

不活性な化学結合の切断をともなった触媒反応の開発

大阪大学 大学院工学研究科
応用化学専攻 教授

鳶 巢 守

1. はじめに

筆者は、研究者としての生まれも育ちも大阪大学という生粋の阪大っ子である。学部は工学部応用精密化学科、大学院は工学研究科分子化学専攻といずれも現在の所属の前身となるコースで教育を受けた。その後、4年間、武田薬品工業でお世話になったのだが、平成17年には再び工学研究科応用化学専攻の助手として研究教育の機会を頂いた。翌年には、当時、工学研究科で始まったテニユア・トラックプログラムの1期生として採用していただき、形の上では一旦阪大を退職し、科学技術振興機構に雇用される特任講師という立場で研究することになった。5年間の審査を経て、工学研究科の原子分子イオン制御理工学センター（現アトミックデザイン研究センター）の准教授として阪大に復帰し、平成29年4月より、大阪大学大学院工学研究科の応用化学専攻教授を拝命した。

研究分野としては、有機合成化学、特に遷移金属錯体を用いた新しい触媒反応の開発を研究の柱としてきた。学生時代からの恩師村井眞二先生と茶谷直人先生の影響が大きい。応用化学専攻は世界的にもこの分野の研究を先導しており、専攻内での修士論文発表会では専門の国際会議にひけをとらないレベルの議論が交わされる。本稿では、そのような環境の中で筆者が取り組んできた研究の一端について紹介する。

2. 化学反応と結合切断

生命科学であれ、材料科学であれ、ある目的のために必要な有機化合物をデザインし、実際にその分子をつくりあげることができる、これが有機合成化学者の特権である。有機合成では、化学結合の切断・生成を、ある一定のルールにのっとりながら繰り返すことで、目的分子を構築する。このルールの中で、もっとも重要な原則は、「反応性に富む（弱

い）結合を切断して、より安定な（強い）結合をつくる」というものである。つまり、熱力学的に有利な系を設定しないと、その反応は効率よく進行しない。したがって必然的に、既存の変換反応の多くは、反応性に富んだ結合を持つ化合物を出発物質として用いる必要がある。実際、有機合成のスキームを切断される結合という観点で眺めてみると、その大部分が、ごく限られた反応性に富む結合の変換に限定されているということがわかる。このことは、ある有機分子を合成する際の原料、すなわち何から合成するかという点における制約が現在の有機合成では極めて大きいということを意味する。

筆者らのグループでは、この制約（常識）を超えた反応開発をめざし研究を進めてきた。すなわち、従来の合成化学では利用されることのなかった不活性な結合を切断し、新たな結合をそこに形成させる、そんな分子変換手法である。このような分子変換が可能になれば、学術的な面白さに加え、従来の有機合成では必須であった切断されやすい結合の導入工程が不要になり、プロセスの根本的な高効率化が期待できる。さらに、不活性結合の集合体である化石資源やリグニンなどの未利用炭素資源の有効活用にもつながる可能性がある。

3. 炭素-炭素結合を切る

いくつかの不活性結合は、遷移金属錯体の作用により切断されるということが知られている。しかし、それらの反応では結合が切断された結果、生成するのは有機金属錯体であり、有機分子から有機分子への変換へ利用するには、さらなる要求を満たす必要がある。すなわち、遷移金属錯体が、不活性結合の切断だけではなく、その後の結合形成においても機能しなければならない。さらにその後、金属錯体の部分は出発の錯体に戻る、すなわち触媒としてはたらくのが理想的である。しかし実際には、結合の切

