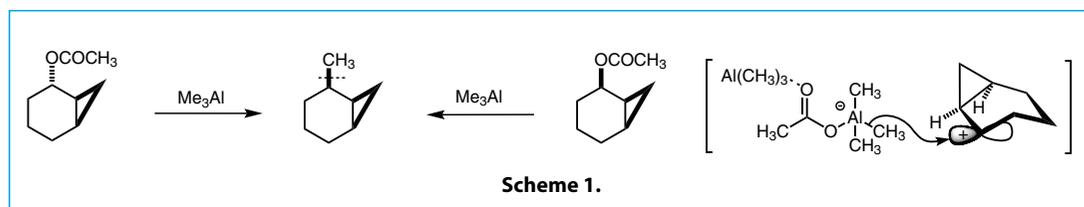


安定な σ -結合の活性化を経る有機合成反応の創成

中央大学研究開発機構 機構教授 檜山 爲次郎

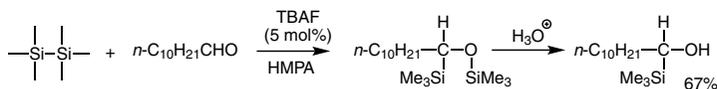
1 はじめに

私が京大の野崎一教授の研究室で助手をしていた最後の頃 1981 年であったと記憶するが、野崎先生から聞いた話である。ヨーロッパで講演された際、カルボカチオンとカルボアニオンが共存する反応系があるのをご存知か？と聴衆に質問を投げかけると、だれも答えられない。答えは、酢酸アリルと有機アルミニウム化合物との反応であると言うと、みんな「なるほど！」と感嘆してくれる。まさに、野崎先生らしい質疑応答だと感心した。われわれも、トリメチルアルミニウムと酢酸シクロプロピルメル誘導体との反応で、シクロプロパン環で安定化されたカルボカチオン経由の反応を報告していたが、これもその例になる。ここでは酢酸イオンを取り込んでアラナートになったアルミニウム上のメチルがカルボアニオン等価体として働いている。



2 有機ケイ素化合物・フッ化物イオン系の展開

先生に負けまいとして、私も何か知恵を出そうと考えた挙句に絞り出したアイデアがフッ化物イオンをジシランに作用させる反応である。フッ化物イオンがヘキサメチルジシランを求核攻撃したらケイ素—ケイ素結合が切断されて、フルオロトリメチルシランとともにシリルアニオンが生じるだろう。前者は求電子剤だろうし、後者はもちろん求核剤として働くだろうと予想した。ここにアルデヒドを共存させておくと、たしかにトリメチルシリル不可体で酸素がシリル化された化合物すなわち α -シリルアルコールが生じる。したがって、私のアイデアは当りであった。この頃、先輩の近藤聖博士の熱心な勧誘を断りきれず財団法人相模中央化学研究所に移った。そこでジシランとブタジエンを反応させたところ、1,4-ジシリル-2-ブテンが生じた。おそらくシリルアニオンから一電子移動がおこって生成物にいたる反応であろうと推察しているが、新規反応に出くわすことができた²⁾。

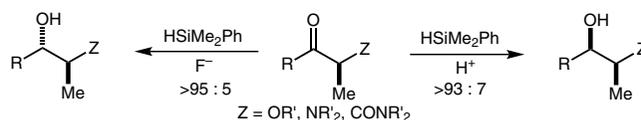


Scheme 2.

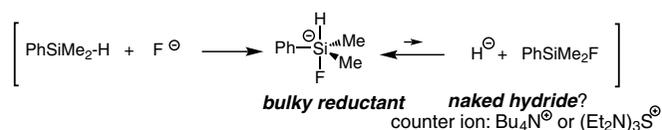


Scheme 3.

この知見を一般の有機ケイ素化合物に拡張できないかと考えた。もちろんハロメチルシランやトリフルオロビニルシランにフッ化テトラブチルやトリス(ジメチルアミノ)硫黄ジフルオロトリメチルシリケートを作用させれば、対金属イオンのないカルベノイド型カルボアニオンを生成して室温ですら分解せずにアルデヒド付加する³⁾。有機ケイ素化合物/フッ化物イオンの反応系をヒドロシランに適用すると裸の遊離ヒドリドが生じて特徴的反応性を示すと期待したが、実際、藤田誠君(現東大院工教授)に実験してもらうと、5配位シリケートのままカルボニル基を求核攻撃して立体選択的に還元することがわかった。シリケートのケイ素は、反応するヒドリド基はおそらくアピカル位にあり、その他はエクアトリアルに、フッ素は反対側のアピカル位を占める三角両錐の構造をしていて、H-Si-Meの結合角が90度のため、ヒドロボラートと比べて立体障害の大きな還元剤として挙動し、これが高い立体選択性を示す理由であると考えている⁴⁾。



Scheme 4.

