z 1169.3に6つのEO単位を有する一連のピークがあり、44Daのピーク間質量増分又は減分を含むピークを中心としている。

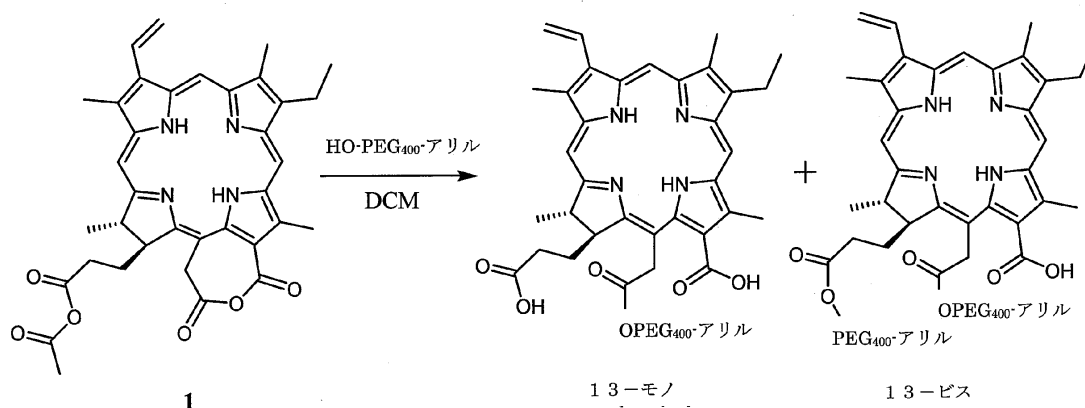
【0479】

Ce6-ジ-PEG₆₀₀^{15,17}-オレイン酸エステル:MS-ESI m/z、(M+H⁺)m/z 1521.5に6つのEO単位を有する一連のピークがあり、44Daのピーク間質量増分又は減分を含むピークを中心としている。

化合物13-ミックス(Ce6-ミックス-PEG₄₀₀-アリル^{15,17}エステル)

【0480】

【化104】



【0481】

DCM(20mL)中の化合物1(0.417g、0.672mmol)に、NaHCO₃(1.035g、11.9mmol)及びポリエチレングリコールモノアリルエーテル、¹H NMRを基準にしてMW388、(0.521g、1.344mmol)を添加した。光のない状態において室温で終夜撹拌した後、反応混合物は濾過し、濃縮し、ジエチルエーテルへ沈殿させ、2度沈殿ステップを繰り返した。合わせた沈殿を真空内で乾燥した。13-モノ(Ce6-モノ-PEG₄₀₀¹⁵-アリルエステル)及び13-ビス(Ce6-ビス-PEG₄₀₀^{15,17}-アリルエステル)の混合物として13-ミックス(0.780g、80%の収率)を得た。

【0482】

Ce6-モノ-PEG₄₀₀¹⁵-アリルエステル:MS-ESI m/z、(M+H⁺)m/z 1033.3に8つのEO単位を有する一連のピークがあり、44Daのピーク間質量増分又は減分を含むピークを中

心としている。

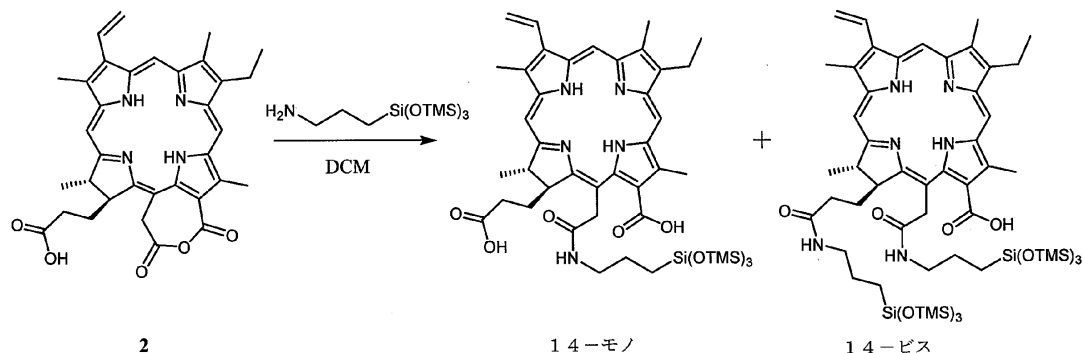
【0483】

Ce6-ビス-PEG₄₀₀^{15,17}-アリルエステル:MS-ESI m/z、(M+H⁺)m/z 1161.4に8つのEO単位を有する一連のピークがあり、44Daのピーク間質量増分又は減分を含むピークを中心としている。

化合物14-ミックス(Ce6-ミックス-T(TMS)SP^{15,17}アミド)

【0484】

【化105】



【0485】

DCM(20mL)中の化合物1(0.201g、0.323mmol)に、(3-アミノプロピル)トリス(トリメチルシロキシ)シラン(0.228g、0.645mmol)を添加した。光のない状態において室温で終夜攪拌した後、溶媒及び揮発分を真空内で除去し、残留物はヘキサン(20mL)に溶解し、濾過し、真空内で蒸発させ、乾燥した。化合物14-モノ(Ce6-モノ-T(TMS)SP¹⁵アミド)及び14-ビス(Ce6-ビス-T(TMS)SP^{15,17}アミド)の混合物として14-ミックスを得た(0.3081g、87%の収率)。

【0486】

Ce6-モノ-T(TMS)SP¹⁵アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₆H₇₀N₅O₈Si₄の理論値(M+H⁺):932.4296.実測値:932.4288.

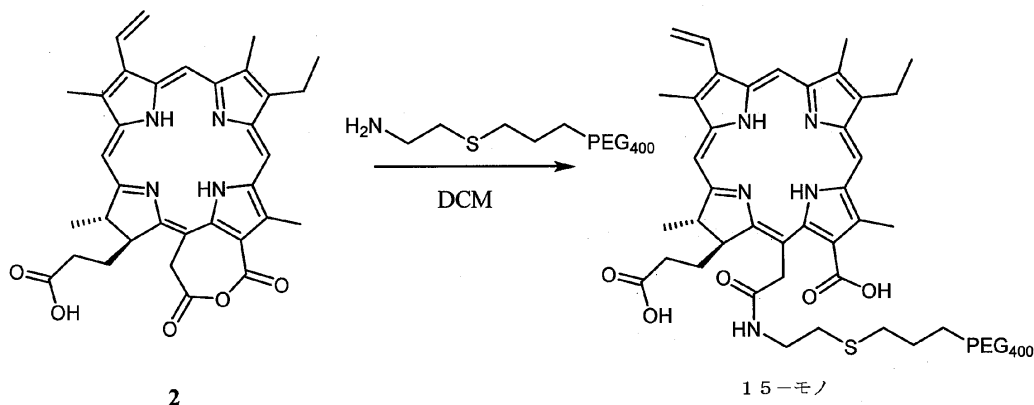
【0487】

Ce6-ビス-T(TMS)SP^{15,17}アミド、MS-ESI(HRMS)m/z、C₅₈H₁₀₃N₆O₁₀Si₈の理論値、(M+H⁺):1267.5884.実測値:1267.5876.