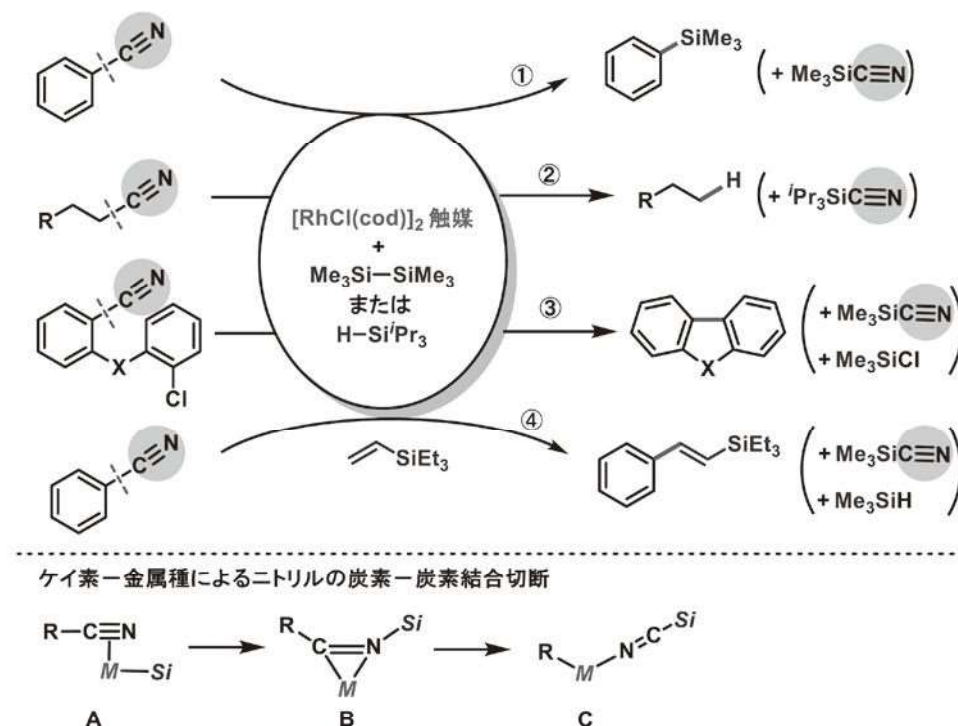


図1 ロジウム触媒によるニトリルの炭素-炭素結合の切断を経る変換反応

断と形成では求められる錯体の性質が反対であることも多く、両方の過程にバランスよく機能する触媒系を構築することは容易ではない。このような困難を解決した1例として、筆者らのグループで開発した、ロジウム触媒によるニトリルの炭素-炭素結合切断を経るいくつかの変換反応について紹介する(図1)。

ニトリルの α 炭素とシアノ基との結合は、通常の有機化学的手法では、切断されることはなく、極めて安定な結合である¹⁾。一方、ケイ素配位子を持つ金属錯体の作用により、この結合が切断された錯体が生成するという報告が筆者らの興味を引いた(図1のA $\rightarrow$ C)²⁾。もし、この錯体反応を触媒サイクルに組み込むことができれば、ニトリルの炭素-炭素結合の切断を経る新しい変換反応が実現できることになる。実際、先駆的な例として、中沢らは、この錯体反応を利用する光化学条件下での触媒反応の開発を報告している³⁾。筆者らのグループでは、ロジウム錯体と有機ケイ素試薬を組み合わせることにより、ニトリルの炭素-炭素結合を切断し、炭素-ケイ素結合(反応①)⁴⁾、炭素-水素結合(反応②)⁵⁾、炭素-炭素結合(反応③、④)⁶⁾、へとそれぞれ触媒的に変換できることを明らかにした。冒頭で、「反応性に富む(弱い)結合を切断して、より安定

な(強い)結合をつくる」のが合成化学の大原則であると述べた。例えば反応①では、強い炭素-炭素結合(約130 kcal/mol)が切断され、生成するのはそれより弱い炭素-ケイ素結合(約90 kcal/mol)である。一見、熱力学的に不利な反応が進行しているように見える。しかし実際は、ケイ素-ケイ素結合(約70 kcal/mol)の切断とシリルシアニドの炭素-ケイ素結合(約125 kcal/mol)の形成も同時に起こっており、系全体としては発熱反応となっているのがポイントである。