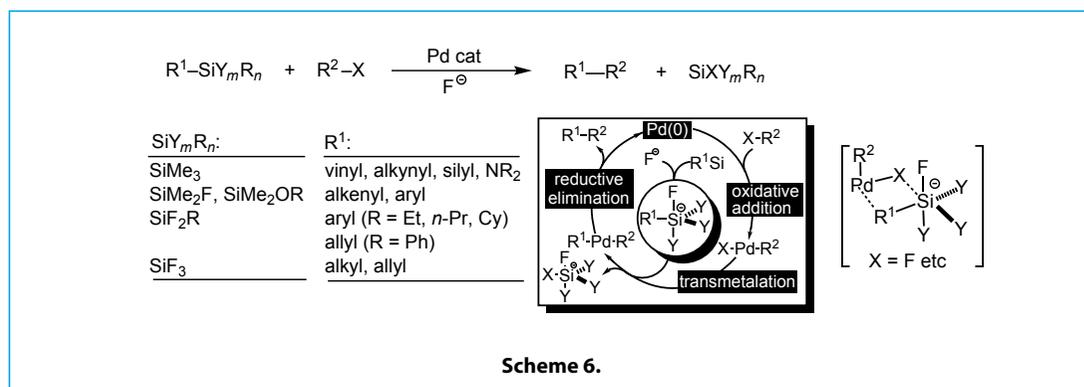


Scheme 5.

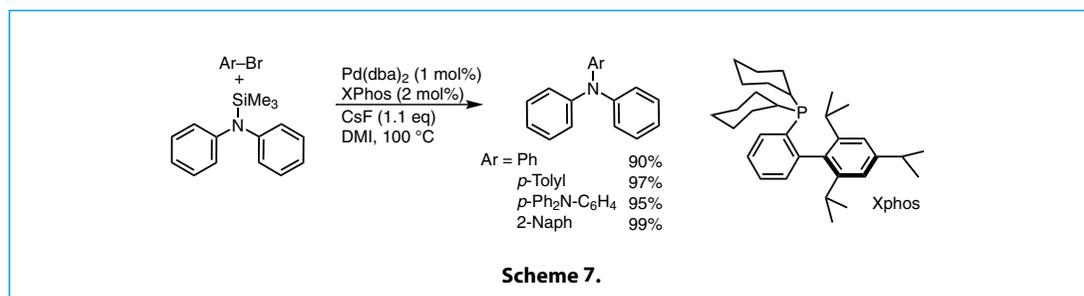
3 有機ケイ素化合物のクロスカップリング反応

有機ケイ素化合物/フッ化物イオン源でカルボアニオン種が生成するならば、そこに遷移金属触媒を共存させておけば、有機基がケイ素から遷移金属に移るだろうか?と考えた。最悪の場合、フッ化物イオンが遷移金属を直接攻撃してフッ化物を形成し、失活させるだけかもしれない。これらの可能性を調べるために、トリメチルビニルシランと1-ヨードナフタレンとの反応を畠中康夫博士(現阪市大院工教授)に検討してもらったところ、触媒にPd(II)錯体、フッ化物イオン源としてTASF、溶媒

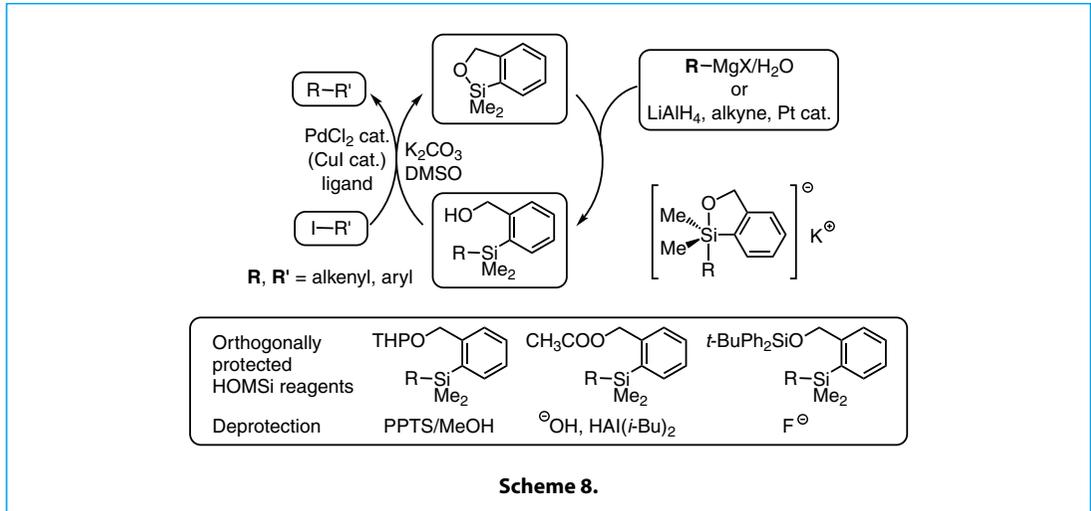
にHMAを用いると、幸運にも1-ビニルナフタレンがほぼ定量的に得られた⁵⁾。その後、フッ化物イオン源としてフッ化テトラブチルアンモニウムやフッ化カリウムあるいは水酸化カリウムのようなヒドロキシドでも炭素—ケイ素結合を活性化できることがわかった。その後置換ビニルに拡張しようとすると、トリメチルシリル基では不十分であることがわかり、フッ素やアルコキシ基を反応させる基に応じて適当な数だけ載せておけばよいことがわかった。フッ化物イオンがケイ素を攻撃して5配位シリカートを形成する際、ケイ素の求電子性がある程度高くないと円滑にトランスメタル化が起こらないと理解している。また、ケイ素とパラジウムとはハロゲンXを介して4員環遷移状態を形成してトランスメタル化すると考えたが、X = Fのようにフッ化物イオンがこの架橋に参与していることが理論的考察によって明らかにされている。この事情を下記スキームにまとめる⁶⁾。