化合物15-モノ(Ce6-モノ-3TP-PEG₄₀₀¹⁵アミド)

【0488】

【化106】



【0489】

一般手順Bに従って、化合物2(0.243g、0.420mmol)及び α -ヒドロキシ-ポリ(エチレングリコール)- ω -(エチルチオ)エチルアミン(0.195g、0.420mmol)を使用した。暗緑色の固体(0.394g、90%の収率)としてCe6-モノ-3TP-PEG₄₀₀¹⁵アミドを得た。

【0490】

MS-ESI m/z、(M+H⁺)m/z 1066.6に8つのEO単位を有する一連のピークがあり、44 Daのピーク間質量増分又は減分を含むピークを中心としている。

【0491】

一般手順C-Ce6銅錯体の合成

一般手順A又はBから調製したCe6化合物(1当量)を、1:2比率のジクロロメタン及びメタノールの溶媒混合物中で可溶化した。酢酸銅(II)(1.2当量)を添加し、2時間周囲の光のない状態においてN₂下45°Cで反応混合物を加熱した。減圧下で溶媒を除去した。DCM(10 mL×3)を用いて残留物を抽出した。合わせたDCM抽出物は濃縮し、酢酸エチルから沈殿させ、真空内で乾燥した。

化合物Cu Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド

【0492】

一般手順Cに従って、Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド(0.102g、0.151mmol)及びCu(OAc)₂(0.033g、0.181mmol)を使用した。緑色の固体としてCuCe6-モノ-DMAE¹⁵アミド及びCuCe6-ビス-DMAE^{15,17}アミドの混合物としてCuCe6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドを得た(0.1273g、95%の収率)。

【0493】

Cu Ce6-モノ-DMAE¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₈H₄₅CuN₆O₅の理論値(M+H⁺):728.2742.実測値:728.2705.

【0494】

Cu Ce6-ビス-DMAE^{15,17}アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₂H₅₅CuN₈O₄の理論値(M+H⁺):798.3637.実測値:798.3648.

化合物Cu Ce6-ミックス-C₄^{15,17}アミド

【0495】

一般手順Cに従って、Ce6-ミックス-C₄^{15,17}アミド(0.100g、0.153mmol)及びCu(OAc)₂(0.034g、0.184mmol)を使用した。Cu Ce6-モノ-C₄¹⁵アミド及びCu Ce6-ビス-C₄^{15,17}アミドの混合物としてCu Ce6-ミックス-C₄^{15,17}アミドを緑色の固体(0.114g、89%の収率)として得た。

【0496】

Cu Ce6-モノ-C₄¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₈H₄₄CuN₅O₅の理論値(M+H⁺):713.2638.実測値:713.2625.

【0497】

Cu Ce6-ビス-C₄^{15,17}アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₂H₅₃CuN₆O₄の理論値(M+H⁺):768.3419.実測値:768.3416.

化合物Cu Ce6-ミックス-C₁₂^{15,17}アミド

【0498】

一般手順Cに従って、Ce6-ミックス-C₁₂^{15,17}アミド(0.101g、0.130mmol)及びCu(OAc)₂(0.029g、0.156mmol)を使用した。Cu Ce6-モノ-C₁₂¹⁵アミド及びCu Ce6-ビス-C₁₂^{15,17}アミドの混合物としてCu Ce6-ミックス-C₁₂^{15,17}アミドを緑色の固体(0.108g、86%の収率)として得た。

【0499】

Cu Ce6-モノ-C₁₂¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₆H₆₀CuN₅O₅の理論値(M+H⁺):825.3885.実測値:825.3866.

【0500】

Cu Ce6-ビス-C₁₂^{15,17}アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₅₈H₈₅CuN₆O₄の理論値(M+H⁺):992.5923.実測値:992.5926.

化合物Cu Ce6-モノ-DMAE¹⁵アミド

【0501】

一般手順Cに従って、Ce6-モノ-DMAE¹⁵アミド(0.207g、0.311mmol)及びCu(OAc)₂(0.069g、0.373mmol)を使用した。緑色の固体(0.253g、92%の収率)としてCu Ce6-モノ-DMAE¹⁵アミドを得た。

【0502】

Cu Ce6-モノ-DMAE¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₈H₄₅CuN₆O₅の理論値(M+H⁺):728.2742.実測値:728.2690.

化合物Cu Ce6-モノ-DEAEAE¹⁵アミド

【0503】

一般手順Cに従って、Ce6-モノ-DEAEAE¹⁵アミド(0.220g、0.298mmol)及びCu(OAc)₂(0.067g、0.358mmol)を使用した。緑色の固体(0.257g、90%の収率)としてCu Ce6-モノ-DEAEAE¹⁵アミドを得た。

【0504】

Cu Ce6-モノ-DEAEAE¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₂H₅₄CuN₇O₅の理論値(M+H⁺):799.3477.実測値:799.3440.

化合物Cu Ce6-ミックス-BAE^{15,17}アミド

【0505】

一般手順Cに従って、Ce6-ミックス-BAE^{15,17}アミド(0.136g、0.196mmol)及びCu(OAc)₂(0.044g、0.235mmol)を使用した。Cu Ce6-モノ-BAE¹⁵アミド及びCu Ce6-ビス-BAE^{15,17}アミドの混合物としてCu Ce6-ミックス-BAE^{15,17}アミドを緑色の固体(0.146g、84%の収率)として得た。

【0506】

Cu Ce6-モノ-BAE¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₀H₄₉CuN₆O₅の理論値(M+H⁺):756.3055.実測値:756.3056.

【0507】

Cu Ce6-ビス-BAE^{15,17}アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₂H₅₅CuN₈O₄の理論値(M+H⁺):854.4268.実測値:854.4269.

化合物Cu Ce6-ミックス-TMEA^{15,17}アミド酢酸塩

【0508】

一般手順Cに従って、Ce6-ミックス-TMEA^{15,17}アミド(0.102g、0.138mmol)及びCu(OAc)₂(0.031g、0.171mmol)を使用した。Cu Ce6-モノ-TMEA¹⁵アミド及びCu Ce6-ビス-TMEA^{15,17}アミドの混合物としてCu Ce6-ミックス-TMEA^{15,17}アミド酢酸塩を暗緑色の固体(0.117g、88%の収率)として得た。

【0509】

Cu Ce6-モノ-TMEA¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₉H₄₇CuN₆O₅の理論値(M+H⁺):742.2898.実測値:742.2878.

【0510】

Cu Ce6-ビス-TMEA^{15,17}アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₄H₅₉CuN₈O₄の理論値(M+H⁺):826.3955.実測値:826.3960.(M+H₂²⁺):413.7017.実測値:413.7019.

化合物Cu Ce6-ミックス-DMAB^{15,17}アミド

【0511】

一般手順Cに従って、Ce6-ミックス-DMAB^{15,17}アミド(0.105g、0.152mmol)及びCu(OAc)₂(0.0340g、0.187mmol)を使用した。Cu Ce6-モノ-DMAB¹⁵アミド及びCu Ce6-ビス-DMAB^{15,17}アミドの混合物としてCu Ce6-ミックス-DMAB^{15,17}アミドを緑色の固体(0.105g、79%の収率)として得た。

【0512】

Cu Ce6-モノ-DMAB¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₀H₄₉CuN₆O₅の理論値(M+H⁺):756.3055.実測値:756.3040.

【0513】

10

20

30

40

50

Cu Ce6-ジ-DMAB^{15,17}アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₆H₆₃CuN₈O₄の理論値(M+H⁺):854.4263.実測値:854.4254.

化合物Cu Ce6-モノ-3TP-PEG₄₀₀¹⁵アミド

【0514】

一般手順Cに従って、Ce6-モノ-3TP-PEG₄₀₀¹⁵アミド(0.702g、0.657mmol)及びCu(OAc)₂(0.184g、0.986mmol)を使用した。Cu Ce6-モノ-3TP-PEG₄₀₀¹⁵アミドを紺緑色の固体(0.529g、72%の収率)として得た。

【0515】

Cu Ce6-モノ-3TP-PEG₄₀₀¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₅₅H₇₈CuN₅O₁₄S(EO単位n=8)の理論値(M^{H+}):1127.4557.実測値:1127.4585.

化合物Zn Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド

【0516】

暗所で3時間、N₂下60℃でMeOH(20mL)中のCe6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド(0.903g、1.295mmol)及び酢酸亜鉛(0.364g、1.943mmol)の混合物を加熱し、減圧下で溶媒を除去した。残留物をDCM、10mLを用いて3回抽出した。合わせたDCM抽出物を濃縮し、酢酸エチル/エーテル(1:1)から沈殿させ2度繰り返して紺色固体(0.688g、70%の収率)としてZn Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドを得た。

【0517】

¹H NMR (δ, 500.25 MHz, d₆-DMSO): 1.64-1.72 (m, 6H), 1.85 (m, 9H), 2.35 (s, br, 5H), 2.60 (s, br, 2H), 2.76 (m, br, 3H), 3.33-3.35 (m, 6H), 3.38 (m, 3H), 3.45 (m, 2H), 3.82 (m, 3H), 4.37-4.55 (m, 2H), 6.00 (m, 1H), 6.23 (m, 1H), 8.24 (m, 1H), 8.8.62-8.75 (m, 1H), 9.45 (m, 1H), 9.54 (m, 1H) ppm.

