

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21106005

研究課題名(和文) 特殊反応場の集積化

研究課題名(英文) Integrated Reaction using Unique Reactions

研究代表者

松原 誠二郎(Matsubara, Seijiro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90190496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 28,600,000円、(間接経費) 8,580,000円

研究成果の概要(和文)：二亜鉛メチレンに対し， $\gamma$ -アシロキシ- $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンを作用させると，1,3-ジケトンが生成する。この反応は三段階反応であると考えられ，DFT計算によると順に活性化エネルギーが減少しており，この反応が第一段階の進行と共に最後まで無理なく進行するタンデム反応である。また，ジビニル-1,2-ジケトンに対して先ほどと二亜鉛メチレンを作用させると，一挙にシクロヘプタン-1,3-ジオンが得られる反応を見いだしたが，二段階の反応である。しかし，二段階目の反応が遅いので，この反応をワンポットで行うには，厳密な温度制御が必要である。マイクロフロー法を使用すれば，数秒で室温で反応を行うことができた。

研究成果の概要(英文)：We had reported a novel tandem reaction using the gem-dizinc as a nucleophile to  $\gamma$ -acyloxy- $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone to afford a 1,3-diketone efficiently via three sequential steps. The reaction proceeds via three steps as shown in the scheme. DFT calculation showed that the activation energy for each steps decreases as the reaction proceeds. In addition, it also indicated that the whole reaction pathway was exothermic, and that two zinc atoms of bis(iodozincio)methane accelerated each step cooperatively as effective Lewis acids. Treatment of 1,6-dialkylhexa-1,5-diene-3,4-diones with bis(iodozincio)methane at -78 C for several hours gave cis-dialkenylcyclopropane-1,2-diols which rearranged into the zinc alkoxides of cis-5,6-dialkylcyclohepta-3,7-diene-1,3-diol in good yields at room temperature as an one-pot reaction. When the reaction was performed using a microflow system, these two-step reactions can be performed in a few seconds at room temperature.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：反応集積 有機亜鉛 マイクロフロー 環化 タンデム反応

## 1. 研究開始当初の背景

「反応集積化の合成化学」は、1) 時空間集積(time and space integration): タンデム反応, 2) 時間集積(time integration): ワンポット反応, 3) 空間集積(space integration): マイクロフロー合成, 以上の三つに分類される。我々は、ジヨードメタンを亜鉛で還元して得られる bis(iodozincio)methane を用いる反応において、これらの反応集積の手法を適用することとした。bis(iodozincio)methane 自身、同一炭素上に炭素-亜鉛結合を二個有しており、タンデム反応に望ましい構造を持っている。これらの点を踏まえ、検討を開始した。

## 2. 研究の目的

反応の集積化の形態としては、時間・空間的集積化、時間的集積化、空間的集積化が挙げられる。これらは、極めて短い時間で完結する反応を高度に組み込む、つまり集積することを意味している。ここで、フロー系に観点を絞ると、異なる反応場を並べ、基質を時間的に制御しながら、通過させることができるという時空間制御の合成化学が可能であることを意味する。この観点から、通常の方法では使用できない不安定活性種をフロー系で用いる方法が、開発されており、特に官能基選択性で大きな可能性を示している。これに加え、フロー系は、非平衡開放系と理解することもでき、従来の方法で、速度論支配・熱力学的支配で分類されている反応生成物の立体・位置選択性の制御を自在に行うことや、速度論支配的に一時的に生じる不安定触媒を利用できるので、通常では制御することが難しい鏡像体選択性の逆転等が可能になると予想でき、新規な概念の精密合成が展開できる。

## 3. 研究の方法

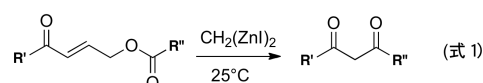
研究代表者は、長年ジヨードメタンを亜鉛で還元して得られる bis(iodozincio)methane を用いた分子変換反応を長年研究して来た。この二亜鉛種は、単分子で二回反応できるという意味でも集積された反応能力がある。それに加え、二亜鉛種は亜鉛が二つ同一分子にあるので、官能基の複数認識や順次認識