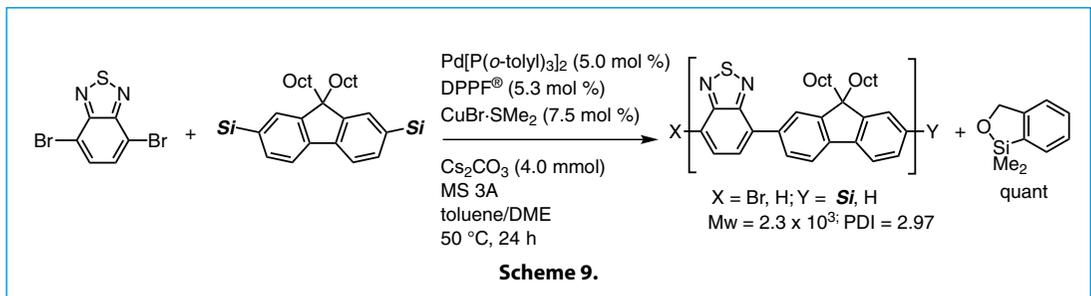
ハロあるいはアルコキシランを使うクロスカップリング反応は、4配位のままでは反応活性が必ずしも高くないので、使い勝手がよくなかった。そのためいくつかの改良法を考案した。そのなかでも、中央大学で取り組んだ炭素—窒素カップリングはトリメチルシリルアミンでも充分使え、特にトリアリールアミン合成を簡便に達成できることがわかった。Hartwig–Buchwaldカップリングと異なる選択性もみとめられる⁷⁾。カルバゾールを繰り返し単位とするポリマーも簡単に合成できる。



2004年になって、ケイ素上の置換基がメチル基二つとオルトヒドロキシメチルフェニル基と反応させる基、すなわち有機基四つを置換するHOMSi (dimethyl(*o*-hydroxymethylphenyl)silane) 反応剤を中尾佳亮助教(現京大教授)とともに創製した。ヒドロキシ基を保護しておく、安定なアリールジメチルシリル基だが、脱保護によってヒドロキシ基がケイ素を求核攻撃して5配位シリカートを形成し、反応する基をケイ素から触媒であるパラジウムに移す(トランスメタル化)。還元的脱離で生成物が生じる。ケイ素の部分はトランスメタル化のち環状シリルエーテルとして回収できるが、これは再度HOMSi反応剤に変換できる⁸⁾。

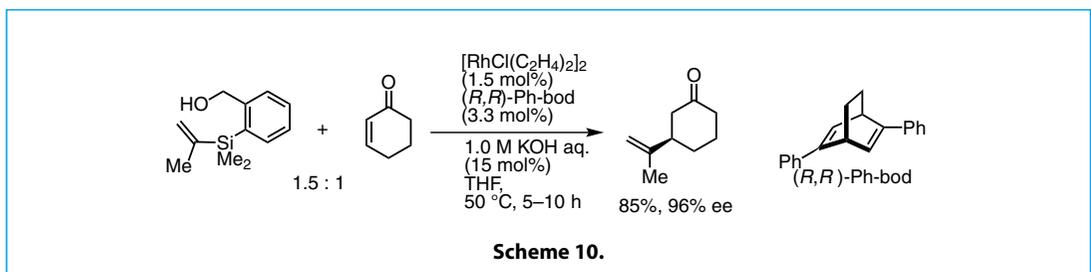


このケイ素のクロスカップリング反応はポリマー合成に利用できることを最近中央大学で住友化学との共同研究によって明らかにした。有機発光材料などπ電子共役系の合成が穏和な条件で達成できる⁹⁾。



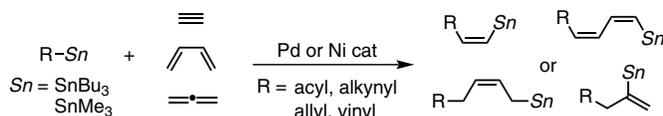
4 HOMSi 反応剤の共役付加

ケイ素からパラジウムへのトランスメタル化ができるならケイ素からロジウムへのトランスメタル化も可能である。HOMSi 反応剤のエノンへの共役付加を検討すると、対応するホウ素反応剤とほとんど同じ活性を示すことがわかった。林民生京大教授（現シンガポール国立大学教授）と共同研究によって不斉ジエン配位子を使うと、高選択的不斉合成が可能になる¹⁰⁾。もちろん、ここでも環状シリルエーテルの定量的回収が可能である。