また、最近では単純なケトン2つの炭素-炭素結合の切断を経る脱カルボニル化反応がニッケル錯体により進行することを見出し、さらなる精査を進めているところである⁷⁾。

4. 炭素-酸素結合を切る

有機合成を一変させた錯体触媒反応の一つに、芳香族ハロゲン化物の一連の変換反応がある。この分野における日本人研究者の貢献は大きく、日本人の名前を冠する反応が数多く存在し、鈴木章・根岸英一両氏が2010年のノーベル化学賞を受賞している。もし、同様の触媒的変換が、ハロゲン化物の代わりにハロゲンを含まないフェノール誘導体で可能となれば、原料の入手容易性やコストパフォーマンス

(重量あたりの捨てられる部分が臭化物・ヨウ化物に比べ少ない) から考えて利点大きい。そしてなにより、炭素-酸素結合は不活性結合の一つであるために、筆者らのめざす有機合成における利用できる結合の多様化につながる。もちろん、フェノール性水酸基をトリフラートのようなよい脱離基に変換すれば、容易にクロスカップリング反応に利用できることは古くから知られている。しかし、トリフラートの調製には、高価で腐食性のあるトリフルオロ酢酸無水物を使う必要があり、反応後にはフッ素を含む脱離基を廃棄することになる。したがって、より単純なフェノール誘導体の利用が本来望ましい。例えば、スルホン酸エステルの代わりに、カルボン酸エステルを原料にできれば、より安価かつ廃棄物が少ない反応となる。さらに、アニソールやフェノールそのものが利用できれば、脱離するのはメトキシ基や水酸基となり、原子効率の観点からも、より理想的である。しかし、より理想的な脱離基ほど、対応する炭素-酸素結合が切断されにくく、反応性に乏しい(図2)。この結合切断の問題を解決することが、理想的なクロスカップリング開発の鍵となる。近年、カルボン酸エステルをはじめとする不活性なフェノール誘導体のクロスカップリングが、適切なニッケル触媒系を用いることで進行することが報告され、関連反応の開発が活発になっている⁸⁾⁻¹²⁾。このような背景の下、われわれは、フェノール系化合物の中でも、最も切断が困難な誘導体の一つであるアニソールを用いるクロスカップリングの検討を進めてきた。

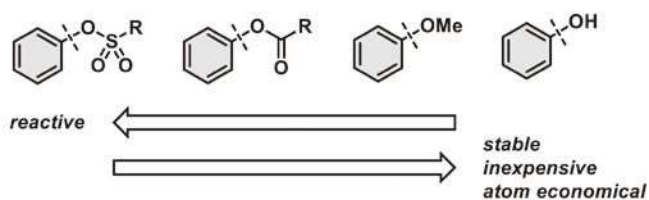


図2 フェノール誘導体の反応性と各種因子の序列

アニソールのベンゼン環とメトキシ基を結ぶ炭素-酸素結合は、触媒反応を含め通常の有機合成で使われる反応条件下では切断されることはない。ところが、意外なことにメトキシ基の切断をともなったクロスカップリングは、1979年に既にWenkertらにより報告されている¹³⁾。メトキシナフタレンとフェニル Grignard 試薬とのクロスカップリングがニッケル

触媒により進行するという反応である。熊田、玉尾、CorriuらのGrignardカップリングの最初の報告が1972年であり、トリフラートが広くクロスカップリングに使われるのもこのWenkertらの報告よりまだ先のことである。そんなクロスカップリングの黎明期に既にメトキシ基のクロスカップリングが達成されていたのは興味深い。しかし、このWenkertの報告以降、クロスカップリングはパラジウムの時代に入り、この反応はほとんど注目されることはなかった。その後、われわれが研究を開始した2007年の時点で、メトキシ基の脱離をともなったクロスカップリングに関しては、2つの進展があるのみであった。すなわち、2004年にDankwardtらは、Wenkert反応においてトリシクロヘキシルホスフィン(PCy₃)を配位子として用いると、基質適用範囲や反応性が向上することを報告した¹⁴⁾。また、同時期に垣内、村井らは配向基を持つアニソール誘導体を用いることでルテニウム触媒存在下、鈴木-宮浦型の反応が進行することを報告している¹⁵⁾。