【0518】

Zn Ce6-モノ-DMAE¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₈H₄₅N₆O₅Znの理論値(M+H⁺):729.2737.実測値:729.2714.

【0519】

Zn Ce6-ジ-DMAE^{15,17}アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₂H₅₅N₈O₄Znの理論値(M+H⁺):799.3632.実測値:799.3618.

化合物Zn Ce6-モノ-3TP-PEG₄₀₀¹⁵アミド

【0520】

MeOH(20mL)中のCe6-モノ-3TP-PEG₄₀₀¹⁵アミド(0.501g、0.469mmol)及び酢酸亜鉛(0.129g、0.704mmol)の混合物を3時間暗所中N₂下60℃で加熱し、減圧下で溶媒を除去した。残留物をDCM、10mLを用いて3回抽出した。合わせたDCM抽出物を濃縮し酢酸エチル/エーテル(1:3)から沈殿し、2度繰り返して、真空下で乾燥してZn Ce6-モノ-3TP-PEG₄₀₀¹⁵アミドを紺色固体(0.489g、92%の収率)として得た。

【0521】

Zn Ce6-モノ-3TP-PEG₄₀₀¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₅₅H₇₈N₅O₁₄SZn(EO単位n=8)の理論値(M+H⁺):1128.4552.実測値:1128.4573.

化合物Pd Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド

【0522】

THF(20mL)及びMeOH(20mL)の溶媒混合物中の、Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド(0.8002g、1.151mmol)及び酢酸パラジウム(II)(0.3879g、1.727mmol)の混合物を20時間暗所中にN₂下60℃で加熱し、減圧下で溶媒を除去した。DCM、20mLを用いて残留物を3回抽出した。合わせたDCM抽出物を濃縮し、酢酸エチル/エーテル(1:1)から沈殿させ、2度繰り返して、真空下で乾燥して、紺緑色の固体(0.515g、56%の収率)としてPd Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドを得た。

【0523】

Pd Ce6-モノ-DMAE¹⁵アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₃₈H₄₅N₆O₅Pdの理論値(M+H⁺):771.2486.実測値:771.2493.

【0524】

10

20

30

40

50

Pd Ce6-ジ-DMAE^{15,17}アミド:MS-ESI(HRMS)m/z、C₄₂ H₅₅ N₈ O₄ Pdの理論値(M+H⁺):841.3381.実測値:841.3362.

【0525】

生物学的活性

(実施例1)

E.アミューロウオラ(*E. amylovora*)を液体培地で増殖させた。、1 μM~100 μMの間の光増感剤Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド(PS)を含む試料を5分又は30分間インキュベートし、次いで、30分間395nm(14.8mW/cm²)を用いて照射した。細菌のコロニー形成単位(CFU)をプレート上で数えた。図1に結果を要約する。

【0526】

図1の説明:Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド(PS)を使用する、エルウィニア・アミューロウオラグラム陰性菌の相対的不活性化。試料を5分間又は30分間のいずれかでインキュベートし、続いて、30分間395nmの光(14.8mW/cm²)を用いて照射した。データは平均値±標準偏差(n≥3の繰り返し)を表す。

【0527】

(実施例2)

クサントモナス・アクソノポディス(*Xanthomonas axonopodis*)を液体培地中で繁殖させた。試料を、1 μM~100 μMの光増感剤Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド(PS)を用いて5分間又は10分間インキュベートし、次いで、30分間又は5分間395nm(14.8mW/cm²)を用いて照射した。プレート上で細菌のコロニー形成単位(CFU)を数えた。図2に結果を要約する。

【0528】

図2の説明:Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド(PS)を使用するクサントモナス・アクソノポディスグラム陰性菌の相対的不活性化。5分間又は30分間のいずれかで試料をインキュベートし、続いて、30分間395nmで14.8mW/cm²の光を用いて照射した。データは平均値±標準偏差(n=4の繰り返し)を表す。

【0529】

(実施例3)

グルコースを補充してDSM/Z、53培地で、R.ファスキアンスを培養した。2日間26℃で振盪培養器中100mLガラスフラスコに細菌懸濁液20mLで細菌懸濁液を培養した。1 μM~100 μM光増感剤Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド(PS)を用いて試料を5分間又は10分間インキュベートし、次いで、395nm(14.8mW/cm²)を用いて30分間又は5分間照射した。照射120時間後にプレート上で細菌のコロニー形成単位(CFU)を数えた。図3に結果を要約する。

【0530】

図3の説明:Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド(PS)を使用するロドコックス・ファスキアンスグラム陽性菌の相対的な不活性化。5分間又は30分間のいずれかで試料をインキュベートし、続いて、30分間395nmで14.8mW/cm²の光を用いて照射した。データは平均値±標準偏差(n=3の繰り返し)を表す。

【0531】

(実施例4)

プセウドモナス・シリंगाエ・タバキ病原型試料において光条件下のCe6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド及びCe6Na3の比較の用量応答を得た。プセウドモナス・シリंगाエ・タバキ病原型試料は、30分間振盪培養器でそれぞれの光増感剤を用いてインキュベートし、次いで、1000 μmol/m²/sの光合成有効放射を1時間かけた。図4に結果を要約する。

【0532】

(実施例5)

24時間液体培地でアルテルナリア・ソラニ菌糸を培養した。1 μM~100 μMのCe6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドを用いて100分間菌糸の小さな球体(平均直径2mm)をインキュベートした。120分間395nm(14.8mW/cm²)を用いて試料を照射し、寒天培地で7日後

10

20

30

40

50

の菌糸体区画の成長半径を測定した。寒天プレート上に7日後に観察可能な成長がなかった場合、試料は死滅していると考えられた。表1に結果を要約する。

【0533】

【表2】

表1. アルテルナリア・ソラニに対する Ce6-ミックス-DMAE^{15,17} アミド(PS)の効果

	死滅試料のパーセント[%]	試料数(n)
0μM PS 光無し	0	23
100μM PS 光無し	0	13
0μM PS+光	0	24
1μM PS+光	0	15
10μM PS+光	100	15
100μM PS+光	100	15

10

【0534】

(実施例6)

48時間液体培地でボトリティス・シネレア菌糸を培養した。1μM~100μMのCe6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドを用いて100分間菌糸の小さな球体(平均直径2mm)をインキュベートした。120分間395nm(14.8mW/cm²)を用いて試料を照射し、7日後の寒天培地の菌糸体区画の成長半径を測定した。寒天プレート上に7日後に観察可能な成長がなかった場合、試料は死滅していると考えられた。表2に結果を要約する。

20

【0535】

【表3】

表2. ボトリティス・シネレアに対する Ce6-ミックス-DMAE^{15,17} アミド(PS)の効果

	死滅試料のパーセント[%]	試料数(n)
0μM PS 光無し	0	9
100μM PS 光無し	33.33	6
0μM PS+光	0	9
1μM PS+光	0	6
10μM PS+光	50	6
100μM PS+光	100	6

30

【0536】

(実施例7)

Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド及びCe6Na3(比較)を用いてドラースポット真菌(スクレロティニア・ホモエオカルパ)の防除を評価した。所望の濃度でポテトデキストロース寒天(PDA)へ処置を修正した。次いで、スクレロティニア・ホモエオカルパ単離菌(合計3つの単離菌を試験した)の直径5mmのプラグを修正したペトリ皿の中央に接種し、21℃の暗所で24時間インキュベートした。24時間後、ペトリ皿(3個1組)の1組を暗所(光はない)に残し、1組を実験の残りの時間、照射下(明所)に置いた(すべて21℃)。真菌の放射状増殖を、未修正PDAでのS.ホモエオカルパの増殖がペトリ皿の縁に到達するまで毎日モニターした。照射は、約180μmol/m²/sの光合成有効放射(PAR)を発する蛍光灯によって行った。表3に結果を要約する。