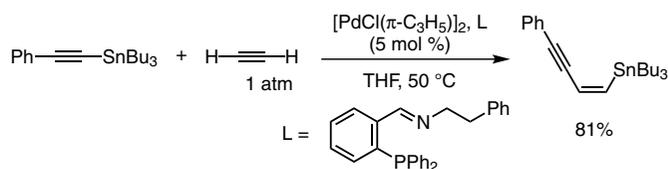


5 アルキンやジエン類のカルボスタニル化反応

京大院工の高谷秀正教授が急逝されて、急遽 1997 年京大院工に戻るようになった。在籍していた白川英二助手（現関西学院大学教授）が小杉—右田—Stille カップリングの反応機構を調べていたが、通常の炭素—ハロゲン結合に Pd(0) が酸化的付加する通常の機構とは異なり、炭素—スズ結合への酸化的付加を経由する機構が存在することを見つけた。本当か？と驚くとともに議論をすすめ、もしこれが本当なら、中間の酸化的付加体に別の基質を作用させれば、新規合成反応が可能になるのではないか？との結論に到達した。早速、アセチレン類を共存させて反応してみると、期待どおり、炭素—スズ結合へ三重結合が挿入した生成物が得られた。この反応をカルボスタニル化と読んだが、遷移金属を触媒とするカルボメタリ化反応である¹¹⁾。アセチレン以外に 1,3-ブタジエンや 1,2-プロパジエン（アレン）も使える。これらが炭素—スズ結合に挿入することによって、新しい共役ビニルスズ化合物を調製する新方法である。



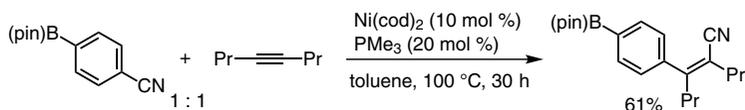
Scheme 11.



Scheme 12.

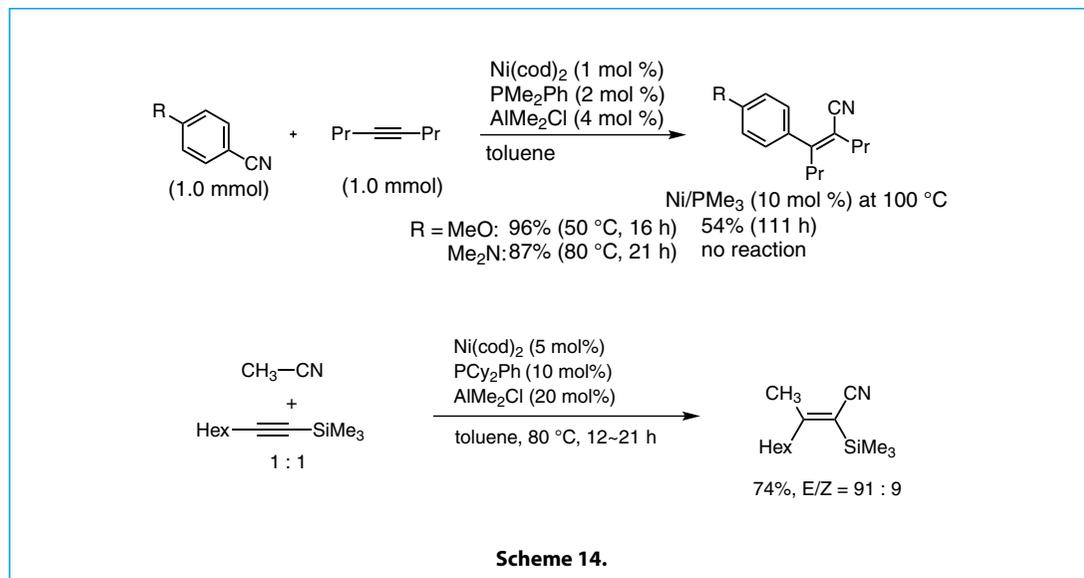
6 アルキン・アルケンのカルボシアノ化反応

2002 年中博士課程の途中で助教になってもらった中尾佳亮君（現京大院工教授）が、Ni(0) が C—CN 結合に酸化的付加する Jones らの知見を雑誌会で紹介したが、これを合成反応に利用できないかと言って来た。カルボスタニル化で得た経験から、アセチレン類を共存させておけば、C—CN 結合に挿入するのではないか？と、柳の下の二匹目のどじょうを期待した。幸いにも、1 ヶ月もしないうちに期待どおりの反応がおこった。これをカルボシアノ化反応と名付けたが、Ni 触媒は到底触媒反応といえるほど効率がわるかった¹¹⁾。



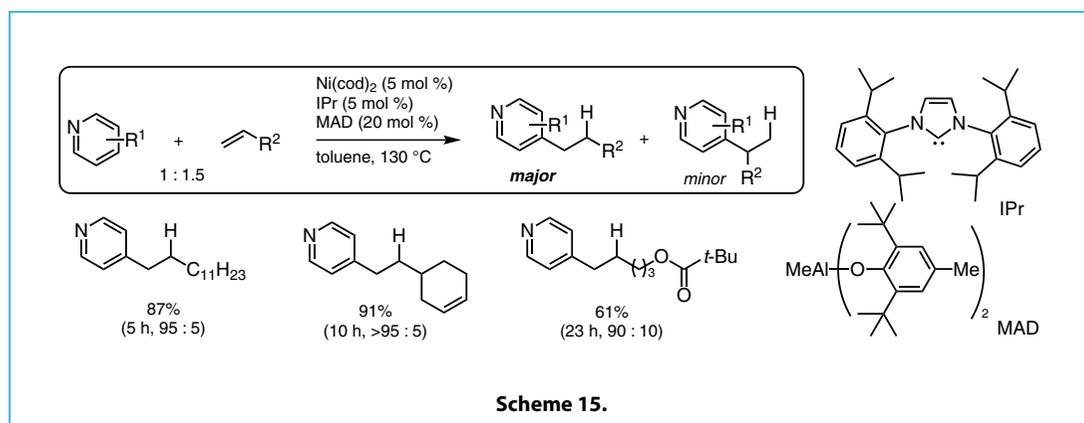
Scheme 13.