Wenkert反応が進行するということは、低原子価ニッケル種へのAr-OMe結合の酸化的付加が起こっていることを示唆している¹⁶⁾。ならば当然、Grignard試薬以外の求核剤を用いることで様々なクロスカップリングへと展開できるはずである。しかし、驚くべきことに2007年の時点で、Wenkert反応をGrignard試薬以外の求核剤との反応へと応用した例は全く存在しなかった。このような状況下、われわれはメトキシ基の脱離をともなったWenkert型のクロスカップリングが、有機ホウ素試薬を求核剤としても進行することを見出した(図3)。Grignard試薬を用いた場合、損なわれるようなエステル基などの置換基も適用可能である。

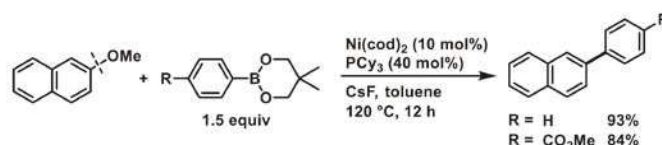


図3 ニッケル/PCy₃触媒を用いる鈴木-宮浦型 C-OMeクロスカップリング

その後、有機ホウ素試薬以外にもいくつかの求核剤とのクロスカップリングがニッケル触媒により進行することが明らかとなった。例えば、アミンを用いればメトキシ基をアミノ基で置換することができ

る¹⁷⁾⁻¹⁸⁾。さらに、ヒドロシランとの反応により、メトキシ基を触媒的に除去することもできる¹⁹⁾⁻²⁰⁾。われわれのグループ以外にも、内山、Wangらは、アート型の有機亜鉛試薬とのクロスカップリングもニッケル/ PCy_3 触媒系で進行することを報告している²²⁾。

ニッケル触媒を用いることで、メトキシ基の切断をともなったクロスカップリングが、いくつかの求核剤との間で進行することが明らかになった。しかし、ハロゲン化アールのクロスカップリング反応の化学が成熟した現代の化学者から見れば、メトキシ基の切断をともなったクロスカップリングは、基質や適用範囲といった観点から大きく見劣りすると言わざるを得ない。特に、これらの手法が広く利用されるのを阻むのは、ナフタレン依存症とも言えるべき問題である。例えば、図3で示した鈴木-宮浦型クロスカップリングにおいて、メトキシナフタレンを基質に用いた場合、問題なく反応は進行するが、アニソールを用いた場合には、全く生成物が得られない。このように、メトキシ基の切断をともなうクロスカップリングにおいては、縮合環を持つナフタレンのような誘導体比べて単環の化合物では大きく反応性が低下し、特に有機ホウ素化合物など弱い求核種を用いた時には、その傾向が顕著である。このような単環基質における反応性の低下は、パラジウム触媒を用いたクロスカップリングでは通常観測されない。ニッケル触媒を用いた場合、酸化的付加の前駆錯体として考えられる Meisenheimer 型中間体、もしくは π アレーン中間体の寄与が大きいと、これらのような芳香族性を失った中間体をより生成しやすい縮環系の基質が高い反応性を示したとされている¹²⁾。理由はともあれ、ナフタレンしか適用できない反応では、利用範囲が限られてしまうため、なんとか、アニソールでも進行する触媒を開発する必要がある。この触媒反応において最も困難な段階は、炭素-酸素結合の酸化的付加と考えられる。この段階を促進するための、最も単純なアプローチは金属中心の電子密度を向上させることである。したがって、電子供与能の高い配位子を検討すればよいわけであるが、パラジウム触媒を用いるクロスカップリングでよく用いられる、 P^tBu_3 、Buchwald 型ビアリールホスフィン、IMes、IPrといったNHC配位などは、ことごとく不活性であった。さらなる検討の結果、窒素上にシクロヘキシル基を持つNHC配位子（以下