が可能であり、連続的な反応の組み立てに理想的である。この反応剤を用いる反応を中心に展開させることにした。

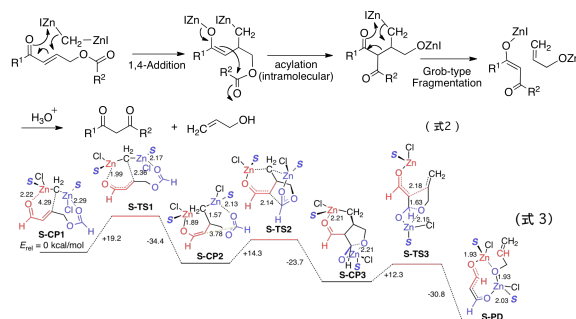
## 4. 研究成果

[1]有機二亜鉛種による時空間集積反応および時間集積反応

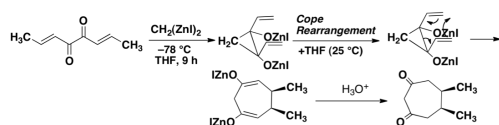
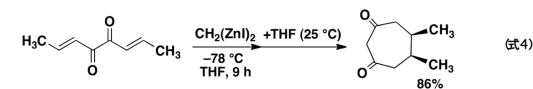
二亜鉛メチレンに対し、 $\alpha$ -アシロキシ- $\beta$ -不飽和ケトンを作用させると、式1に示すように1,3-ジケトンが生成する。この反応の特徴は、基質中の炭素2原子と酸素1原子の合計3原子が脱離している点である。反応は高収率で進行する。



詳細な検討の結果、式2に示すような三段階反応であると考えられ、式3のDFT計算でもこの機構が合理的であることが示された。三段階の反応において第一、第二、そして第三段階と順に活性化エネルギーが減少しており、この反応が第一段階の進行と共に最後まで無理なく進行するタンデム反応であることがわかる。

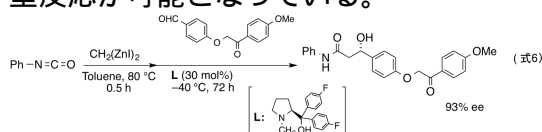


式4の反応は、我々が開発した[6+1]反応である。ジビニル-1,2-ジケトンに対して先ほど二亜鉛メチレンを作用させると、一挙にシクロヘプタン-1,3-ジオンが得られる反応である。反応機構は式5に示すとおりである。ジケトンに対し二亜鉛種が作用し、シス体のシクロプロパン-1,2-ジオールが生成し、それがCope転位を経て7員環生成物となる。



式4の反応条件は、最初に低温で反応を行った後、溶媒による希釈と反応温度の上昇を行っている。このような温度制御を行わない場合、以下のような事が観測された。1) 反応を温度の上昇なしに-78で行うとシクロプロパンジオールが得られる。2) 反応を-20で行うと、複雑な反応混合物になるが、その大半を占めるのは最終生成物の一段階前の亜鉛エノラートと原料のジケトンとのアルドール付加体である。つまり、-78で第一段階のシクロプロパン化が終了し、原料が消費された後、温度を上昇させて転位を行うことが必要となっている。二段階の反応において明らかに最初の反応の活性化エネルギーが低い。従って、先に述べたタンデム反応とは異なり、基質の添加は行わないものの希釈や反応温度制御の操作を加えていく必要があり、ワンポット反応であると言える。

また、二亜鉛メチレンを THF もしくはトルエン中 80 でフェニルイソシアナートに反応させると、エノラート等価体を得られる。このエノラート等価体の反応性は 従来  $\alpha$ -ハロアミドと亜鉛金属から得られる Reformatsky 型のエノラート等価体に比べ、極めて低い。このことは、従来研究されて来た有機亜鉛反応剤による触媒的アルキル化を適用すれば触媒的不斉合成が行える可能性を示している。このエノラート等価体は、ケトン、アルデヒドとの反応の官能基選択性があり、式6に示すように、ケトンとアルデヒドが共存する基質において、アルデヒドに対し、選択的に触媒的不斉 Reformatsky 型反応が可能となっている。