しばらくして、触媒 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ に有機アルミニウムやホウ素、亜鉛化合物を添加しておくことで反応を加速するとともに、触媒量を大幅に減らすことができることを見つけた。こうして、真に C-CN 結合を切断する触媒反応が確立できた¹²⁾。シアン化アリール、アリール、アルケニルなども使えるようになった。また、アセトニトリルすらこの $\text{Ni}(0)$ / ルイス酸触媒によって C-CN 結合を切断することができた。

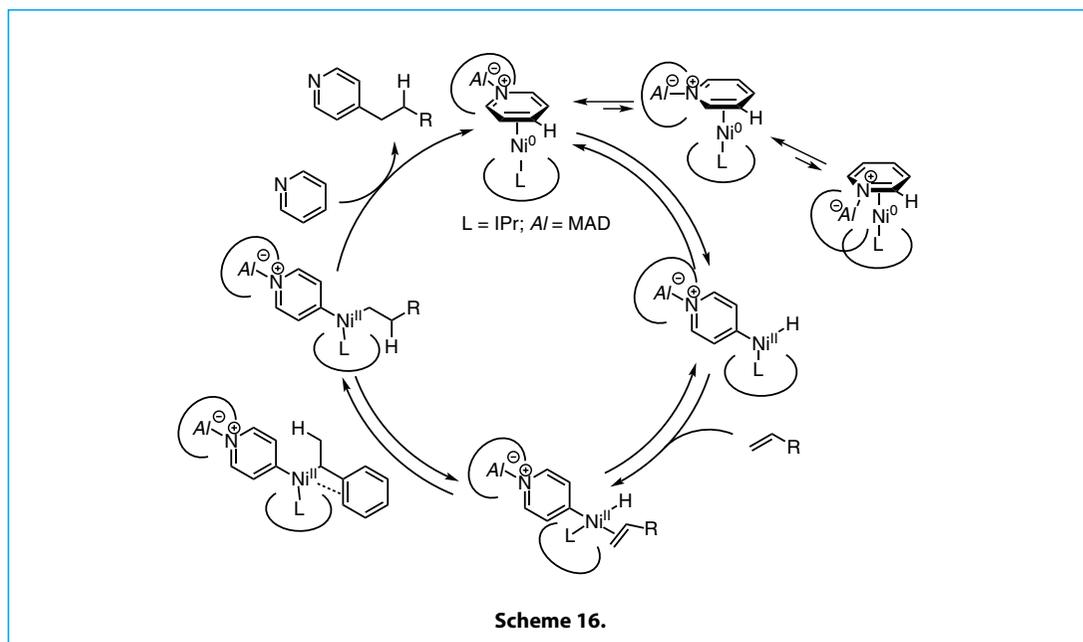


7 アルキン・アルケンのヒドロ (ヘテロ) アリール化

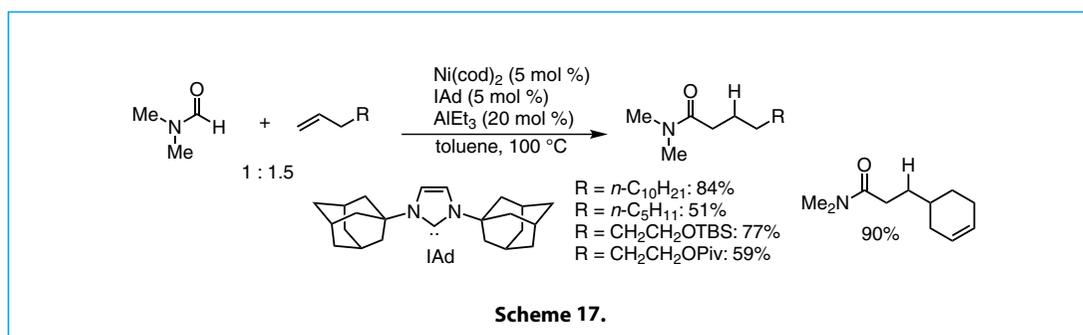
カルボシアノ化反応を 3-シアノインドールで行ってみると、2-C-H が切断されてアセチレンが挿入した生成物が少し生じることがわかった。とくに $\text{Ni}(0)$ / ルイス酸触媒を用いると、ルイス酸が作用して $>\text{N}=\text{C}-\text{H}$ 結合が生じる場合にこの C-H 結合が反応する。こうしてヘテロ環化合物のヒドロヘテロアリール化が見つかった¹³⁾。合成化学的に重要な例は、ピリジンの 4 位選択的アルキル化反応である。ここでは、嵩高いカルベン配位子とアルミニウム化合物を併用することが鍵である¹⁴⁾。



