

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成26年4月17日 (2014.4.17)

【公表番号】特表2013-521268(P2013-521268A)

【公表日】平成25年6月10日 (2013.6.10)

【年通号数】公開・登録公報2013-029

【出願番号】特願2012-555480(P2012-555480)

【国際特許分類】

C 0 7 F 1/12 (2006.01)

C 0 7 C 233/65 (2006.01)

C 0 7 C 231/06 (2006.01)

C 0 7 C 235/46 (2006.01)

C 0 7 C 233/11 (2006.01)

C 0 7 C 69/74 (2006.01)

C 0 7 C 67/475 (2006.01)

C 0 7 C 69/757 (2006.01)

C 0 7 C 49/784 (2006.01)

C 0 7 C 45/26 (2006.01)

C 0 7 C 49/796 (2006.01)

C 0 7 C 69/145 (2006.01)

C 0 7 C 231/10 (2006.01)

C 0 7 D 233/02 (2006.01)

C 0 7 D 233/06 (2006.01)

C 0 7 D 213/81 (2006.01)

C 0 7 D 207/06 (2006.01)

A 6 1 K 31/555 (2006.01)

A 6 1 P 35/00 (2006.01)

B 0 1 J 31/22 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 F 1/12 C S P

C 0 7 C 233/65

C 0 7 C 231/06

C 0 7 C 235/46

C 0 7 C 233/11

C 0 7 C 69/74 A

C 0 7 C 67/475

C 0 7 C 69/757 Z

C 0 7 C 49/784

C 0 7 C 45/26

C 0 7 C 49/796

C 0 7 C 69/145

C 0 7 C 231/10

C 0 7 D 233/02

C 0 7 D 233/06

C 0 7 D 213/81

C 0 7 D 207/06

A 6 1 K 31/555

A 6 1 P 35/00

B 0 1 J 31/22 Z
C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成26年2月28日(2014.2.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

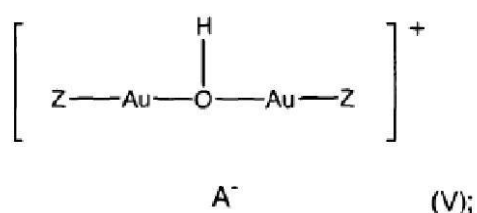
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Z - Au - OH 形状の水酸化金(I)錯体又は下記一般式 V の水酸化二金(I)錯体：

【化 1】



(式中、基 Z は、各存在について同一でも異なってもよい 2 電子供与配位子であり；A⁻ は、触媒としての陰イオンである)の使用。

【請求項 2】

前記錯体を、ニトリルの水和、エニンの骨格転位、エニンのアルコキシ環化、アルキン水和、マイヤー・シュスター反応、アリル性アセテートの 3,3' 転位、プロパギル性アセテートの環化、ベックマン転位及びヒドロアミノ化からなる群より選択した変換を実施するための触媒として若しくは触媒の現場生産用に使用する請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

前記錯体が一般式 V のものであり、前記陰イオン A⁻ を BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、[B{C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻ 及び [B(C₆F₅)₄]⁻ からなる群より選択する請求項 1 又は 2 に記載の使用。

【請求項 4】

前記基 Z をカルベン 2 電子供与配位子、ホスフィン 2 電子供与配位子及びホスファイト 2 電子供与配位子からなる群より選択する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 5】

前記基 Z を 1 個以上のヘテロ原子を有する環式又は非環式カルベン、トリフェニルホスフィン、置換トリフェニルフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト及び置換トリフェニルホスファイトからなる群より選択する請求項 4 に記載の使用。

【請求項 6】

前記基 Z が、窒素含有複素環式カルベン配位子である請求項 5 に記載の使用。

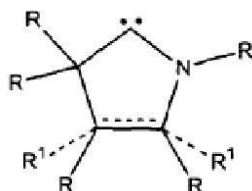
【請求項 7】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が、環中に 2 個以上の窒素原子を含有する及び/又は環中に少なくとも 1 個の O 又は S を含有する請求項 6 に記載の使用。