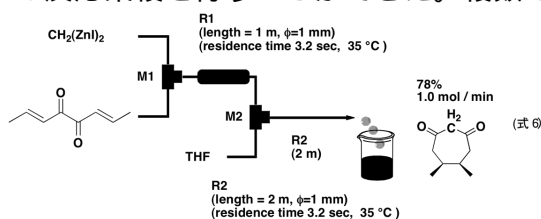


## [2]有機二亜鉛種による空間集積反応

式4のワンポット反応の温度制御の目的は、原料のジケトンと実質的な最終生成物であるシクロヘプタン-1,3-ジオンの亜鉛ジエノラートとのアルドール反応を防ぐために原料消費を完結させるためにある。この副反応を防ぐのに有効と考えられる方法は、原料を加えて生成する一次生成物を空間的に別の場所に移動させることとであり、マイクロフロー法を使用すればよい。「空間集積」という定義

に含まれるのはいくつまでもないが、どちらかと言えば「空間分割」もしくは「空間微分」というイメージになる。式6に示すように、マイクロフロー系で式4の反応を行うと、35 の条件でわずか 3.2 秒の保持時間で、7 員環生成物を簡単に合成することができた。

以上のように、二亜鉛メチレンという特別な構造を持つ有機金属反応剤で、種々の反応集積を行うことができた。複数の



結合を同時に選択的に形成できる等、精密有機合成の手法を示すことができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 55 件)

1. Catalytic Asymmetric Aldol-Type Reaction of Zinc Enolate Equivalent of Amides, Haraguchi, R.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3378–3380. (10.1021/ol4005068)
2. Copper-catalyzed 1,4-Addition Reaction of Grignard Reagent to Enones Using Microflow System, Katayama, H.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 471–472. (10.1246/cl.1300)
3. Procedure-Controlled Enantioselectivity Switch in Organocatalytic 2-Oxazolidinone Synthesis, Fukata, Y.; Asano, K.; Matsubara, S.\* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12160–12163. (10.1021/ja407027e)
4. Asymmetric Indoline Synthesis via Intramolecular Aza-Michael Addition Mediated by Bifunctional Organocatalysts, Miyaji, R.; Asano, K.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3658–3661. (10.1021/ja407027e)
5. Asymmetric Cycloetherifications by Bifunctional Aminothiourea Catalysts: The Importance of Hydrogen Bonding, Fukata, Y.; Miyaji, R.; Okamura, T.; Asano, K.; Matsubara, S.\* *Synthesis* **2013**, *45*, 1627–1634. (10.1055/s-0032-1316920)
6. Nickel-Catalyzed Decarbonylative Alkylation of Phthalimides with Trimethylsilyl-Substituted Alkynes, Shiba, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13636–13639. (10.1021/ja4068172)
7. Iron Corrole Catalyzed [4+2] Cycloaddition of Dienes and Aldehydes, Kuwano, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2013**, *42*,