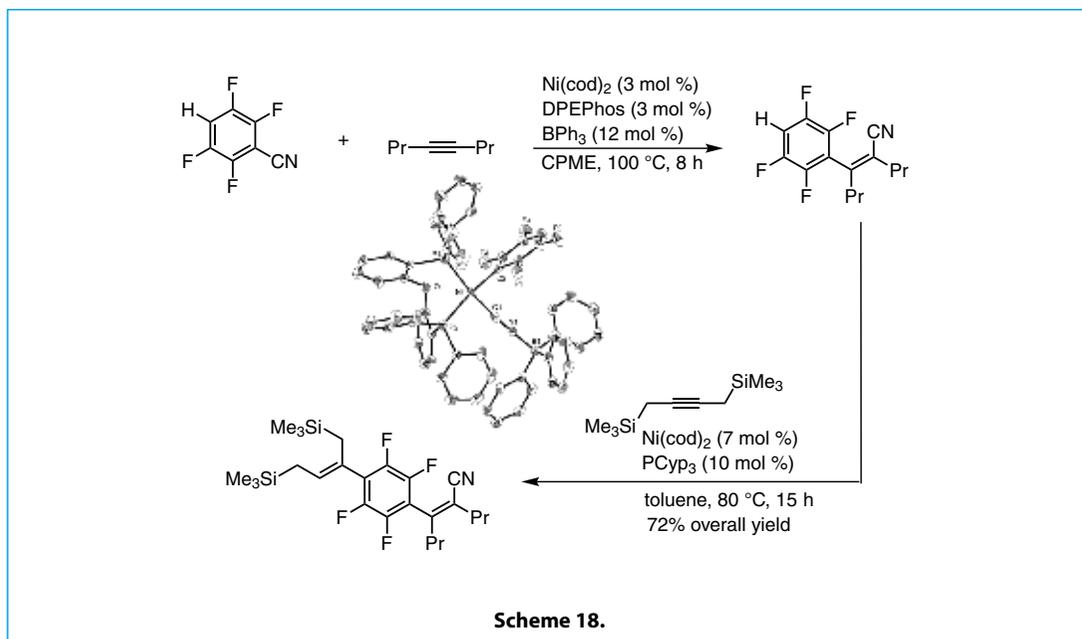
この選択性を理解するには、Scheme 16 に示すように、ピリジン窒素がアルミニウムと相互作用し、ピリジン環のπ電子がNi(0)に配位し、立体的反発を避けるように相互作用しながらC-H結合に酸化的付加することが鍵である。



DMF に応用すると、末端アルケンがホルミル C-H 結合に挿入して末端アルケンの一炭素増炭をとまうカルボン酸アミド合成が可能になった¹⁵⁾。

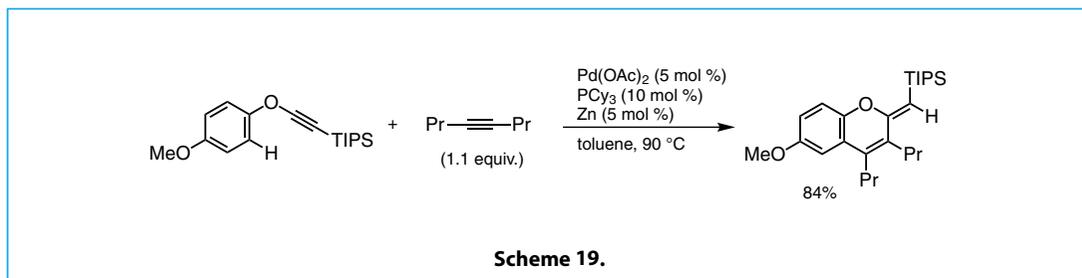


ポリフルオロベンゼンもルイス酸なしでNi(0)によってC-H活性化をうける¹⁶⁾。ニッケル触媒によって内部アセチレンをポリフルオロベンゾニトリルでヒドロアリアル化できるが、まずカルボシアノ化をおこなってからヒドロアリアル化をすると、炭素—シアノ結合と炭素—水素結合それぞれを手がかりとして電子共役系を順次伸長することができる¹⁷⁾。まずニッケルが炭素—シアノ結合に酸化的付加して生じる錯体は単離することができ、その構造をX線結晶解析によって決定した。

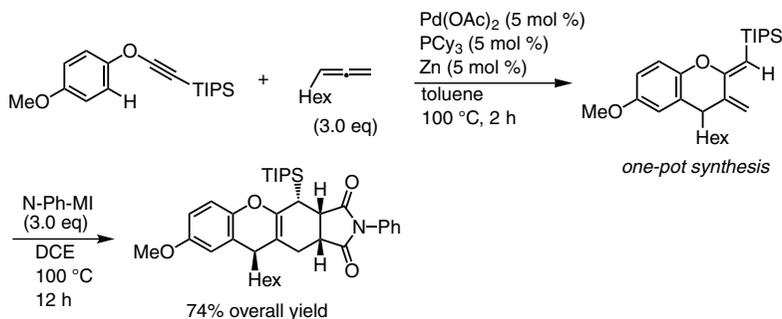


8 フェニル・シリルエチニル・エーテルのオルト C-H 活性化を伴う環化反応

2010年京都大学を定年退職し、中央大学の現在のポストに移ったが、共同研究者として南安規博士とともにエチニルアリールエーテル $p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}\equiv\text{CSi}(i\text{-Pr})_3$ と低原子価金属との反応を調べた。当初期待したのは、炭素-酸素結合が二つあるが、どちらかで金属の酸化的付加が起こることであったが、そのような反応は起こらず、オルト位 C-H 結合が Pd(II)/Zn によって切断されてもう一分子のアセチレン部と反応して二量化がおこった。ここに内部アセチレンを共存させておくと、これを取り込んで2-メチレンクロメン類が生じることがわかった。クロメン骨格のアニユレーションが起こったことになる¹⁸⁾。金属亜鉛は Pd(II) を Pd(0) へ還元しこれがアルキニルエーテルの α 炭素を求核攻撃して一時的に Pd(II) を生じ、C-H 結合を求電子的に攻撃して酸化的付加が進行する機構を想定している。