ICy 配位子と呼ぶ)を用いた時にのみ、単環基質でもクロスカップリングが進行することがわかった(図4)²³⁾。本ニッケル触媒系における配位子の効果は極めて繊細であり、ICy 配位子のシクロヘキシル基を5員環や7員環に変えるだけで、触媒活性は完全に消失する。

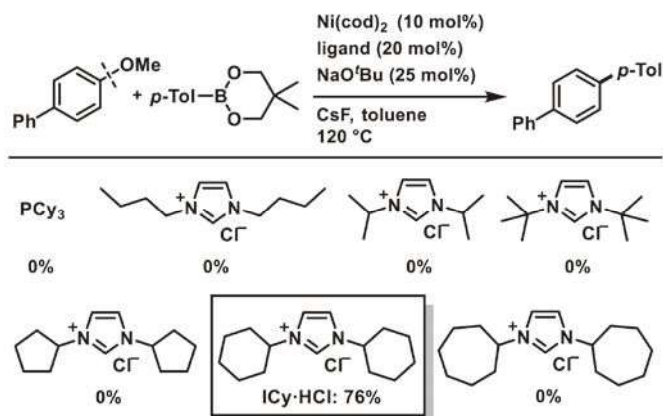


図4 アニソール誘導体の鈴木-宮浦型クロスカップリングにおける配位子の効果

ICy 配位子を用いることで、基質の適用範囲は格段に広がる(図5)。図5に示した基質はいずれも PCy_3 を用いる条件では、全くクロスカップリング体は得られない。そのような反応性に乏しい、単環系の基質や電子豊富なメトキシナフタレン、ヘテロ環を含む誘導体が全てICyを用いることで反応するようになった²³⁾。

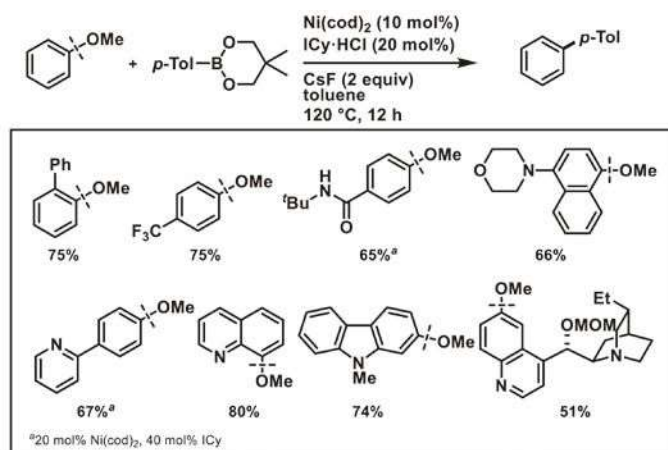


図5 ICy 配位子による基質の適用範囲の拡大

ICy 配位子を用いることで、活性化できるメトキシ基の範囲は格段に広がった。ICyのご利益はそれだけではない。ICy 配位子を使うことで、カップリングパートナーである求核剤も、これまで使えなかったも