- 1241–1243. (10.1246/cl.130672)
8. Nickel-Catalyzed Decarbonylative and Decarboxylative Cycloaddition of Isatoic Anhydrides with Alkynes, Nakai, K.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1238–1240. (10.1246/cl.130578)
  9. Cationic Iron(III) Porphyrin Catalyzed Dehydrative Friedel–Crafts Reaction of Alcohols with Arenes, Teranishi, S.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Synlett* **2013**, *24*, 2148–2152. (10.1055/s-0033-1339640)
  10. [3+2] Cycloaddition of Aziridines with Alkenes Catalyzed by Cationic-Manganese-Porphyrin, Ozawa, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Synlett* **2013**, *24*, 2763–2767. (10.1055/s-0033-1340012)
  11. Dicationic Platinum Porphyrin Catalyzed Cycloisomerization of Enynes, Hasegawa, M.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6196–6198. (10.1016/j.tetlet.2013.08.128)
  12. Synthesis of Phenanthrenes by Cationic Chromium(III) Porphyrin-Catalyzed Dehydration Cycloaromatization, Wakabayashi, R.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Synlett* **2013**, *24*, 1791–1793. (10.1055/s-0033-1339710)
  13. Synthesis of Quinolones by Nickel-Catalyzed Cycloaddition via Elimination of Nitrile, Nakai, K.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2013**, *15*, 856–859. (10.1021/ol303546p)
  14. Nickel-catalyzed Decarbonylative Polymerization of 5-Alkynylphthalimides: A New Methodology for the Preparation of Polyheterocycles, Takeuchi, M.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2012**, *41*(12), 1566–1568. (10.1246/cl.2012.1566)
  15. Nickel-catalyzed Cycloaddition of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Oximes with Alkynes: Synthesis of Highly Substituted Pyridine Derivatives, Yoshida, Y.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2012**, *41*(11), 1498–1499. (10.1246/cl.2012.1498)
  16. Ruthenium Porphyrin Catalyzed Friedel–Crafts Type Reaction Of Arenes With Imines, Terada, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Heterocycles*, **2012**, *85* (10), 2415 (10.3987/COM-12-12556)
  17. Cobalt(III) Porphyrin Catalyzed Aza-Diels–Alder Reaction, Wakabayashi, R.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2012**, *14* (18), 4794–4797 (10.1021/ol3020946)
  18. Manganese Porphyrin Catalyzed Cycloisomerization of Enynes, Ozawa, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2012**, *14* (12), 3008–3011 (10.1021/ol3014161)
  19. Rapid Preparation of Cycloheptane Ring from 1,2-Diketone and Bis(iodozincio)methane via Oxy-Cope Rearrangement Using Microflow System, Haraguchi, R.; Takada, Y.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 628–629. (10.1246/cl.2012.628)
  20. Cationic Iron(III) Porphyrin-Catalyzed [4+2] Cycloaddition of Unactivated Aldehydes with Simple Dienes, Fujiwara, K.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5512–5515. (10.1021/ja300790x)
  21. Asymmetric Synthesis of 1,3-Dioxolanes by Organocatalytic Formal [3+2] Cycloaddition via Hemiacetal Intermediates., Asano, K.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1620–1623. (10.1021/ol3003755)
  22. Organocatalytic asymmetric oxy-Michael addition to a  $\gamma$ -hydroxy- $\alpha,\beta$ -unsaturated thioester via hemiacetal intermediates, Okamura, T.; Asano, K.; Matsubara, S.\* *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5076–5078 (10.1039/c2cc31602a)
  23. Nickel-catalyzed [4+2] cycloaddition for highly substituted arenes, Horie, H.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3866–3868 (10.1039/c2cc30801k)
  24. Preparation of Furan Ring from 2-(Oxiran-2-yl)-1-alkylethanone Catalyzed by Nafion® Sac-13, Tombe, R.; Matsubara, S.\* *Heterocycles* **2012**, *84*, 775–783 (10.3987/COM-11-S(P)55)
  25. Wittig Like Methylenation of Aldehydes in a Microflow System: Selective Methylenation by Differential of Plural Reactions. Takada, Y.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 364–365 (10.1246/cl.2011.364)
  26. Asymmetric Catalytic Cycloetherification Mediated by Bifunctional Organocatalysts. Asano, K.; Matsubara, S.\* *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16711–16712 (10.1021/ja207322d)
  27. A Tandem Reaction of Organozinc Reagent Prepared from Palladium-Catalyzed Umpolung Method: Diastereoselective Formation of Cyclohexene Derivatives Bearing Three Adjacent Stereocenters. Sada, M.; Nomura, K.; Matsubara, S.\* *Org. Bioorg. Chem.* **2011**, *9*, 1389–1393 (10.1039/C0OB00806)
  28. Nickel-catalyzed [3+2] Cycloaddition of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones with Vinyl Oxiranes. Sako, S.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 808–809 (10.1246/cl.2011.808)
  29. Nickel-Catalyzed Cycloadditions of Thiophthalic Anhydrides with Alkynes. Inami, T.; Baba, Y.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1912–1915 (10.1021/ol200336c)
  30. Methylenecyclopropanes in [4+1] Cycloaddition with Enones. Inami, T.; Sako, S.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3837–3839 (10.1021/ol201540b)
  31. Silver-Catalyzed Intramolecular Chloroamination of Allenes: Easy Access to Functionalized 3-Pyrroline and Pyrrole Derivatives. Sai, M.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4676–4679 (10.1021/ol201895s)