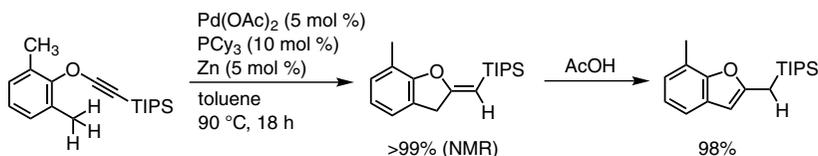


内部アセチレンに代えてアレンを使うと、置換基のある C=C 結合が反応に関与し、2,3-ビスメチレンクロマンが生じる。これは Diels-Alder 反応によって四環性化合物に立体選択的に誘導できる¹⁹⁾。



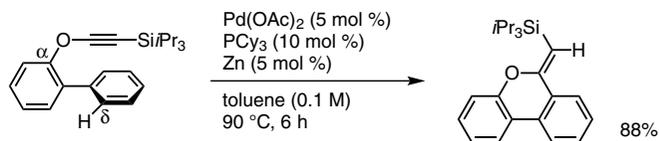
Scheme 20.

Pd(II)/Zn 触媒をオルト位にメチル基を有する基質に作用させると、メチル基の C-H 結合を切断して環化が進行し、2-メチレンジヒドロベンゾフランが得られた。これはシリカゲル程度の弱酸でベンゾフランに異性化するので酢酸処理したのちベンゾフランとして単離した。エキソメチレン体に α ケトエステルを作用するとエン反応を起こして官能基を導入することができる。いずれにせよ、ipso 位から数えて γ 位の C-H 結合の活性化が可能になった²⁰⁾。



Scheme 21.

ビフェニル-2-イル (TIPS エチニル) エーテルは同様の条件下で δ 位 C-H 結合が切断されて環化が起こり、9-オキサ-9,10-ジヒドロフェナントレンが生じることがわかった²¹⁾。この生成物は 10,10-二置換体に変換できる。ビフェニルの π 電子共役系材料としての用途が期待されている。



Scheme 22.

本稿では、どういうきっかけで新しい研究を始めたか、の視点から研究の流れを概観した。反応機構を論理的に考察し、作業仮説をたてて新規合成反応をデザインしそのアイデアを試す。こうすれば新反応を創成することができる。決して偶然をあてにして見つかるものではない。

謝辞

研究の場と与えていただき便宜を供与していただいた京都大学、公益財団法人相模中央化学研究所、東京工業大学ならびに中央大学、研究費支援をいただいた文部科学省、日本學術振興会、科学技術振興機構および住友化学に感謝している。さらに、引用文献に記載の共同研究者の献身的貢献に深く感謝している。

文献

- 1) A. Itoh, S. Ozawa, K. Oshima, S. Sasaki, H. Yamamoto, T. Hiyama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2357.
- 2) T. Hiyama, M. Obayashi, I. Mori, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 912.
- 3) (a) M. Fujita, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4629. (b) M. Fujita, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8294. (c) M. Fujita, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2263. (d) M. Fujita, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5405. (e) M. Fujita, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5415. (f) M. Fujita, H. Oishi, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 837.
- 4) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918.
- 5) A. Sugiyama, Y.-y. Ohnishi, M. Nakaoka, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, Y. Nakao, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12975.
- 6) K. Shimizu, Y. Minami, O. Goto, H. Ikehira, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 438.
- 7) (a) Y. Nakao, H. Imanaka, A. K. Sahoo, A. Yada, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6952. (b) Y. Nakao, A. K. Sahoo, H. Imanaka, A. Yada, T. Hiyama, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 435. (c) J. Chen, M. Tanaka, A. K. Sahoo, M. Takeda, A. Yada, Y. Nakao, T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 554. (d) Y. Nakao, M. Takeda, T. Matsumoto, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4447. (e) S. Tang, M. Takeda, Y. Nakao, T. Hiyama, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 307. (f) T. Hiyama, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2010**, *68*, 729. (g) Y. Nakao, T. Hiyama, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2011**, *69*, 1221. (h) Y. Nakao, T. Hiyama, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4893.
- 8) K. Shimizu, Y. Minami, Y. Nakao, K. Ohya, H. Ikehira, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 45.
- 9) (a) Y. Nakao, J. Chen, H. Imanaka, T. Hiyama, Y. Ichikawa, W.-L. Duan, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9137. (b) R. Shintani, Y. Ichikawa, T. Hayashi, J. Chen, Y. Nakao, T. Hiyama, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4643.
- 10) (a) E. Shirakawa, K. Yamasaki, H. Yoshida, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10221. (b) E. Shirakawa, T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1435. (c) E. Shirakawa, T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 114.
- 11) Y. Nakao, S. Oda, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13904.
- 12) (a) Y. Nakao, A. Yada, S. Ebata, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2428. (b) Y. Nakao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 731.
- 13) Y. Nakao, *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 242.
- 14) Y. Nakao, Y. Yamada, N. Kashihara, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13666.
- 15) Y. Miyazaki, Y. Yamada, Y. Nakao, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 298.
- 16) (a) K. S. Kanyiva, Y. Nakao, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8872. (b) Y. Nakao, K. S. Kanyiva, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2448. (c) Y. Nakao, N. Kashihara, K. S. Kanyiva, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16170. (d) Y. Nakao, H. Idei, K. S. Kanyiva, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5070. (e) K. S. Kanyiva, F. Löbermann, Y. Nakao, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3463. (f) Y. Nakao, H. Idei, K. S. Kanyiva, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15996.
- 17) Y. Minami, H. Yoshiyasu, Y. Nakao, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 883.
- 18) Y. Minami, Y. Shiraishi, K. Yamada, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6124.
- 19) (a) Y. Minami, M. Kanda, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1791. (b) Y. Minami, M. Kanda, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1408.
- 20) Y. Minami, K. Yamada, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10611.
- 21) Y. Minami, T. Anami, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **2013**, *43*, 1791.