のが使えるようになる。例えば、アニソール誘導体と炭素求核剤とのクロスカップリングに関しては、これまでPCy₃配位子を用いた場合、導入できるのはsp²炭素に限られていた。例外として、MeMgX試薬を用いたメチル化²⁴⁾およびTMSCH₂Li²⁵⁾を用いたTMSCH₂化が、それぞれ報告されているのみであった。アルキル基やアルキニル基が、自在に導入できるハロゲン化物を用いるクロスカップリングとは対照的である。一方、われわれは、嵩高いトリイソプロピルシリル (TIPS) 基で保護したアルキニル Grignard 試薬を求核剤として用いることで、アニソールとのクロスカップリングが効率よく進行することを見出した²⁶⁾。この反応は、菌頭型クロスカップリングがアニソール基質で進行した初めての例である。従来のPCy₃配位子では、全く反応は進行しないため、やはりICy配位子を用いることが鍵である。さらに、アルキル基の導入に関しても、メチル基、TMSCH₂基だけではなく、*t*BuCH₂基やベンジル系の置換基も、メトキシ基を切断し、導入できるようになる²⁷⁾。なお、β水素を持つ*n*-ブチル基などのアルキル基は、二座ホスフィン配位子を用いることで導入可能であることを別に見出した²⁸⁾。この他にも、アルミニウム試薬とのクロスカップリング²⁹⁾や、アニソールの還元的二量化反応³⁰⁾などがICy配位子を活用することにより開発できた。なぜICy配位子が、これほど特異的にアニソールの活性化反応において有効であるかということに関しては未解明であるが、高い電子供与能が一つの鍵であることを理論化学計算により確認している³¹⁾。

5. 炭素-ヘテロ原子結合を切る

多くの有機化合物は一般に炭素、水素、酸素、窒素の4種の元素からなる。しかし、この4種類以外にも多様な元素を含む有機化合物が実際には知られており、それらの元素の持つ特有の性質を反映した分子機能が発現する。たとえば、亀の甲としてなじみのあるベンゼン環の一部をケイ素やリン、硫黄といったヘテロ原子に置き換えたヘテロ環化合物は、光・電子物性など特徴的な機能を示すことが知られている(図6)。従って、これらの化合物を合成するための手法を開発することは重要である。この際に、ケイ素やリンといったヘテロ原子の源となる試薬に、何を使うかということが一つ鍵となるが、従来

法の多くでは、ハロゲンや水素を含む腐食性、発火性、悪臭など問題のある試薬を利用する必要があった。この種のヘテロ環化合物を、既に合成した有機ヘテロ原子化合物を原料にして、炭素-ヘテロ原子結合を切断することにより合成できれば、新しいアプローチになると考えた。

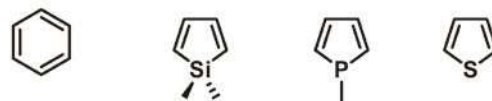


図6 ベンゼンおよび類似のヘテロ環化合物

例えば、ケイ素を含むベンゾシロールという化合物が、図7に示したようなロジウム触媒による2分子反応により合成できることを見つけた³²⁾。原料はケイ素上に4つの有機基を持つテトラアルキルシランを用いており、生成物を与える際には、ケイ素上のメチル基の一つが失われている。すなわち、通常切断困難な炭素-ケイ素結合の切断をともなって反応が進行している。この種の化合物の材料応用を考えた場合、多種多様な置換基を持つ誘導体を簡便に合成し、化合物ライブラリーを構築できるかどうか、材料開発の鍵となる。本手法を用いれば、カップリングパートナーであるアルキンの構造を変えるだけで、多様な置換基を持つベンゾシロールを合成可能である。さらに、ケイ素上に4つの異なる置換基を持つ、キラルケイ素中心を持つベンゾシロールの合成へと展開している³³⁾。

