

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-500295

(P2010-500295A)

(43) 公表日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
**C O 7 F 9/46 (2006.01)** C O 7 F 9/46 C S P 4 H O 5 O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

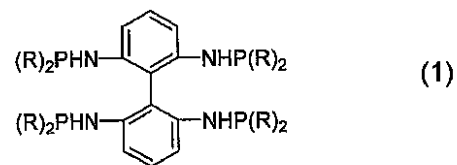
(21) 出願番号	特願2009-523140 (P2009-523140)	(71) 出願人	507190994 上海交通大学 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号
(86) (22) 出願日	平成19年8月10日 (2007.8.10)	(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
(85) 翻訳文提出日	平成21年2月9日 (2009.2.9)	(74) 代理人	100101292 弁理士 松嶋 善之
(86) 国際出願番号	PCT/CN2007/002407	(72) 発明者	張 万斌 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号 上海交通大学内
(87) 国際公開番号	W02008/019598	(72) 発明者	謝 芳 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号 上海交通大学内
(87) 国際公開日	平成20年2月21日 (2008.2.21)		
(31) 優先権主張番号	200610029881.5		
(32) 優先日	平成18年8月10日 (2006.8.10)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子及びその合成方法

## (57) 【要約】

本発明は、2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子及びその合成方法に関わる。配位子の骨格構造は下記に示される。この配位子は、2, 6 - ジニトロクロロベンゼンを出発原料として用い、これをカップリングして2, 2', 6, 6' - テトラニトロビフェニルを得る第一ステップと、パラジウム/炭素の存在下に2, 2', 6, 6' - テトラニトロビフェニルに水素を加えることによって、2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニルを得る第二ステップと、2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニルとホスフィンハライドを反応させて、2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィンを得る第三ステップとを含む方法で製造される。本発明の配位子そのものはアキラルな化合物であり、その配位子の合成方法が簡単なものである。この配位子は、最終的に外部からキラリティを導入することによって、単一のコンフィグレーションのピメタルのキラル触媒に変換される。この配位子は、金属触媒を用いた多くの種類の不斉反応に用いられ、高い反応活性と立体選択性を有する。

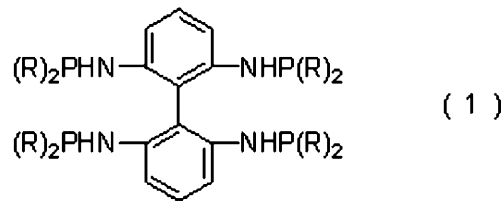


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 ( 1 )

## 【化 1】



(式中、Rは直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、  
アリール基又はアラルキル基を示す。)

10

で示されることを特徴とする 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子。

## 【請求項 2】

一般式 ( 1 ) の式中の R がフェニル基である請求項 1 記載の 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子。

## 【請求項 3】

2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニルと、一般式 ; ( R )<sub>2</sub>PX ( 式中、R は前記と同義。X はハロゲン原子を示す。 ) で表されるホスフィンハライドを反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子の合成方法。

20

## 【請求項 4】

2, 6 - ジニトロクロロベンゼンを出発原料として用い、これをカップリングして 2, 2', 6, 6' - テτραニトロビフェニルを得る第一ステップと、  
パラジウム / 炭素の存在下に 2, 2', 6, 6' - テトラニトロビフェニルに水素を加えることによって、2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニルを得られる第二ステップと、

30

2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニルと、一般式 ; ( R )<sub>2</sub>PX ( 式中、R は前記と同義。X はハロゲン原子を示す。 ) で表されるホスフィンハライドを反応させる第三ステップとを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子の合成方法。

## 【請求項 5】

前記第一ステップの反応は、固相反応法で 2, 6 - ジニトロクロロベンゼンと銅粉を混和し、反応させることを特徴とする請求項 4 に記載の 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子の合成方法。

## 【請求項 6】

前記第二ステップの反応は、パラジウム / 炭素を触媒として、2, 2', 6, 6' - テトラニトロビフェニルに加え、水素の存在下に反応を行うことを特徴とする請求項 4 に記載の 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子の合成方法。

40

## 【請求項 7】

前記第三ステップの反応は、ホスフィンハライドを 2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニルに加え、アルカリの条件下に反応させることを特徴とする請求項 4 に記載の 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子の合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、アキラルな配位子及びその合成方法に関わり、具体的には不斉触媒反応にお

50

ける 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子及びその合成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

不斉触媒の反応方式は単一の鏡像体のキラル薬物を得る優れた手段である。少量のキラル触媒から多量のキラル化合物を得ることができ、有用でない化合物生成を低下させることができるか、又は防ぐことができるため、環境保護に有利であるうえ、高い「原子利用率」を達成することもでき、更にラセミ体の煩雑な分割を避けることもできる。