40

【0537】

50

【表 4】

表 3. スクレロティニア・ホモエオカルバ寒天アッセイにおける明/暗条件下の Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}

アミド及び Ce6Na3 の比較の用量応答			
阻害(%)			
	Ce6Na3	Ce6-ミックス-DMAE ^{15,17}	アミド
光			
5μM	39		95
10μM	74		93
31μM	99		100
5μM	13		4
10μM	26		38
31μM	44		55

【0538】

(実施例8)

界面活性剤と組み合わせたCe6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドでの処置後の宿主植物ニコ
 ティアナ・ベンタミアナ上での真菌性植物病原体コッレトトリウム・オルビクラレATC
 20767(Cgm)の防除を評価した。Cgmの孢子懸濁液を接種する約2時間前にN・ベンタミ
 アナ植物に処置を施した。次いで植物を24時間光に曝露し、続いて水で処置した対照植物
 上で病徴が明らかになるまで暗所でインキュベートした。病徴が明らかになったら、病変
 数/cm²葉面積を求めるため、病変を数え、葉面積を測定した。処置当たり4つの反復実験
 用植物を使用し、植物を光源下で無作為化した。照射は、約180 μmol/m²/sの光合成有
 効放射(PAR)を発するLEDライトによって行った。図5に結果を示す。

【0539】

図5の説明:ニコティアナ・ベンタミアナ宿主植物のコッレトトリウム・オルビクラレAT
 C20767真菌病変形成の阻害。真菌孢子を接種する2時間前にCe6-ミックス-DMAE^{15,17}
 アミドを適用し、続いて24時間の期間明所に置いた。

【0540】

(実施例9)

Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドの害虫への効果を評価するために、コナジラミ(シル
 バーリーフコナジラミ ベンミシア・タバキ(Benmisia tabaci))に外寄生させたポインセ
 チア植物に生成物を適用し、未処置の対照と比較した。各処置について、温室の設定でRC
 B設計に個別の植物を5つ繰り返して配置した。ワイヤーメッシュベンチに植物を配置した
 。単一の中実コーンノズル(TG1)を用いてCO₂駆動背負い式噴霧器を60psiで使用して、
 処置を施した。適用の間、植物をすべて個々に処置し、次いで、温室試験区領域へ戻す前
 に8時間直射日光に戸外で置かれた。第1適用の7日後に第2の適用をした。

【0541】

各植物/試験区から2つのディスク(d=5.47cm²)をとり、実体鏡の下で観察し、適用1日
 前及び適用後(DAA)6、13、20及び28日の両方のディスクのコナジラミの若虫を数えた
 。試行の開始に際して、コナジラミ個体数は、平均48の若虫/試料を含むすべての植物/試
 験区にわたって一様であると考えられた。表4Aに適用後のコナジラミ個体数を要約する。
 Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドは、未処置の対照と比較したコナジラミ若虫の数を低減
 した。

【0542】

植物の植物毒性を6DAA及び13DAAに(0~10、ここで、0=健康な植物、10=枯れた植
 物)退緑、壊死、変形、成長阻害等の徴候について目視観測によって格付けし、未処置対照
 の植物と比較した。表4Bに結果を要約する。Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド処置は、
 植物の植物毒性を引き起こさなかった。

【0543】

【表5】

表 4A. Ce6-ミックス-DMAE^{15,17} アミドを用いる処置前後の1試料当たりのコナジラミの若虫の生存数

処置	1 試料当たりのコナジラミの若虫の平均生存数				
	-1DAA	6DAA	13DAA	20DAA	28DAA
0.02 質量%Ce6-ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+99.98 質量%水	96.8	57.5	52.1	53	30.9
未処置対照	93	72	90.12	81.6	69.2

10

【0544】

【表6】

表 4B. 処置後のポインセチア植物の植物毒性

処置	植物毒性 (0-10)	
	6DAA	13DAA
0.02 質量%Ce6-ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+99.98 質量%水	0	0
未処置対照	0	0

20

【0545】

(実施例10)

本明細書において合成した幾つかのCe6誘導体の抗真菌活性を評価するために実験を行った。以下の方法を使用し、表5及び6に結果を要約する。

【0546】

寒天プロトコル:修飾Ce6を用いてドラースポット真菌(スクレロティニア・ホモエオカルパ)の防除を評価した。所望の濃度でポテトデキストロース寒天(PDA)へ処置を修正した。次いで、スクレロティニア・ホモエオカルパ単離菌(合計3つの単離菌を試験した)の直径5mmのプラグを修正したペトリ皿の中央に接種し、21℃の暗所で24時間インキュベートした。24時間後、ペトリ皿(3個1組)の1組を暗所に残し、1組を実験の残りの時間、照射下に置いた(すべて21℃)。真菌の放射状増殖を、未修正PDAでのS.ホモエオカルパの増殖がペトリ皿の縁に到達するまで毎日モニターした。照射は、約180 μmol/m²/sの光合成有効放射(PAR)を発する蛍光灯によって行った。

30

【0547】

培養液プロトコル:修飾クロリンを用いてドラースポット真菌(スクレロティニア・ホモエオカルパ)の防除を評価した。24ウェルプレート(明所と暗所の2個1組のインキュベーション)にリン酸緩衝生理食塩水(PBS)中で処置剤を所望の濃度で調製した。次いで、スクレロティニア・ホモエオカルパ単離菌(合計3つの単離菌を試験した)の直径5mmのプラグをPBSに接種し、21℃の暗所で2時間インキュベートした。2時間後、24ウェルプレート(3個の単離菌を含む)の1つを暗所に残し、1つの24ウェルプレートを1時間(すべて21℃)照射下に置いた。照射後、真菌プラグをPBSから取り出し、滅菌フィルター紙で吸い取り乾燥させ、未修正ポテトデキストロース寒天(PDA)に移す。真菌の放射状増殖を、S.ホモエオカルパの増殖がペトリ皿の縁に到達するまで毎日モニターした。照射は、約1000 μmol/m²/sの光合成有効放射(PAR)を発するLEDライトによって行った。

40

【0548】

50

【表 7】

表 5. ドラースポット真菌への Ce6 誘導体の効果

寒天データ	阻害(%)	
	10 μ M	
	暗	光
Ce6 Na ₃	26	74
Ce6-ミックス-DEAEAE ^{15,17} アミド	15	100
Ce6-モノ-BAE ¹⁵ アミド	49	99

10

【 0 5 4 9 】

【表 8】

表 6. ドラースポット真菌への Ce6 誘導体の効果

培養液データ	阻害(%)			
	10 μ M		100 μ M	
	暗	明	暗	明
Ce6Na3	-4	53	16	66
Ce6-ミックス-DMAB ^{15,17} アミド	3	58	-	-
Ce6-モノ-EP OA ¹⁵	-	-	-5	71
Ce6-C4	13	86	-	-
Ce6-T(TMS)SP ^{15,17} アミド	1	60	-	-
Ce6-ミックス-PEG ₄₀₀ ^{15,17} -アリルエステル	-	-	13	96
Ce6-ミックス-PEG ₆₀₀ ^{15,17} -オレイン酸エステル	-	-	26	92

20

【 0 5 5 0 】

(実施例 11)