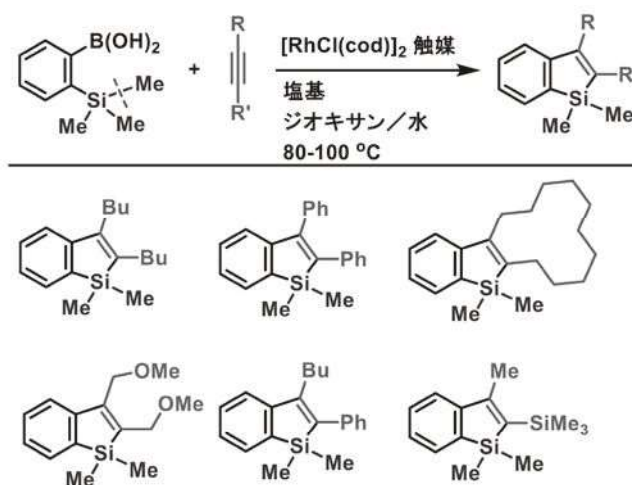


図7 ロジウム触媒による炭素-ケイ素結合の切断を経るシロール誘導体の合成

また、別の例としてわれわれは、単純な3級ホスフィンパラジウム触媒存在下で反応させることで、炭素-水素および炭素-リン結合の切断をともなった環化反応が進行し、ジベンゾホスホール誘導体が得られることを見出した(図8)³⁴⁾。原料である3級ホスフィン、一切反応性官能基を持っていない。このような不活性な原料から、ホスホールを直接、触媒的に合成できることは興味深い。ハロゲン基、アシル基やヘテロ環など多様な構造を持つホスホールが本手法により簡便に合成できる。本手法を用いることにより従来法では合成困難であったプロモ基のような反応性の官能基を持つホスホールが簡便に合成できる。プロモホスホールはさらに簡便な手法により、複雑な縮環型ホスホールへと誘導でき、有用 π 電子化合物の触媒的合成を確立することができた。炭素-硫黄結合切断によるチオフェン誘導体合成へも応用可能である³⁵⁾。

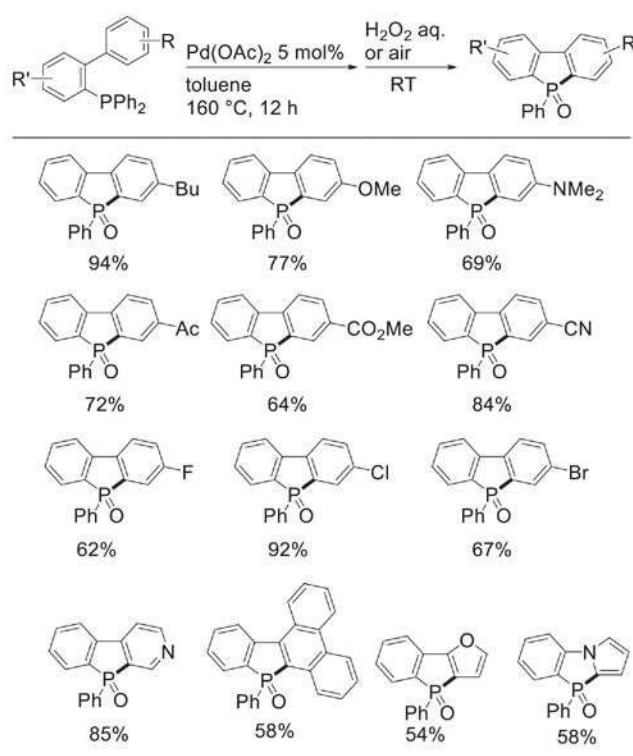


図8 パラジウム触媒による炭素-リン結合の切断を経るホスホール誘導体の合成

6. おわりに

有機合成化学は結合の切断・形成をつかさどる学問である。しかし、すべての化学結合を意のままに切り貼りできるようになるには、まだまだ解決すべき課題は山積みである。一方で、本稿でも紹介したとおり、従来の合成スキーム中ではデッドエンドと

されてきた不活性結合の切断を経る変換反応がいくつも開発されてきているのも事実である。特に、本稿では紹介しなかったが、不活性結合の一つである炭素-水素結合を利用する反応は、世界中で研究され、その発展は目を見張るものがある。筆者らもこの分野へのさらなる貢献をめざし研究をすすめている。