【0003】

高選択性と高触媒性を持つキラル触媒の設計と合成は、不斉触媒合成の肝心な部分である。遷移金属を用いた触媒の不斉反応において、金属と配位するキラル配位子は反応活性と鏡像体選択性に決定的な役割を果たす。

【0004】

キラル軸を持つ配位子 BINAP が誕生以来、ピフェニル或はピナフチルアルカンの骨格を持つ配位子が注目を集めている。その主たる理由は、柔軟な結合を持つピフェニル或はピナフチルアルカンの骨格が軸方向に沿って自在的に回転できるため、それから誘導される触媒系が、その分野においてもかなり良い結果を得ているからである。

【0005】

一方、多くの不斉触媒反応系は一つの触媒中心だけを有し、基質と試薬をそれと配位させることにより活性化する。配位子がキラル環境の影響を受けて、熱力学的に安定的な遷移状態が形成され、最終的に不斉の誘導を実現することになる。最近、ピメタルの配位子に多大な注目が集られている。ピメタルの配位子は、有機金属の新しい骨格であり、二つ金属の協調によって機能を発揮し、多くの反応に優れた化学的な選択性と鏡像体選択性を提供している。従って、軸性キラリティを有するピメタル配位子を開発することは、既に学术界と産業界から関心を集める重点開発分野となっている。

【0006】

従来の技術に関する文献を検索した結果、今まで、本発明のテーマと同じ又は類似の文献又は関連記事はまだ発見されていない。

【発明の開示】

【0007】

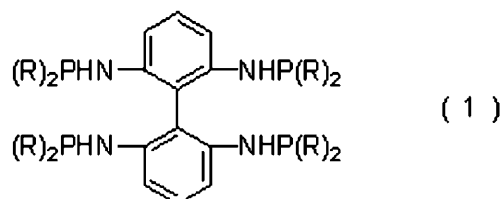
本発明は、2, 2', 6, 6' - 四置換アミノ窒素ホスフィン配位子及びその合成方法を提供することを目的とする。当該配位子は金属触媒を用いた多くの種類の不斉反応に用いることができ、高い反応活性と立体選択性を備えている。この種の配位子が他のピメタル配位子と違う点は、配位子そのものがアキラルの化合物であり、調製方法が簡素化でき、かつ最終的に外部からキラルを導入することによって単一のコンフィギュレーションのピメタルキラル触媒を得ることができる点にある。

【0008】

本発明は、下記的手段によって実現されたものである。本発明の 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子は下記一般式(1)で示される。

【0009】

【化1】



【0010】

前記一般式(1)の式中の R は直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基又は

10

20

30

40

50

アルキル基を示す。前記直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 18 のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*iso*-オクチル基、*n*-ドデシル基、*iso*-ドデシル基、*n*-オクタデシル基、*iso*-オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等が挙げられる。また、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられ、アルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。これら中、式中の R はフェニル基が特に好ましい。

【0011】

本発明は、前記 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子の合成方法をも提供する。本発明の合成方法は 2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニルと一般式；(R)<sub>2</sub>PX（式中、R は前記と同義。X はハロゲン原子を示す。）で表されるホスフィンハライドを反応させ 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子を製造することを特徴とする。

10

【0012】

前記ホスフィンハライドの式中の R は前記一般式（1）で表される 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子の式中の R に相当する基である。また、前記ホスフィンハライドの式中の X は塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子を示し、この中、好ましくは塩素原子である。

20

【0013】

本発明の 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子の合成方法は、下記の第一～第三ステップを含むことが好ましい。

【0014】

2, 6 - ジニトロクロロベンゼンを出発原料として用い、これをカップリングして 2, 2', 6, 6' - テτραニトロビフェニルを得る第一ステップと、

パラジウム / 炭素の存在下に 2, 2', 6, 6' - テτραニトロビフェニルに水素を加えることによって、2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニルを得る第二ステップと、

2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニルと、一般式；(R)<sub>2</sub>PX（式中、R は前記と同義。X はハロゲン原子を示す。）で表されるホスフィンハライドを反応させ 2, 2', 6, 6' - 四置換アミノホスフィン配位子を得る第三ステップとを含む。