グラム陰性細菌性の植物病原ブセウドモナス・シリंगाエ・タバキ病原型の防除を評価するために修飾Ce6を用いて実験を行なった。96ウェルプレートにリン酸塩緩衝生理食塩水(PBS)中の処置剤を所望の濃度で調製した。PBSに細菌懸濁液を接種し、28℃で30分間暗所にインキュベートした。30分後、1時間(21℃で)96ウェルプレートを照射下に置いた。同時に調製した別々のプレートを照射なしで暗所に維持し、暗所の対照として役立てた。照射後、細菌懸濁液を連続的に希釈し、トリプシン大豆寒天(TSA)プレートに各希釈の10 μ Lを一様に広げて、48時間28℃でインキュベーターの暗所に置いた。48時間後、細菌コロニーを数えて、結果を対数変換した(対数コロニー形成単位(CFU)/mL)。logCFU(PBS対照)とlogCFU(処置)の間の違いをとることにより、相対的不活性化を求めた。試料照射は、約1000 μ mol/m²/sの光合成有効放射(PAR)を発するLEDライト(Heliospectra RX 30)によって行った。

40

【 0 5 5 1 】

評価した修飾Ce6は、Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド、Ce6-ビス-DMAE^{15,17}アミド及びCe6-モノ-DMAE¹⁵アミドである。表7に結果を提示する。

【 0 5 5 2 】

50

【表 9】

表 7. ドラースポット真菌への Ce6 誘導体の効果

処置	相対的不活性化 ($\log[\text{CFU}_{\text{対照}} \text{ mL}^{-1}] - \log[\text{CFU}_{\text{処置}} \text{ mL}^{-1}]$)	
	明	暗
Ce6Na3	0.39±0.29	-0.03±0.13
Ce6-ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	7.98±0.65	0.76±0.24
Ce6-ビス-DMAE ^{15,17} アミド	7.98±0.65	1.13±0.42
Ce6-モノ-DMAE ¹⁵ アミド	7.98±0.65	0.21±0.33

10

【0553】

Ce6 DMAEアミドの形態すべて(すなわち、Ce6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド、Ce6-ビス-DMAE^{15,17}アミド又はCe6-モノ-DMAE¹⁵アミド)を使用することができ、得られた相対的不活性化は同じであることがわかる。これは、相対的な不活性化(すなわちPBS対照と処置の間の対数比率)として表されるデータによる。Ce6 DMAEアミドの形態すべてを用いると、処置によってコロニー形成単位を残さず細菌をすべて殺すので、数学的な誤差を発生させないために1CFU/mLと値を設定した。したがって、不活性化の程度は対照カウントに依存し、よって、処置間の値は同じである。それにもかかわらず、これらの実験は、Ce6 DMAEアミドの形態がすべてグラム陰性菌に対して活性なことを示す。

20

【0554】

(実施例12)

塩分ストレスに対するイチゴ植物(フラガリアxアナナッサ)(*Fragaria x ananassa*)耐性への処置の効果

この実施例において、イチゴ植物(フラガリアxアナナッサ)栽培品種Delizzについて修飾クロリン化合物の効果を試験した。温室において実験を実行した。試験は、塩分ストレスに対するイチゴ植物耐性への化合物の活性を測定するように設計した。

【0555】

イチゴ植物の実験において、イチゴ植物の苗を 専門的な土壌ミックス(LC 1 Sunshine, Sungro Horticulture, Canada)を充填した5インチのプラスチック鉢で栽培し、肥料入り水を用いて規則的に灌漑した。4~5葉の段階のイチゴ植物を、携帯型噴霧瓶を使用して異なる配合物の3回の葉面適用で均一に被覆し処置した。7日の間隔で植物を噴霧した。最初の噴霧の24時間後に、15mM塩化ナトリウム溶液中に植物根を浸漬することにより塩分ストレスに植物を曝露した。徐々に塩分水準を20mM NaClに上げ、5~7日の間隔スケジュールで塩浸漬を適用した。最後の葉への噴霧の3週間後に植物を収穫した。各処置に界面活性剤を添加した。完全無作為化法で実験を設定し、各処置につき5回反復した。

30

【0556】

40

50

【表 10】

表 8: 塩分ストレスに対するイチゴ植物(フラガリア x アナナッサ)(*Fragaria x ananassa*)耐性への処置の効果

#	処置	地上部の新鮮生物量、%増加
1	塩分対照	0
2	0.05%Cu-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+0.05%界面活性剤	12
3	0.05%Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド+0.05%界面活性剤	22
4	0.05%Cu-Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド+0.05%界面活性剤	11

10

【0557】

試験のクロリン化合物を用いて処置したイチゴ植物は、塩分ストレスに対する植物耐性を強めた。

【0558】

(実施例13)

渇水ストレスに対するイチゴ植物(*Fragaria x ananassa*)耐性への処置の効果

20

この実施例において、イチゴ植物(*Fragaria x ananassa*)栽培品種Delizzについて修飾クロリン化合物の効果を試験した。温室において実験を実行した。試験は、渇水ストレスに対するイチゴ植物耐性の化合物の活性を測定するように設計した。

【0559】

イチゴ植物の実験において、イチゴ植物の苗を 専門的な土壌ミックス(LC 1 Sunshine, Sungro horticulture, Canada)を充填した5インチのプラスチック鉢で栽培し、肥料入り水を用いて定期的に灌漑した。4~5葉の段階のイチゴ植物を、携帯型噴霧瓶を使用して異なるSuncor配合物の3回の葉面適用で均一に被覆し処置した。7日の間隔で植物を噴霧した。最初の葉への処置の後、及び実験継続期間中に、イチゴ植物をしおれる時点(20~30%の土壌容水量-SMC)まで縮小給水方式(渇水ストレス)に曝露し、50%のSMCまで給水した。最後の葉への噴霧の3週間後に植物を収穫した。各処置に界面活性剤を添加した。完全無作為化法で実験を設定し、各処置につき7回反復した。

30

【0560】

40

50

【表 1 1】

表 9: 乾燥ストレスに対するイチゴ植物耐性の処置の効果

#	処置	地上部の新鮮生物量、%増加
1	乾燥対照	0
2	0.05%Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+0.05%界面活性剤	12
3	0.05%Cu-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+0.05%界面活性剤	26
4	0.05%Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド+0.05%界面活性剤	12
5	0.05%Cu-Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド+0.05%界面活性剤	14
6	0.05%界面活性剤	4

【0 5 6 1】

試験のクロリン化合物を用いて処置したイチゴ植物は、渇水ストレスに対する植物耐性を強めた。

【0 5 6 2】

(実施例 14)

暑気ストレスに対するトマト植物(ソラヌム・リュコペルシクム(*Solanum lycopersicum*))栽培品種 Tiny Tim 耐性の処置の影響

栽培室において制御可能な条件で実験を実行した。試験は、暑気ストレスに対するトマト植物耐性の化合物の活性を測定するように設計した。

【0 5 6 3】

実験においてトマト植物栽培品種 Tiny Tim を温室内、温度 24~26℃ で栽培した。農業用土壌ミックス(LC 1 Sunshine, Sungro Horticulture, Canada)を含有する 5 インチのプラスチック鉢へトマト苗を移植した。5~6 葉の段階で試験溶液を用いて植物を(水がはけるまで葉へ噴霧し)処置し、携帯型噴霧瓶を使用して均一に被覆した。植物噴霧 48 時間後、栽培室に移し、10 日間暑気ストレスに曝露した。水の欠乏を回避するために定期的にトマト植物に給水した。10 日後、温室へトマト植物を戻し、第 2 の時間試験溶液を用いて処置した。第 2 の噴霧の 48 時間後に、植物を栽培室に置いて更に 10 日間暑気ストレスに曝露した。栽培室条件:16 時間/8 時間の明/暗の光周期;暗所中の温度 19℃;明期間中の温度-4 時間:19℃ から 37℃ へ徐々に昇温、8 時間:37℃、19℃ に温度漸減。葉への処置(噴霧)を 2 回施した。各処置に界面活性剤を添加した。完全無作為化法で実験を設定し、各処置につき 6 回反復した。

【0 5 6 4】

【表 1 2】

表 10: 暑気ストレスに対するトマト植物耐性のクロリン製剤の効果

#	処置	地上部の新鮮生物量、%増加
1	暑気対照	0
2	0.05%Cu-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド +0.05%界面活性剤	11
3	0.05%Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド +0.05%界面活性剤	10
4	0.05%Cu-Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド +0.05%界面活性剤	10
5	0.05%界面活性剤	3