最後に、これまでご指導いただいた先生方、共同研究者の方々に深謝いたします。

参考文献

- 1) M. Tobisu, N. Chatani, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 300.
- 2) F. L. Taw, A. H. Mueller, R. G. Bergman, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9808.
- 3) H. Nakazawa, K. Kamata, M. Itazaki, *Chem. Commun.* **2005**, 4004.
- 4) M. Tobisu, Y. Kita, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8152.
- 5) M. Tobisu, R. Nakamura, Y. Kita, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3174.
- 6) a) M. Tobisu, Y. Kita, Y. Ano, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15982.
b) Y. Kita, M. Tobisu, N. Chatani, *Org. Lett.* **2010**, 12, 1864.
- 7) Morioka, T.; Nishizawa, A.; Furukawa, T.; Tobisu, M.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1416.
- 8) Rosen, B. M.; Quasdorf, K. W.; Wilson, D. A.; Zhang, N.; Resmerita, A.-M.; Garg, N. K.; Percec, V. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1346.
- 9) Li, B.-J.; Yu, D.-G.; Sun, C.-L.; Shi, Z.-J. *Chem.-Eur. J.* **2011**, 17, 1728.
- 10) Yamaguchi, J.; Muto, K.; Itami, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 19.
- 11) Cornella, J.; Zarate, C.; Martin, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 8081.
- 12) Tobisu, M.; Chatani, N. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1717-1726.
- 13) Wenkert, E.; Michelotti, E. L.; Swindell, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2246.
- 14) Dankwardt, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2428.
- 15) Kakiuchi, F.; Usui, M.; Ueno, S.; Chatani, N.; Murai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2706.
- 16) Ogawa, H.; Minami, H.; Ozaki, T.; Komagawa, S.; Wang, C.; Uchiyama, M. *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 13904.
- 17) Tobisu, M.; Shimasaki, T.; Chatani, N. *Chem. Lett.* **2009**, 38, 710.
- 18) Tobisu, M.; Yasutome, A.; Yamakawa, K.; Shimasaki, T.; Chatani, N. *Tetrahedron* **2012**, 68, 5157.

- 19) Tobisu, M.; Yamakawa, K.; Shimasaki, T.; Chatani, N. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2946.
- 20) Álvarez-Bercedo, P.; Martin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17352.
- 21) Cornella, J.; Gómez-Bengoa, E.; Martin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1997.
- 22) Wang, C.; Ozaki, T.; Takita, R.; Uchiyama, M. *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 3482.
- 23) Tobisu, M.; Yasutome, A.; Kinuta, H.; Nakamura, K.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2014**, 16, 5572.
- 24) Guan, B.-T.; Xiang, S.-K.; Wu, T.; Sun, Z.-P.; Wang, B.-Q.; Zhao, K.-Q.; Shi, Z.-J. *Chem. Commun.* **2008**, 44, 1437.
- 25) Leiendecker, M.; Hsiao, C.-C.; Guo, L.; Alandini, N.; Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 12912.
- 26) Tobisu, M.; Takahira, T.; Ohtsuki, A.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2015**, 17, 680.
- 27) Tobisu, M.; Takahira, T.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2015**, 17, 4352.
- 28) Tobisu, M.; Takahira, T.; Morioka, T.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6711.
- 29) Morioka, T.; Nishizawa, A.; Nakamura, K.; Tobisu, M.; Chatani, N. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 1729.
- 30) Nakamura, K.; Tobisu, M.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2015**, 17, 6142.
- 31) Schwarzer, M. C.; Konno, R.; Hojo, T.; Ohtsuki, A.; Nakamura, K.; Yasutome, A.; Takahashi, H.; Shimasaki, T.; Tobisu, M.; Chatani, N.; Mori, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 10347.
- 32) Tobisu, M.; Onoe, M.; Kita, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7506.
- 33) Onoe, M.; Baba, K.; Kim, Y.; Kita, Y.; Tobisu, M.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19477.
- 34) a) Baba, K.; Tobisu, M.; Chatani, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 11892.
b) Baba, K.; Tobisu, M.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2015**, 17, 70.
c) Baba, K.; Masuya, Y.; Chatani, N.; Tobisu, M. *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1296.
- 35) a) Tobisu, M.; Masuya, Y.; Baba, K.; Chatani, N. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 2587.
b) Masuya, Y.; Tobisu, M.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2016**, 18, 4312.

(応用精密 平成8年卒 10年前期 13年後期)