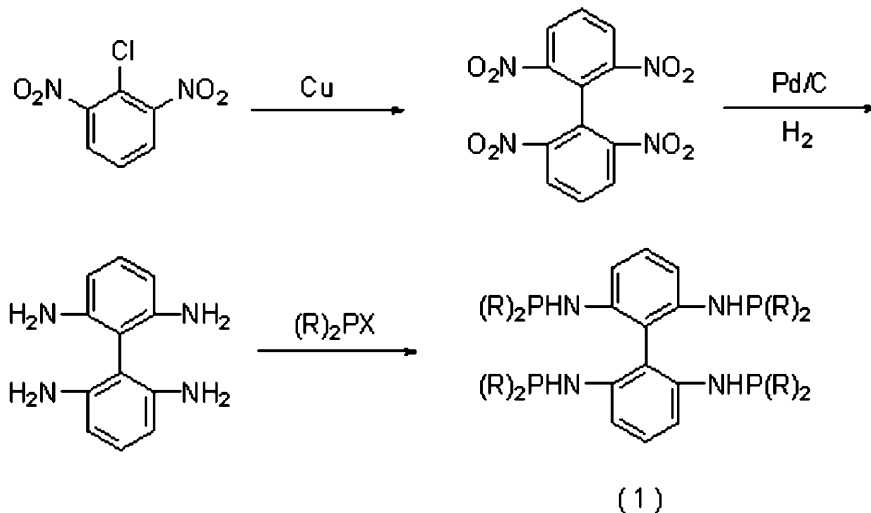
30

【0015】

本発明方法の反応式は以下の通りである。

【0016】

【化 2】



40

50

## 【0017】

前記第一ステップの反応は具体的に、固相反応法で1当量の2,6-ジニトロクロロベンゼンを2~4当量、好ましくは3当量の銅粉と混合し、150~250℃、好ましくは180℃程度にて激しく攪拌しながら反応させて、例えば酢酸エチルで洗い、沈殿物を濾過し、濾液を濃縮させて、例えば酢酸エチルと石油エーテルの混和溶液により、再結晶させることである。

## 【0018】

前記第二ステップの反応は具体的に、基質の質量の5~15%、好ましくは10%のパラジウム/炭素を触媒として用い、これを2,2',6,6'-テトラニトロビフェニルに加え、オートクレーブに5~20気圧、好ましくは10気圧の水素を入れ反応させた後、固体を分離させ、濾液を濃縮させて、2,2',6,6'-テトラアミノビフェニルを得ることである。

10

## 【0019】

前記第三ステップの反応は具体的に、例えばメチレンクロリドとテトラヒドロフランを溶剤として用い、また例えばトリエチルアミン或はブチルリチウムをアルカリとして用い、3~7当量、好ましくは5当量の前記ホスフィンハライドを1当量の2,2',6,6'-テトラアミノビフェニルに加え、反応させることによって2,2',6,6'-四置換アミノホスフィン配位子を得ることである。

## 【0020】

本発明の2,2',6,6'-四置換アミノ窒素ホスフィン配位子には四つの配位中心が含まれる。この種の配位子は各種の金属触媒を用いた不斉反応に用いることができ、例えば、ケトンの不斉水素化、不斉シクロプロパン化反応、分子内のWacker-Type環化反応、オレフィンの不斉酸化反応と分子内[2+1]環の付加反応などにおいて、高い反応活性と立体選択性を備え、将来的な応用に大きな可能性を秘めている。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0021】

以下、本発明の技術的内容に基づいて実施例を提供する。

## 【0022】

## 〔実施例1〕

## 1. 2,2',6,6'-テトラニトロビフェニルの調製

30

銅粉の前処理：銅粉(5.0g, 78mmol)を量って、2%のヨウ素/アセトン溶液20mlを加え、10分間攪拌し、吸引濾過して、アセトン/塩酸=1:1の混和溶液20mlを再び加え、10分間攪拌し、吸引濾過し、真空で乾燥した。250mlの丸底フラスコに2,6-ジニトロクロロベンゼン(3.04g, 15mmol)と銅粉(2.88g, 45mmol)を加え均一に混合し、窒素ガス雰囲気保持して、油浴で180℃まで加熱して2時間攪拌した。反応が終了した後、フラスコの中の固体を粉碎して、20mlのエチルエステルに溶解し、固体を濾出して、濾液を集め、ロータリーエバポレータで蒸発留去させた。残渣を酢酸エチル/石油エーテル=10:1の混合混和溶液で再結晶させて、薄黄色の針状結晶を沈殿させた結晶を吸引濾過して集め、生成物を得た。その収率は63.9%であった。

40

## 【0023】

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.89 (t, 2H,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , ArH), 8.51 (d, 4H,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , ArH)。

融点: 217 ~ 218℃。

## 【0024】

## 2. 2,2',6,6'-テトラアミノビフェニルの調製

窒素ガス雰囲気保持し、100mlの水素化用フラスコに2,2',6,6'-テトラニトロビフェニル(1.00g, 3mmol)と100mg、10%のPd/Cを加え、更に20mlメタノールを加え、窒素ガスにてバブリングした。水素化用フラスコをオートクレーブに入れて、10atmの水素を加えた。6時間後に反応を終了させた。濾過

50

によってPd/Cを取り除いて、メタノールをロータリーエバポレータで蒸発させ、酢酸エチルと水で抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレータで蒸発留去した。その収率は88%であった。