10

【0 5 6 5】

新規のクロリン製剤は、未処置の対照と比較して、暑気ストレスに対するトマト植物耐性を強め植物生物量を増加した。

【0 5 6 6】

(実施例1)

20

塩分ストレスに対するケンタッキーブルーグラス(ナガハグサ)耐性の処置の効果

約3週間温室条件下でケンタッキーブルーグラス(ナガハグサ)を栽培した。3週後に、製剤を用いて植物に噴霧し、24時間静置し、その後、土が飽和するまで鉢を170mM NaCl 溶液中に置いた。合計2回の塩の適用のために7日後に塩の適用をもう一度繰り返した。1～9の芝地品質尺度に基づいて、塩分ストレスを評価した;1=枯れている、茶色の芝地;6=最小限に許容できる芝地品質(ゴルフ場又は運動場としての基準で);9=高密度濃緑色の芝地(健康)データは5度の繰り返しの平均である。

【0 5 6 7】

【表 1 3】

30

表 11: 芝地品質についての塩分ストレスの評価

処置	芝地品質
0.1% Ce ₆ Na ₃	6
0.1%Zn-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	5.8
0.1%Cu-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	6
0.1%Cu-Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド	6.2
未処置対照	5

【0 5 6 8】

40

(実施例16)

カイコの処置の効果

カイコ、ボンビュクス・モリ(*Bombyx mori*)(L.)の幼虫に対する光増感剤化合物の毒性を評価するために実験を行なった。

【0 5 6 9】

代理店Recorp Inc.社(Ontario, Canada)からカイコ(ボンビュクス・モリ)の3齢幼虫のコロニーを購入し、処置の前2日間新鮮な桑葉(モルス・ルブラ(*Morus rubra*))で維持した。

【0 5 7 0】

屋外で栽培した木から条桑を収穫し、これは全く殺虫剤で処置したものではなかった。

50

水道水中で新鮮な条桑を洗浄し、次いで風乾した。

【0571】

成熟した健康な枝から小さな条桑(8~10の葉)を切除し、水を満たした50mlのプラスチックバイアルに挿入した。水の蒸発及び幼虫の溺死を防止するために、バイアルはリード及びプラスチックのメッシュを用いて覆った。宿主植物の切り枝を水がはけるまで試験溶液を用いて噴霧し、濾紙で内張りした1Lの透明プラスチック容器に、噴霧した苗条を含むバイアルを置いた。

【0572】

均質なカイコ幼虫(3齢)に別々に噴霧し、容器中の処置した条桑に放した。昆虫を扱うために軟質の細かい画筆を使用した。植物苗条及び昆虫を含む容器は白いメッシュリードで覆った。

【0573】

2オンスの携帯型ミスト機ボトル(ULINE、Canada)を使用して、細かい噴霧としてすべての処置を施した。対照として水処置を使用した。

【0574】

苗条及び昆虫を含む容器を、LEDライトを装備した金属ラックにランダムに置き、直ちに、光 $450\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ を用いて照射した。温度 $24\sim 26^{\circ}\text{C}$ 、及び12時間のLEDライト及び12時間の暗所の光周期にて植物栽培室で実験を行なった。カイコに処置した桑葉を48時間給餌した。1日1度食料源を置き換えた。各処置につき4度の繰り返しを含む完全無作為化法及び、各繰り返しにつき10匹の昆虫を実験で使用した。画筆を用いて機械的な刺激の後に動きを検出できなかった場合、幼虫は、死んでいると考えられた。昆虫の生死の数を記録した。処置後72時間以内で昆虫の死亡率を評価した(HAT-処置後の時間)。植物毒性の徴候について桑葉を評価した。

【0575】

水中の溶解度を改善するためにプロピレングリコール及びプルロニック(登録商標)F-127界面活性剤を用いてZn-Ce₆-ミックス-DMAE^{15,17}アミド及びPd-Ce₆-ミックス-DMAE^{15,17}アミドを配合した。

【0576】

【表14】

表 12: カイコ幼虫の死亡率への光増感剤の効果

#	処置	幼虫死亡率(%)		幼虫体重の減少(%)
		48HAT	72HAT	72HAT
1	対照(水)	0	15	0
2	0.1%Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド	0	17.5	32
3	0.1%Cu-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	0	12.5	14
4	0.1%Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	17.5	57.5	89
5	0.1%Zn-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	12.5	32.5	44
6	0.1%Pd-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	10	35	59
7	界面活性剤	2.5	15	19

*界面活性剤(0.5%プロピレングリコール+0.1%プルロニック F-127)

【0577】

0.1%Ce₆-ミックス-DMAE^{15,17}アミド及び0.1%Pd-Ce₆-ミックス-DMAE^{15,17}アミド+0.5%プロピレングリコール+0.1%プルロニック(登録商標)F127の処置によって、57.5%及び35%の幼虫死亡率をそれぞれ引き起こし、幼虫体重を大幅に低減した。

【0578】

処置した条桑は、見て明らかな植物毒性の徴候を示さなかった。試験製剤のどれも、植物葉の植物毒性を引き起こさなかった。

【0579】

(実施例17)

ニコティアナ・ベンタミアナについての真菌性病原体センチグラムの防除

修飾クロリン_e6化合物での処置後の宿主植物ニコティアナ・ベンタミアナ上での真菌性植物病原体コッレトトリウム・オルビクラレATC20767(Cgm)の防除を評価した。Cgmの孢子懸濁液を接種する約2時間前にN・ベンタミアナ植物に処置を施した。次いで植物を24時間光に曝露し、続いて水で処置した対照植物上で病徴が明らかになるまで暗所でインキュベートした。病徴が明らかになったら、病変数/cm²葉面積を求めるため、病変を数え、葉面積を測定した。処置当たり4つの反復実験用植物を使用し、植物を光源下で無作為化した。照射は、約180 μmol/m²/sの光合成有効放射(PAR)を発するLEDライトによって行った。表13及び14に結果を示す。

【0580】

【表15】

表 13: コッレトトリウム・オルビクラレの修飾 Ce6 化合物の効果

処置	病害の阻害(%)
0.05%Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	87
0.05%Zn-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	35
0.05%Pd-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	1
0.05%Cu-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	69
未処置対照	0

【0581】

化合物の溶解度及び葉表面の広がりを増加させるために溶液へ界面活性剤を添加することができる。

【0582】

【表16】

表 14: コッレトトリウム・オルビクラレの修飾 Ce6 化合物の効果

処置	病害の阻害(%)
未処置対照	0
0.05%Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	72
0.05%Zn-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	97
0.05%Pd-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	87
0.05%Cu-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	96
0.05%Ce ₆ -モノ-DMAE ¹⁵ アミド+界面活性剤	94
界面活性剤	-29

*界面活性剤(0.5%プロピレングリコール+0.1%プルロニック F-127)

【0583】

別の実験において、PEG修飾Ce6化合物をCgmに対して試験した。

【0584】

【表 17】

表 15: コレットトリウム・オルビクラレの修飾 Ce6 化合物の効果

処置	病害の阻害(%)
対照	0
0.05%Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド+界面活性剤	63
0.05%Zn-Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド++界面活性剤	26
界面活性剤	12

*界面活性剤(0.5%プロピレングリコール+0.1%プルロニック F-127)

10

【0585】

(実施例18)

アラビドプシス・タリアナ(*Arabidopsis thaliana*)についての細菌性病原体Pstの防除

12時間:12時間の明:暗光周期、LEDライト(PAR 24 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)の下で、温度25°C $\pm$ 3°C及び相対湿度65%でアラビドプシス・タリアナ植物を栽培した。3週後に、製剤(水中50%希釈)を用いて植物に噴霧し、2時間乾燥し、その後、*プセウドモナス・シリंगाエ・タバキ*病原型(10mM MgCl₂中で希釈したOD0.08で)を噴霧した。徴候が進展するまで、プラスチックドームの下で植物を維持した。黄色の葉/植物の数を数えることにより病害重症度を格付けした。データは3度の繰り返しの平均である。