【請求項 8】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が、

【化 2】



(式中、基 R は同一でも異なってもよく、基 R¹ は存在する場合同一でも異なってもよく、環中の点線は任意の不飽和を表し、任意で環中の 1 個以上の炭素原子が O 又は S で置換されており；

該 R 及び R¹ は、各存在について独立して、H、置換若しくは未置換であり得る一級又は二級アルキル基（例えば C 1 - C 10、より適切には C 1 - C 4）、置換若しくは未置換フェニル、置換若しくは未置換ナフチル、置換若しくは未置換アントラセニル、又はハロ、ヒドロキシル、スルフヒドリル、シアノ、シアナト、チオシアナト、アミノ、ニトロ、ニトロソ、スルホ、スルホナト、ボリル、ボロノ、ホスホノ、ホスホナト、ホスフィナト、ホスホ、ホスフィノ及びシリルオキシからなる群より選択される官能基から選択される）の形状のものである請求項 6 又は 7 に記載の使用。

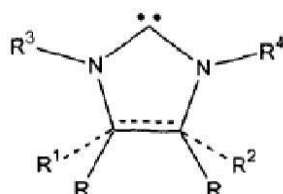
【請求項 9】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が、環中に各々がカルベン炭素に隣接する 2 個の窒素原子を有する請求項 7 に記載の使用。

【請求項 10】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が

【化 3】



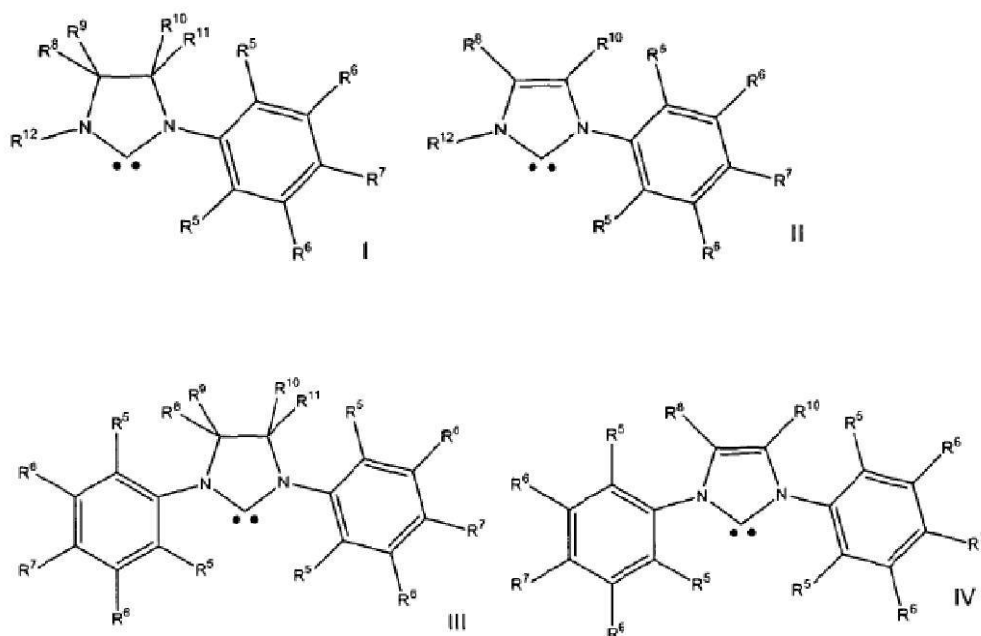
(式中、基 R、R¹、R²、R³ 及び R⁴ は同一でも異なってもよく、環中の点線は任意で不飽和を表し、その場合 R¹ 及び R² は存在せず；

該 R、R¹、R²、R³ 及び R⁴ の各々は、各存在に対して独立して、H、置換若しくは未置換であり得る一級又は二級アルキル基（例えば C 1 ~ C 10、より適切には C 1 ~ C 4）、置換若しくは未置換フェニル、置換若しくは未置換ナフチル、置換若しくは未置換アントラセニル、又はハロ、ヒドロキシル、スルフヒドリル、シアノ、シアナト、チオシアナト、アミノ、ニトロ、ニトロソ、スルホ、スルホナト、ボリル、ボロノ、ホスホノ、ホスホナト、ホスフィナト、ホスホ、ホスフィノ及びシリルオキシからなる群より選択される官能基から選択される）の形状を有する請求項 9 に記載の使用。