【0025】

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 6.99 (t, 2H,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , ArH), 6.25 (d, 4H,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , ArH), 3.3 ~ 3.8 (brs, 8H, NH)

融点: 204。

【0026】

3. 2, 2', 6, 6' - テトラ(ジフェニルホスフィノ)アミノビフェニルの調製 10  
2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニル (107.90 mg, 0.5 mmol) を10 mlのメチレンクロリドに溶解させて、更にその中にトリエチルアミン (0.56 ml, 4 mmol) 及びジフェニルホスフィノクロライド (0.45 ml, 2.5 mmol) をこの順に1滴ずつ加えた。50 で、攪拌しながら24時間還流した。溶液を冷却して濃縮させた。5 ml無水ジエチルエーテルを加え、沈殿物を濾過し、5 mlの無水ジエチルエーテルで洗った。酢酸エチル/石油エーテル = 1 : 5を溶離液として用い、カラムクロマトグラフィで精製し、目的とする生成物を得た。その収率は76%であった。

【0027】

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.09 ~ 7.21 (m, 44H, ArH), 6.87 (d, 2H,  $J = 2.8 \text{ Hz}$ , ArH), 6.86 (d, 2H,  $J = 2.8 \text{ Hz}$ , ArH), 4.53 (d, 4H,  $J = 5.2 \text{ Hz}$ , NH) 20

【0028】

〔実施例2〕

【0029】

1. 2, 2', 6, 6' - テトラニトロビフェニルの調製 (実施例1と同じ)

【0030】

2. 2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニルの調製 (実施例1と同じ)

【0031】

3. 2, 2', 6, 6' - テトラ(ジフェニルホスフィノ)アミノビフェニルの調製 30  
2, 2', 6, 6' - テトラアミノビフェニル (107.90 mg, 0.5 mmol) を10 mlのテトラヒドロフランに溶解し、反応系を-30 まで冷却させて、系に1滴ずつn-ブチルリチウムを含むn-ヘキサン溶液 (2.57 M, 0.78 ml) を加える。この温度で2時間攪拌した後、さらに1滴ずつジフェニルホスフィノクロライド (0.45 ml, 2.5 mmol) を加えた。温度を25 にして、更に5時間攪拌してから、沈殿物を濾過し、テトラヒドロフランを蒸発留去させた。酢酸エチル/石油エーテル = 1 : 5を溶離液として用い、カラムクロマトグラフィで残渣を精製し、目的とする生成物を得た。その収率は83%であった。

## 【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2007/002407
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07F 9/50 (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: C07F 9/50; C07F 9/52		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNPAT, EPODOC, WPI, PAJ, CNKI, CAPLUS, REG, aminophosphin+, +phosphinoamino+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 1911940 A (SHANGHAI JIAOTONG UNIVERSITY) 14 Feb. 2007(14.02.2007), see the whole document, especially examples 1-2	1-7
A	US 5919981 A (UNIV HONG KONG POLYTECHNIC) 06 Jul. 1999(06.07.1999) , see the whole document	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 27 Sep. 2007(27.09.2007)		Date of mailing of the international search report 01 Nov. 2007 (01.11.2007)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer XU Chi Telephone No. (86-10)62085562

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/002407

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1911940 A	2007-02-14	none	
US 5919981 A	1999-07-06	GB 2332198 A	1999-06-16
		US 5952527 A	1999-09-14
		GB 2332198 B	2002-06-19

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2007)



国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2007/002407
A. 主题的分类		
C07F 9/50 (2006.01)i		
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C07F 9/50; C07F 9/52		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNPAT, EPODOC, WPI, PAJ, CNKI, CAPLUS, REG, 氮磷, aminophosphin+, +phosphinoamino+		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 1911940 A (上海交通大学) 14.2 月 2007(14.02.2007), 参见全文, 尤其是实施例 1-2	1-7
A	US 5919981 A (香港理工大学) 06.7 月 1999(06.07.1999), 参见全文	1-7
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件		“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		“&” 同族专利的文件
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 27.9 月 2007(27.09.2007)	国际检索报告邮寄日期 01.11 月 2007 (01.11.2007)	
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	受权官员  徐亦 电话号码: (86-10) 62085562	

国际检索报告 关于同族专利的信息		国际申请号 PCT/CN2007/002407	
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1911940 A	2007-02-14	无	
US 5919981 A	1999-07-06	GB 2332198 A	1999-06-16
		US 5952527 A	1999-09-14
		GB 2332198 B	2002-06-19

PCT/ISA/210 表(同族专利附件)(2007年4月)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 房 芳

中華人民共和国上海市閔行区東川路800号 上海交通大学内

Fターム(参考) 4H050 AA01 AA02 AB40 AC10 AC20 BA05 BA17 BA55 BA92 BC12  
BE20 WA15 WA27

## 【要約の続き】