20

【0586】

【表 18】

表 16: アラビドプシス・タリアナへの細菌性病原体 Pst の修飾 Ce6 化合物の効果

処置	病害の阻害(%)
未処置対照	0
0.05%Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	48
0.05%Zn-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	45
0.05%Pd-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	52
0.05%Cu-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	34
0.05%Ce ₆ -モノ-DMAE ¹⁵ アミド+界面活性剤	56
0.05%Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド+界面活性剤	22
0.05%Zn-Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド+界面活性剤	34
界面活性剤	0

*界面活性剤(0.5%プロピレングリコール+0.1%プルロニック F-127)

30

【0587】

(実施例19)

ニコティアナ・ベンタミアナの*プセウドモナス・シリंगाエ・タバキ*病原型(Pst) に対する制御

40

修飾クロリンe6化合物での処置後の、宿主植物ニコティアナ・ベンタミアナ上での細菌性植物病原体*プセウドモナス・シリंगाエ・タバキ*病原型(Pst)の防除を評価した。Cgmの孢子懸濁液を接種する約2時間前にN・ベンタミアナ植物に処置を施した。次いで植物を24時間光に曝露し、続いて水で処置した対照植物上で病徴が明らかになるまで暗所でインキュベートした。病徴が明らかになったら、病変数/cm²葉面積を判定するため、病変を数え、葉面積を測定した。処置当たり4つの反復実験用植物を使用し、植物を光源下で無作為化した。照射は、約180 $\mu\text{mol/m}^2/\text{s}$ の光合成有効放射(PAR)を発するLEDライトによって行った。表17に結果を要約する。

【0588】

50

【表 19】

表 17: ニコティアナ・ベンタミアナへのプソイドモナス・シリंगाエ・タバキ病原型(Pst)の修飾 Ce6 の効果

	病害の阻害(%)
未処置対照	0
0.1%Zn-Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド	47
0.1%Ce ₆ -モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド	63
0.1%Pd-Ce ₆ -ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	65
界面活性剤	34

*界面活性剤(0.5%プロピレングリコール+0.1%ブルロニック F-127)

10

【0589】

(実施例20)

修飾Ce6化合物を用いるバラアブラムシの防除

害虫バラアブラムシ(マルコシフム・ロサエ(Marcosiphum rosae))について塩素誘導体の毒性を評価するために実験を行なった。アブラムシに外寄生したバラの木(栽培品種ノックアウト、ダブルレッド)について実験を行なった。Plant Nursery(Crop Inspection Service, California, Valley center, USA)で実験を実行した。試験前に殺虫剤処置に実験植物を晒さなかった。

20

【0590】

実験のバラ植物をSunshine #4 soil mixで満たした3ガロンの黒色プラスチック鉢において屋外で栽培した。日々植物を灌漑し、200ppmで可溶性肥料20-20-20を毎週2度適用した。

【0591】

アブラムシ若虫に新しく外寄生させ、実験でバラ植物苗条の先端を使用した。苗条の先端に集まるコロニーのバラアブラムシの数を処置前に数え、処置した苗条は、白色の4×6インチメッシュOrganza bags(ULINE, USA)を用いて覆って天敵による外寄生を回避した。試験の間苗条のバッグを維持した。実験の開始に際して、アブラムシの個体数(苗条の)は、1つの苗条当たり25~28匹のアブラムシを有し、一様であると考えられた。6度の繰り返しの植物(1植物当たり1苗条)を用いて完全無作為化法を使用した。

30

【0592】

2オンスのプラスチック製携帯型噴霧ボトル(Natural Cylinder Spray Bottle, ULINE, Canada)を使用して処置を施し、植物苗条に一樣な細かい噴霧を届けた。試験処置を用いて、バラ苗条にくまなく噴霧し、直射日光に晒した。同一の方法論を用いて、第1の適用の7日後に処置の第2の適用をした。

【0593】

昆虫の処置の効果を、第1回処置の7日後、及び第2回処置の14日後の生きている昆虫のカウントによって求めた。

40

【0594】

各葉の噴霧の6日後に植物毒性について植物を評価した。

【0595】

50

【表 2 0】

表 18. パラアブラムシのクロリン誘導体の効果

#	処置	昆虫の抑制(%)	
		7DAT1	14DAT2
1	対照(水)	0	0
2	0.1%Ce6-モノ-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ アミド	40	65
3	0.1%Cu-Ce6-ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	76	18
4	0.1%Ce6-ミックス-DMAE ^{15,17} アミド	45	66

10

【0 5 9 6】

0.1%のCe6-モノ-3TPPEG400¹⁵アミド及び0.1%のCe6-ミックス-DMAE^{15,17}アミドを用いる処置は、水対照処置と比較して、パラアブラムシに対する良好な有効性、及び昆虫の個体数の抑制を実証した。

【0 5 9 7】

処置したバラの木の苗条は、植物毒性の見て明らかな徴候を示さなかった。

【0 5 9 8】

(実施例 21)

トウガラシ植物でのキュウリモザイクウイルスの防除

20

小型トウガラシ「Golden baby belle hybrid」の苗を、3～4葉の段階でプロミックスを充填した鉢へ移植し、26/23℃(日中/夜間)の温度、70%の相対的な湿度、及び光強度 $270\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ で12時間の光周期の栽培室に配置した。0.1重量%のCe6-ミックス-DMAE^{15,17}アミド及び界面活性剤を含む製剤を、携帯型噴霧器を用いて移植後7、14、21及び28日に葉面適用として、群葉が溶液で完全に覆われるまで(約2.5mL/鉢)施した。植物は、手による灌漑でよく給水し、28-8-18完全配合肥料からの0.73gの窒素 m^{-2} で2週ごとに肥沃にした。キュウリモザイクウイルス(CMV)の接種は第3回適用の2時間の後に行った。接種のために、CMVウイルスに感染したタバコの葉ブレード(約1g)を、約1mLのPBS緩衝液(50mM、pH7)中で乳鉢を用いて粉碎し、少量のカーボランダムを混合物に添加した。トウガラシの最上部3つの新しく発育した葉ブレードの上面へ当てるためにQチップを使用した。4度繰り返す乱塊法を使用した。鉢は、週に2度栽培室内でランダムに再配置した。葉のCMV病害重症度の推移は、19、21、28、35日後及び試験の終わりに測定した。以下のように病害重症度を計算した:病害重症度=感染した葉の数/3枚の接種を受けた葉+感染した若葉の数/全体の若葉の数。

30

【0 5 9 9】

【表 2 1】

表 19: キュウリモザイクウイルス(CMV)の病害重症度

処置	CMV 病害重症度					
	19 日目	21 日目	28 日目	35 日目	試行の最後	平均
0.1%Ce6-ミックス-DMAE ^{15,17} アミド+界面活性剤	0.17	0.42	0.27	0.32	0.55	0.34
対照	0.91	0.92	1.47	1.27	1.48	1.21

*界面活性剤:0.1%APG325N

40

【0 6 0 0】

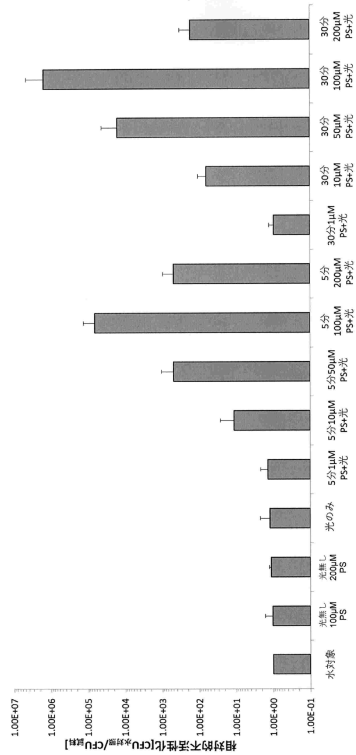
本明細書において上に引用された刊行物、特許及び特許文献はすべて、あたかも参照によって個々に組み込まれるかのように参照によって本明細書において組み込まれる。本明細書において記載の化合物、組成物、方法及び使用は、様々な実施形態及び技法を参照し