【請求項 11】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が、下記式 I ~ IV：

【化 4】

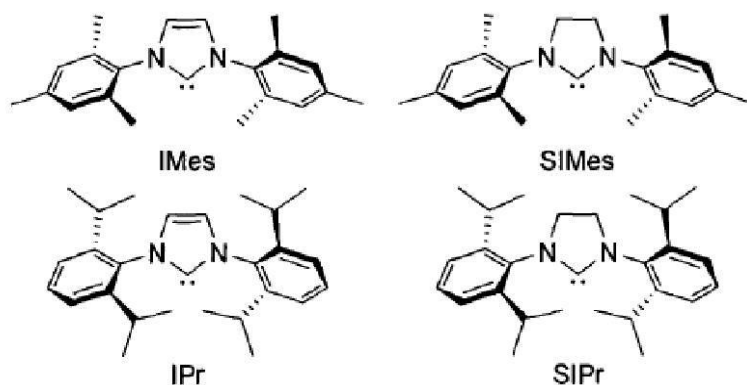


(式中、各基 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各存在について独立して、 H 、置換若しくは未置換であり得る一級又は二級アルキル基、置換若しくは未置換フェニル、置換若しくは未置換ナフチル、置換若しくは未置換アントラセニル、又はハロ、ヒドロキシル、スルフヒドリル、シアノ、シアナト、チオシアナト、アミノ、ニトロ、ニトロソ、スルホ、スルホナト、ポリル、ポロノ、ホスホノ、ホスホナト、ホスフィナト、ホスホ、ホスフィノ及びシリルオキシからなる群より選択した官能基から選択され； R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各存在について各々独立して、 H 、置換若しくは未置換アルキル基、置換若しくは未置換アリール基、又は式 (I I) 及び (I V) ではそれらを担う炭素と一緒に置換若しくは未置換の縮合 4 ~ 8 員炭素環又は置換若しくは未置換の縮合芳香族環、好ましくは縮合フェニル環を形成し； R^{12} はアルキル又はシクロアルキルである) のいずれか一つの構造を有する請求項 10 に記載の使用。

【請求項 12】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が下記式

【化 5】

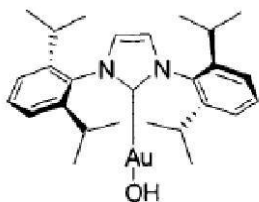


のいずれか一つの構造を有する請求項 11 に記載の使用。

【請求項 13】

前記水酸化金錯体が下記構造式

【化 6】

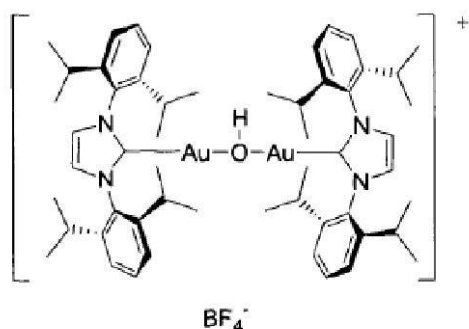


を有する請求項 1 又は 2 に記載の使用。

【請求項 1 4】

前記水酸化金錯体が下記構造式

【化 7】

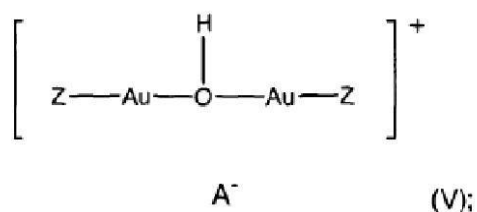


を有する請求項 1 又は 2 に記載の使用。

【請求項 1 5】

Z - Au - OH 形状の水酸化金(I)錯体又は下記一般式 V の水酸化二金(I)錯体：

【化 8】



(式中、基 Z は、各存在について同一でも異なってもよい 2 電子供与配位子であり；A⁻ は、陰イオンであり；ただし A が BF₄⁻ である場合、両 Z 基が同一で PR₃ 形状のホスフィンであり、各 R 基はメシチルでない)。