32. Dehydrogenative Diels-Alder Reaction. Ozawa, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5390-5393 (10.1021/ol202283d)
33. Nickel-catalyzed Cycloadditions of Benzoxazinones with Alkynes: Synthesis of Quinolines and Quinolones. Maizuru, N.; Inami, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 375-376 (10.1246/cl.2011.375)
34. Nickel-Catalyzed Intermolecular Codimerization of Acrylates and Alkynes. Horie, H.; Koyama, I.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2658-2660 (10.1039/C0CC04061D)
35. Nickel-Iminophosphine-Catalyzed [4+2] Cycloaddition of Enones with Allenes: Synthesis of Highly Substituted Dihydropyrans. Sako, S.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6150-6152 (10.1039/C1CC10890E)
36. Methylenecyclopropane as C1 Synthetic Units: [1+4] Cycloaddition via a Nickel Catalyst. Inami, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9711-9713 (10.1039/C1CC13540F)
37. Nickel-Catalyzed Cycloaddition of *o*-Arylcarboxybenzonitriles and Alkynes via Cleavage of Two Carbon-Carbon Bonds. Nakai, K.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11066-11067 (10.1021/ja203829j)
38. Transition-Metal Chloride Mediated Addition Reaction of Diorganomagnesium to Easily Enolizable Ketones. Sada, M.; Matsubara, S.\* *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2612-2614 (10.1016/j.tet.2011.02.009)
39. Nickel-Catalyzed Cycloaddition of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones with Alkynes. Horie, H.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8956-8959 (10.1002/anie.201104286)
40. Nickel-catalyzed Heteroannulation of *o*-Haloanilines with Alkynes. Yoshida, Y.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1067-1068 (10.1246/cl.2011.1067)
41. Nickel-catalyzed Cycloaddition of Aromatic (O-Benzyl)ketoximes with Alkynes to Produce Isoquinoline and Isoquinoline N-Oxide Derivatives. Yoshida, Y.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1140-1141 (10.1246/cl.2011.114)
42. Nickel-catalyzed Decarboxylative Polymerization of 6-Alkynylisatoic Anhydride. Nakai, K.; Shiba, T.; Yoshino, Y.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1240-1241 (10.1246/cl.2011.1240)
43. Effects of a Flexible Alkyl Chain on an Imidazole Ligand for Copper-Catalyzed Mannich Reactions of Terminal Alkynes. Okamura, T.; Asano, K.; Matsubara, S.\* *Symlett.* **2010**, 3053-3056 (DOI: 10.1021/ol101990)
44. Preparation of a Cycloheptane Ring from a 1,2-Diketone with High Stereoselectivity. Takada, Y.; Nomura, K.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5204-5205 (10.1021/ol102237b)
45. [2+2+1] cycloaddition of alkynes, acrylates and isocyanates. Ozawa, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* Nickel-catalyzed *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8055-8056 (10.1039/C0CC02613A)
46. 1,4-Addition of Bis(iodozincio)methane to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones: Chemical and Theoretical/Computational Studies, Sada, M.; Furuyama, T.; Komagawa, S.; Uchiyama, M.; Matsubara, S.\* *Chemistry, A Eur. J.*, **2010**, *16*, 10474-10481 (10.1002/chem.201000738)
47. Selective synthesis of trienes and dienes via nickel-catalyzed intermolecular cotrimerization of acrylates and alkynes, Horie, H.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7229-7231 (10.1039/C0CC01754J)
48. Nickel-catalyzed [4+2] Cycloaddition of Alkynes to Carbonylsalicylamides via Elimination of Isocyanates, Yoshino, Y.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 896-897 (10.1246/cl.2010.896)
49. Design of Reaction Media for Nucleophilic Substitution Reactions by Using a Catalytic Amount of an Amphiphilic Imidazolium Salt in Water. Asano, K.; Matsubara, S.\* *Heterocycles*, **2010**, *80*, 989-1002 (10.3987/COM-13-12885)
50. Preparation of Ester-group Substituted Allylic Zinc by Palladium-catalyzed Umpolung of  $\alpha$ -Acyloxy- $\beta$ -unsaturated Ester by Bis(iodozincio)methane. Ueno, S.; Sada, M.; Matsubara, S.\* *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 96-97 (10.1246/cl.2010.96)
51. A Tandem Reaction Initiated by 1,4-Addition of Bis(iodozincio)methane for 1,3-Diketone Formation. Sada, M.; Matsubara, S.\* *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 432-433 (10.1021/ja910428y)
52. A New Zincate-Mediated Rearrangement Reaction of 2-(1-Hydroxyalkyl)-1-alkylcyclopropanol Nomura, K.; Matsubara, S.\* *Chemistry-A Eur. J.*, **2010**, *16*, 703-708 (10.1002/chem.200901054)
53. Stereospecific Construction of Chiral Tertiary and Quaternary Carbon by Nucleophilic Cyclopropanation with Bis(iodozincio)methane. Nomura, K.; Matsubara, S.\* *Chemistry-An Asian J.*, **2010**, *5*, 147-152 (10.1002/asia.200900289)
54. Amphiphilic Organocatalyst for Schotten-Baumann-Type Tosylation of Alcohols under Organic Solvent Free Condition. Asano, K.; Matsubara, S.\* *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1757-1759 (10.1021/ol900125y)
55. Morita-Baylis-Hillman Reaction on Water without Organic Solvent, Assisted by a 'Catalytic' Amount of Amphiphilic Imidazole Derivatives. Asano K.; Matsubara, S. \* *Synthesis*, **2009**, 3219-3226 (10.1055/s-0029-1216944)