50

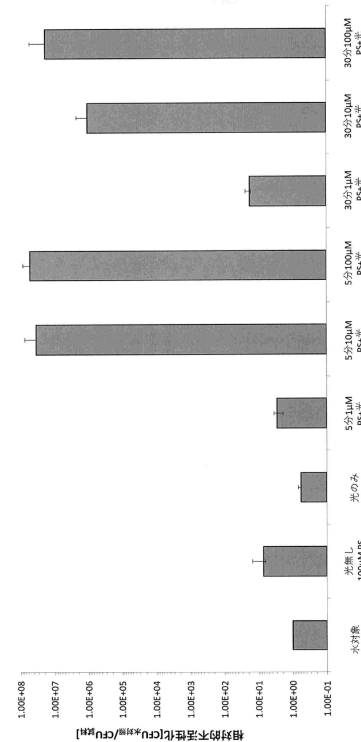
て記載されている。しかしながら、添付された特許請求の範囲の趣旨及び範囲内にとどまりつつ多くの変形及び修飾を行うことができることを当業者は理解している。

【図面】

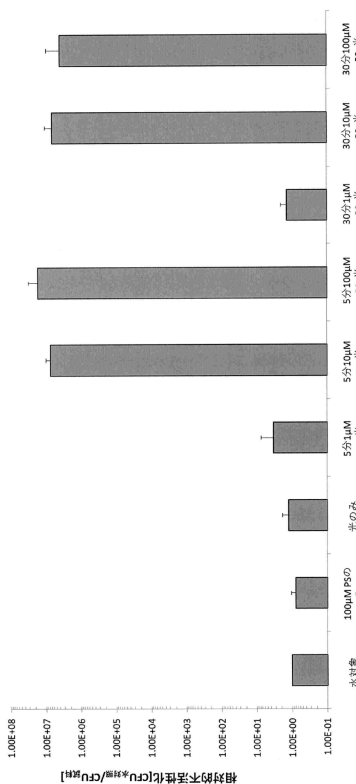
【図 1】



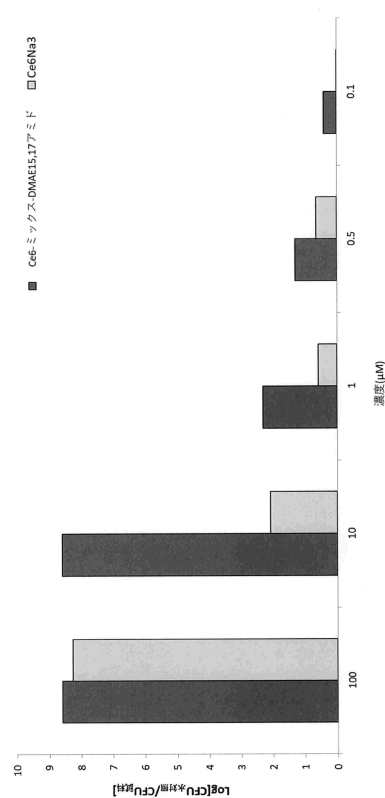
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

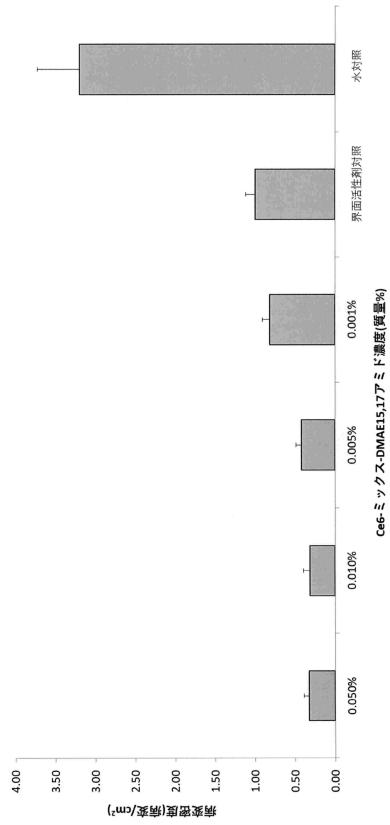
20

30

40

50

【図 5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 F	15/00	(2006.01)	C 0 7 F	15/00	C
A 0 1 G	7/06	(2006.01)	A 0 1 G	7/06	A
A 0 1 N	43/90	(2006.01)	A 0 1 N	43/90	1 0 5
A 0 1 N	55/02	(2006.01)	A 0 1 N	55/02	1 5 0
A 0 1 N	55/10	(2006.01)	A 0 1 N	55/02	1 6 0
A 0 1 P	1/00	(2006.01)	A 0 1 N	55/10	5 0 0
A 0 1 P	3/00	(2006.01)	A 0 1 P	1/00	
A 0 1 P	7/04	(2006.01)	A 0 1 P	3/00	
A 0 1 P	21/00	(2006.01)	A 0 1 P	7/04	
			A 0 1 P	21/00	

- (72)発明者 カナダ・オンタリオ・L 5 K・1 A 8・ミシサガ・ノース・シェリダン・ウェイ・2 4 8 9
 ジュン・リュウ
 カナダ・オンタリオ・L 5 K・1 A 8・ミシサガ・ノース・シェリダン・ウェイ・2 4 8 9
 (72)発明者 ケネス・エン
 カナダ・オンタリオ・L 5 K・1 A 8・ミシサガ・ノース・シェリダン・ウェイ・2 4 8 9
 (72)発明者 ユウイチ・テラゾノ
 カナダ・オンタリオ・L 5 K・1 A 8・ミシサガ・ノース・シェリダン・ウェイ・2 4 8 9
 (72)発明者 ブレイディ・ナッシュ
 カナダ・オンタリオ・L 5 K・1 A 8・ミシサガ・ノース・シェリダン・ウェイ・2 4 8 9
 (72)発明者 イナ・テシュラー
 カナダ・オンタリオ・L 5 K・1 A 8・ミシサガ・ノース・シェリダン・ウェイ・2 4 8 9
 (72)発明者 ウェンジ・クルシュモフ
 カナダ・オンタリオ・L 5 K・1 A 8・ミシサガ・ノース・シェリダン・ウェイ・2 4 8 9
 (72)発明者 マイケル・エー・ブルック
 カナダ・オンタリオ・L 8 S・4 M 1・ハミルトン・メイン・ストリート・ウェスト・1 2 8 0・
 マックマスター・ユニバーシティ・デパートメント・オブ・ケミストリー・アンド・ケミカル・バ
 イオロジー・エービービー・1 5 6
 (72)発明者 ヤン・チェン
 カナダ・オンタリオ・L 8 S・4 M 1・ハミルトン・メイン・ストリート・ウェスト・1 2 8 0・
 マックマスター・ユニバーシティ・デパートメント・オブ・ケミストリー・アンド・ケミカル・バ
 イオロジー・エービービー・1 5 6

審査官 鳥居 福代

(56)参考文献

- 韓国公開特許第1 0 - 2 0 1 8 - 0 0 8 5 6 8 9 (KR, A)
 国際公開第2 0 0 9 / 1 3 7 0 6 2 (WO, A 2)
 国際公開第2 0 1 3 / 1 9 2 5 2 1 (WO, A 1)
 中国特許出願公開第1 0 7 4 1 7 7 0 6 (CN, A)
 国際公開第2 0 1 5 / 1 0 6 7 7 0 (WO, A 1)
 中国特許出願公開第1 0 7 4 7 3 8 4 4 (CN, A)
 中国特許出願公開第1 0 2 4 9 9 2 4 5 (CN, A)
 中国特許出願公開第1 0 2 2 7 3 4 6 7 (CN, A)
 Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2017年, Vol.27, No.19, pp.4548-4551
 European Journal of Organic Chemistry, 2015年, Vol.2015, No.17, pp.3661-3665
 Chem. Eur. J., 2006年, Vol.12, pp.6331-6340

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 7 D
 C 0 7 F
 A 0 1 N
 A 0 1 P
 A 0 1 G

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)