【請求項 1 6】

前記錯体が一般式 V のものであり、前記陰イオン A⁻ を BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、[B{C₆H₃(CF₃)₂}₄]⁻ 及び [B(C₆F₅)₄]⁻ からなる群より選択する請求項 1 5 に記載の錯体。

【請求項 1 7】

前記基 Z をカルベン 2 電子供与配位子、ホスフィン 2 電子供与配位子及びホスファイト 2 電子供与配位子からなる群より選択する請求項 1 5 又は 1 6 に記載の錯体。

【請求項 1 8】

前記基 Z を 1 個以上のヘテロ原子を有する環式又は非環式カルベン、トリフェニルホスフィン、置換トリフェニルフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト及び置換トリフェニルホスファイトからなる群より選択する請求項 1 7 に記載の錯体。

【請求項 1 9】

前記基 Z が窒素含有複素環式カルベン配位子である請求項 18 に記載の錯体。

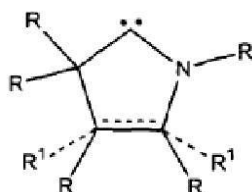
【請求項 20】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が、環中に 2 個以上の窒素原子を含有する及び / 又は環中に少なくとも 1 個の O 又は S を含有する請求項 19 に記載の錯体。

【請求項 21】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が、

【化 9】



(式中、基 R は同一でも異なってもよく、基 R¹ は存在する場合同一でも異なってもよく、環中の点線は任意の不飽和を表し、任意で環中の 1 個以上の炭素原子が O 又は S で置換されており；

該 R 及び R¹ は、各存在について独立して、H、置換若しくは未置換であり得る一級又は二級アルキル基（例えば C₁-C₁₀、より適切には C₁-C₄）、置換若しくは未置換フェニル、置換若しくは未置換ナフチル、及び置換若しくは未置換アントラセニル、又はハロ、ヒドロキシル、スルフヒドリル、シアノ、シアナト、チオシアナト、アミノ、ニトロ、ニトロソ、スルホ、スルホナト、ボリル、ボロノ、ホスホノ、ホスホナト、ホスフィナト、ホスホ、ホスフィノ及びシリルオキシからなる群より選択される官能基から選択される）の形状のものである請求項 19 又は 20 に記載の錯体。

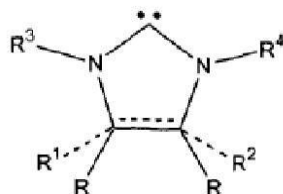
【請求項 22】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が、環中に各々がカルベン炭素に隣接する 2 個の窒素原子を有する請求項 20 に記載の錯体。