[学会発表](計 11 件)

- Asymmetric Synthesis of Heterocycles using Bifunctional Organocatalysts  
Seiichi Matsubara,  
The 8th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, 大

- 阪, PB-19 (ポスター), 2013.11.28
2. Procedure-Controlled Enantioselectivity Switch in Organocatalytic 2-Oxazolidinone Synthesis  
Keisuke Asano, Yukihiko Fukata, Seiji Matsubara  
The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis, 奈良, P64 (ポスター), 2013, 11.30  
松原誠二郎, 平成 24 年度後期有機合成化学講習会, 東京, 2012.11.20
  3. 有機亜鉛反応剤系でのマイクロフローの微分的な利用  
松原誠二郎, フロー・マイクロ合成研究会第 26 回公開講演会, 大阪, 2012.8.3
  4. 環化不可と環化反応の新しい工夫  
松原誠二郎, 平成 24 年度後期有機合成化学講習会, 東京, 2012.11.20
  5. Novel Synthetic Method for Heterocyclic Compounds  
Seiji Matsubara, Bristol-Kyoto Organic Synthesis Workshop in Kyoto, 2012.11.17
  6. New Methods for the Preparation of Heterocyclic Compounds  
Matsubara, S. 2nd International Collaborative and Cooperative Chemistry Symposium (ICCCS2), The University of Queensland, Brisbane, Australia, 2011, 11.01 (招待講演)
  7. (Asymmetric Synthesis of Heterocycles via Cyclization by Bifunctional Organocatalyst  
Asano, K.; Matsubara, S. First Germany-Japan Organocatalytic Symposium, Kyoto University, Kyoto, 2011, 10.14 (Poster)
  8. Selective Methylation of Aldehydes with Bis(iodozincio)methane  
Takada, Y.; Matsubara, S. ISIS-7, Kobe, Japan, 2011, 10.10 (Poster)
  9. Organocatalytic Oxy-Michael Addition to  $\gamma$ -Hydroxy- $\alpha,\beta$ -Unsaturated Thioester  
Okamura, T.; Asano, K.; Matsubara, S. ISIS-7, Kobe, Japan, 2011, 10.10 (Poster)
  10. A Novel Nickel-catalyzed [4+1] Cycloaddition  
Inami, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S. ISIS-7, Kobe, Japan, 2011, 10.10 (Poster)
  11. Asymmetric Synthesis of Heterocycles via Cyclization by Bifunctional Organocatalyst  
Asano, K.; Fukata, Y.; Matsubara, S. ISIS-7, Kobe, Japan, 2011, 10.10 (Poster)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松原 誠二郎 (MATSUBARA, Seiji)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 90190496

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号 :