執筆者紹介

檜山 爲次郎 (Tamejiro Hiyama) 中央大学研究開発機構・機構教授

[ご経歴] 1969年京都大学工学部工業化学科卒, 1971年京都大学大学院工学研究科工業化学専攻修士課程修了, 1972年同大学院工学研究科工業化学専攻博士課程中退, 同年4月京都大学工学部工業化学教室助手, 1975年9月~翌年8月ハーバード大学化学科博士研究員(岸義人教授), 1981年財団法人相模中央化学研究所・副主任研究員・班担当, 主任研究員・班担当, 主席研究員・班担当, 1992年東京工業大学資源化学研究所教授, 1997年京都大学大学院工学研究科教授, 2010年4月より現職。

[主な受賞歴] 1980年度日本化学会進歩賞, 2004年度日本液晶学会(業績)賞, 2006年度有機合成化学協会賞(学術的なもの), 2007年度日本化学会賞, 2012年フンボルト賞。

[研究分野] 有機合成のための新手法創出, 生物活性物質・有機材料とくに電子共役系有機材料の創製。

[主な研究成果] 「カルベノイド反応剤を用いる有機合成」, 「クロム(II)反応剤を用いる高選択的炭素-炭素結合形成反応(野崎-檜山-岸(NHK)反応)」, 「エステル・マグネシウムエノラートとニトリルとの反応(檜山反応)」, 「有機ケイ素化合物のクロスカップリング反応(檜山カップリング)」, 「炭素-硫黄結合の炭素-フッ素結合への変換による有機フッ素化合物の簡便合成法(酸化的脱硫フッ素化反応)」, 「アルキンのカルボスタニル化反応, カルボシアノ化反応, ヒドロ(ヘテロ)アリール化反応」, 「液晶材料の創製・構造と物性」, 「多ケイ素σ共役分子の創製」, 「有機発光材料創製」, 高選択的合成反応の創出, 生物活性化合物の合成など。

[連絡先] E-mail: thiyama@kc.chuo-u.ac.jp

檜山研究室ホームページ <<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~omega300/index.html>>

TCI 関連製品

2章

H0638	Hexamethyldisilane	10mL	4,900円	100mL	24,400円
T1125	TBAF (ca. 1mol/L in Tetrahydrofuran)	25mL	6,500円	100mL	18,900円
T1037	TBAF Hydrate	25g	14,700円	100g	44,100円
U0009	Undecanaldehyde	25mL	3,400円	250mL	14,400円
D1148	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	10mL	6,200円	25mL	10,700円
D2196	Dimethylphenylsilane			25mL	10,400円

3章

B1374	Pd(dba) ₂	1g	9,600円	5g	30,900円
C2204	Cesium Fluoride	25g	5,700円	100g	14,800円
D1477	DMI	25mL	1,800円	100mL	3,300円
D4243	1,1-Dimethyl-1,3-dihydrobenzo[c][1,2]oxasilole	1g	9,500円	5g	33,000円
D3842	4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole	1g	5,000円	5g	15,000円
B2027	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene	1g	5,300円	5g	16,300円
C2160	Cesium Carbonate	25g	4,900円	100g	12,800円

4章

C2461	[RhCl(C ₂ H ₄) ₂] ₂			200mg	29,500円
-------	---	--	--	-------	---------

5章

A1479	[PdCl(π-C ₃ H ₅) ₂]	500mg	9,300円	1g	13,900円
-------	--	-------	--------	----	---------

7章

M1211	MAD (= Methylaluminum Bis(2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenoxide) (0.4mol/L in Toluene)			50mL	11,300円
B3465	IPr (= 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene)	1g	11,300円	5g	32,900円
T0925	Triethylaluminum (15% in Toluene, ca. 1.1mol/L)			100mL	5,900円
B2867	DPEphos	5g	6,000円	25g	19,600円
T2248	Tricyclopentylphosphine	1g	8,600円	5g	24,600円

8章

A1424	Palladium(II) Acetate	1g	8,600円	5g	28,600円
P2161	Palladium(II) Acetate (Purified)			1g	13,500円
T1165	Tricyclohexylphosphine (ca. 18% in Toluene, ca. 0.60mol/L)			25mL	6,100円