【請求項 23】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が

【化 10】



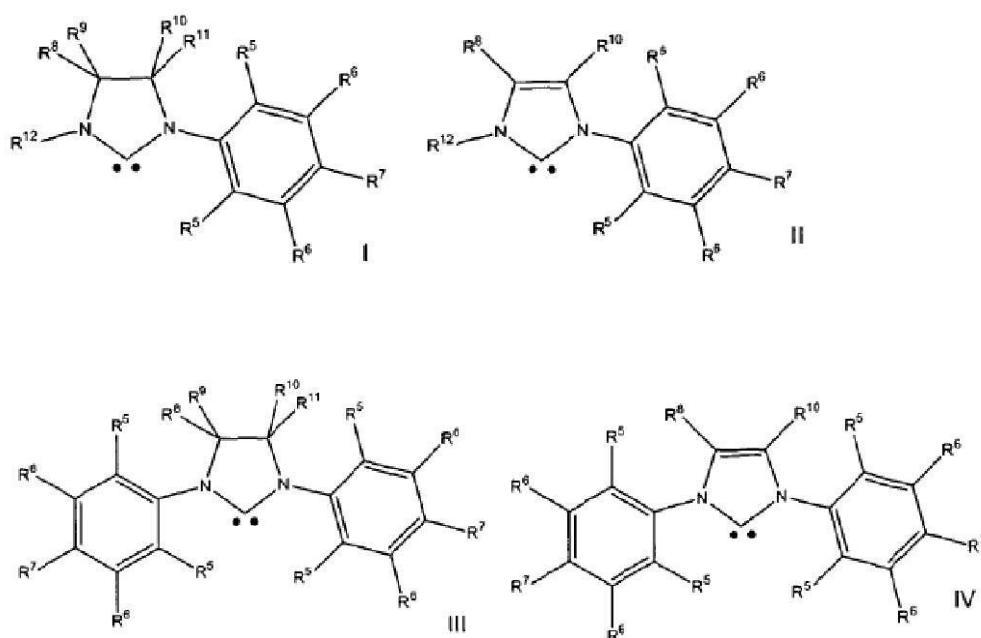
(式中、R、R¹、R²、R³ 及び R⁴ は同一でも異なってもよく、環中の点線は任意で不飽和を表し、その場合 R¹ 及び R² は存在せず；

該 R、R¹、R²、R³ 及び R⁴ の各々は、各存在に対して独立して、H、置換若しくは未置換であり得る一級又は二級アルキル基（例えば C₁~C₁₀、より適切には C₁~C₄）、置換若しくは未置換フェニル、置換若しくは未置換ナフチル、及び置換若しくは未置換アントラセニル、又はハロ、ヒドロキシル、スルフヒドリル、シアノ、シアナト、チオシアナト、アミノ、ニトロ、ニトロソ、スルホ、スルホナト、ボリル、ボロノ、ホスホノ、ホスホナト、ホスフィナト、ホスホ、ホスフィノ及びシリルオキシからなる群より選択される官能基から選択される）の形状を有する請求項 22 に記載の錯体。

【請求項 24】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が、下記式 I ~ IV :

【化 1 1】

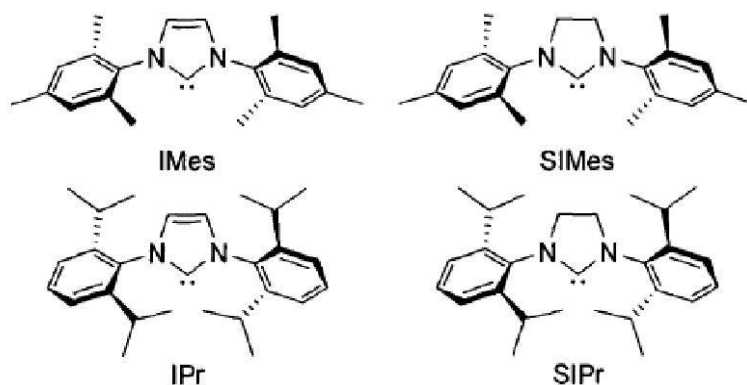


(式中、各基 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各存在について独立して、 H 、置換若しくは未置換であり得る一級又は二級アルキル基、置換若しくは未置換フェニル、置換若しくは未置換ナフチル、置換若しくは未置換アントラセニル、又はハロ、ヒドロキシル、スルフヒドリル、シアノ、シアナト、チオシアナト、アミノ、ニトロ、ニトロソ、スルホ、スルホナト、ポリル、ポロノ、ホスホノ、ホスホナト、ホスフィナト、ホスホ、ホスフィノ及びシリルオキシからなる群より選択した官能基から選択され； R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、各存在について各々独立して、 H 、置換若しくは未置換アルキル基、置換若しくは未置換アリール基、又は式 (I I) 及び (I V) ではそれらを担う炭素と一緒に置換若しくは未置換の縮合 4 ~ 8 員炭素環又は置換若しくは未置換の縮合芳香族環、好ましくは縮合フェニル環を形成し； R^{12} はアルキル又はシクロアルキルである) のいずれか一つの構造を有する請求項 2 3 に記載の錯体。

【請求項 2 5】

前記窒素含有複素環式カルベン配位子が下記式

【化 1 2】



のいずれか一つの構造を有する請求項 2 4 に記載の錯体。

【請求項 2 6】

下記構造式

The chemical structure shows a central gold atom (Au) bonded to a hydroxyl group (OH) and a 1,2-bis(2-phenyl-2-propyl)imidazole ligand. The ligand consists of an imidazole ring with two 2-phenyl-2-propyl groups attached at the 1 and 2 positions. The phenyl rings are shown with wedged and dashed bonds to indicate stereochemistry.

下記構造式

BF_4^-

Z - Au - X 形状（式中、X はハロゲンである）のハロゲン化金(I)錯体をアルカリ金属水酸化物と反応させることを備える、請求項 15 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の Z - Au - OH 形状の水酸化金(I)錯体の製造方法。

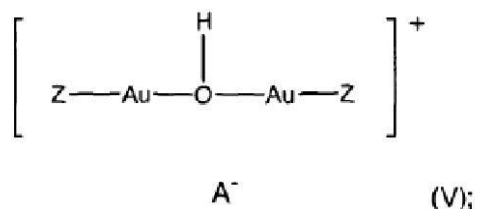
請求項 15 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の Z - Au - OH 形状の少なくとも 1 種の金(I)錯体と HA 形状の酸を反応させることを備える、請求項 15 ~ 25 及び 27 のいずれか 1 項に記載の下記一般式 V :

$$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Z}-\text{Au}-\text{O}-\text{Au}-\text{Z} \end{array} \right]^+ \quad \text{A}^- \quad (\text{V});$$

医薬用の、

Z - Au - OH 形状の水酸化金(I)錯体又は下記一般式 V の水酸化二金(I)錯体：

【化 1 6】



(式中、基 Z は、各存在について同一でも異なってもよい 2 電子供与配位子であり； A^- は、陰イオンである)；又は、

該 Z - Au - OH 形状の水酸化金(I)錯体若しくは該式 V の水酸化二金(I)錯体の、生理学的に許容し得る塩、エステル若しくは他の生理学的機能性誘導体；又は、

該 Z - Au - OH 形状の水酸化金(I)錯体、該式 V の水酸化二金(I)錯体、又はそれらの生理学的に許容し得る塩、エステル若しくは他の生理学的機能性誘導体を、1 種以上の医薬として許容し得る担体と共に含む、医薬製剤。

【請求項 3 1】

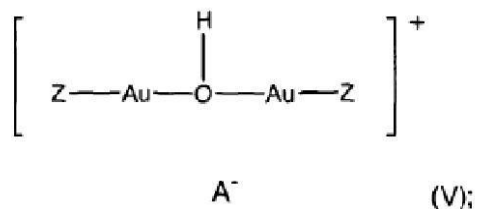
前記基 Z 及び前記陰イオン A^- が、請求項 3 ~ 1 4 のいずれか 1 項で定義されるものである、請求項 3 0 に記載の医療用の金錯体。

【請求項 3 2】

癌治療用の、

Z - Au - OH 形状の水酸化金(I)錯体又は下記一般式 V の水酸化二金(I)錯体：

【化 1 7】



(式中、基 Z は、各存在について同一でも異なってもよい 2 電子供与配位子であり； A^- は、触媒としての陰イオンである)；又は、

該 Z - Au - OH 形状の水酸化金(I)錯体若しくは該式 V の水酸化二金(I)錯体の、生理学的に許容し得る塩、エステル若しくは他の生理学的機能性誘導体；又は、

該 Z - Au - OH 形状の水酸化金(I)錯体、該式 V の水酸化二金(I)錯体、又はそれらの生理学的に許容し得る塩、エステル若しくは他の生理学的機能性誘導体を、1 種以上の医薬として許容し得る担体と共に含む、医薬製剤。

【請求項 3 3】

前記基 Z 及び前記陰イオン A^- が、請求項 3 ~ 1 4 のいずれか 1 項で定義されるものである、請求項 3 2 に記載の癌治療用の金錯体。