様　式　C－19、F－19－1、Z－19　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　元 年　 6 月 11 日現在

機関番号：１３９０１
研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）
研究期間：2014～2018
課題番号：２６１０２００３

研究課題名（和文）反芳香族化合物による拡張π造形

研究課題名（英文）Figuration of Extended pi-System with Antiaromatic Compounds

研究代表者
忍久保　洋（Shinokubo, Hiroshi）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：５０２８１１００

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　49,600,000円

研究成果の概要（和文）：反芳香族化合物であるノルコロールが二分子積層すると、接近した分子間の軌道相互作用により、反芳香族性が大幅に弱まることを見いだした。これは、理論的に予言されていた積層反芳香族化合物における三次元芳香族性を世界で初めて実験的に証明した結果である。さらに、反芳香族化合物であるノルコロールの単分子伝導性についてBJ-STM法を用いて調査し、類似の芳香族化合物に比べて20倍高い伝導性を示すことを見いだした。ねじれ型やおわん型の曲面構造を有するπ電子化合物の簡便な合成法の開発にも成功した。π共役上にリンをもつポルフィリン類縁体を世界で初めて合成することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
芳香族化合物は多彩な機能をもち、医薬品、プラスチック、液晶、電子材料など社会や産業に幅広く応用されている。一方、反芳香族化合物は一般に不安定であり、応用に用いるのは困難であった。本研究では、複数の反芳香族化合物が積層すると分子間の相互作用により三次元的な芳香族性を発現し、安定化することを明らかにすることができた。積層反芳香族化合物における芳香族性は、理論的には予言されていたが、これを初めて実験的に証明することができた。この成果は、反芳香族化合物の特異な性質を活かした芳香族化合物とは異なる応用の可能性を示すものである。

研究成果の概要（英文）：Norcorrole is a ring-contracted antiaromatic porphyrin, which lacks two meso-carbons from regular porphyrin. We succeeded to prepare a tethered norcorrole dimer, which predominantly adopted a closely stacked structure in both solid and solution states. The antiaromaticity of the stacked norcorrole dimer was significantly reduced and the stability of the complex was enhanced. The aromatic/antiaromatic character of the stacked norcorrole was evaluated by 1H NMR analysis and theoretical calculations. We concluded that this phenomenon is likely originated from the emergence of three-dimensional aromaticity in the stacked antiaromatic π-systems.

研究分野：有機化学

キーワード：反芳香族　π電子系　非局在化　積層　ポルフィリン　三次元芳香族性

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９、ＣＫ－１９（共通）

１．研究開始当初の背景

ノルコロールは高い対称性と平面性を有するシンプルで美しい構造のため､長年合成ターゲットとなってきた分子である。しかし、反芳香族性に起因する不安定性のため合成は達成されていなかった。このような状況下我々は、有機金属化学を活用した合成ルートを用いることによりノルコロールを 90%以上という収率で空気中でも安定な化合物として合成した。ノルコロールは 16π 電子系をもつ最小の反芳香族ポルフィリンであり、狭い HOMO–LUMO gap をもつ。

一方、積層した反芳香族化合物において、軌道相互作用により三次元的な芳香族性が発現するという理論的予言があった(Schleyer, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3263, Fowler, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5573)。しかし、実験的に実証された例はなかった。積層化することによって反芳香族化合物を安定化できれば、芳香族化合物の影に隠れてしまっている反芳香族化合物に光を当て、その応用研究に新局面を拓くことにつながる。

２．研究の目的

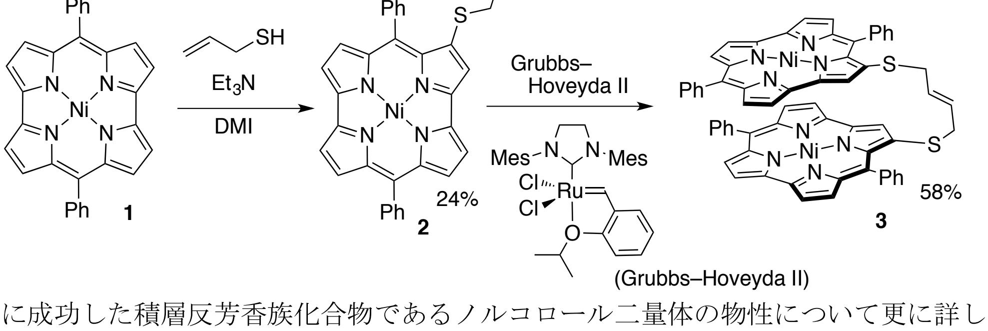
本研究では、反芳香族化合物に特異的な性質を活用して空間的に拡張されたπ電子系の創出を行う。これまで、反芳香族化合物の合成やその基礎的性質に興味が持たれてきたが、積層した反芳香族π電子系の合成および物性についての研究は進展がない。そこで、合成ルートを確立しているノルコロールなどの反芳香族化合物をモチーフに、積層した反芳香族π電子系を構築し、その物性・機能を明らかにする。

３．研究の方法

反芳香族化合物の結晶中における積層構造に関する研究および反芳香族シクロファンの合成を行う。そして、結晶中での積層化と反芳香族性への影響を固体 NMR により調べる。また、理論化学者との共同研究を実施し、積層反芳香族π電子系における空間的に非局在化したπ電子の特性に関する理論予測を実施する。また、ノルコロールは結晶中だけではなく濃厚溶液中でもなんらかの会合体を形成していることを NMR 測定および吸収スペクトル測定から掴んでいる。そこで、溶液中での構造を解明するためイミン生成反応やメタセシス反応など可逆的結合生成を用いることによって、ノルコロールの積層構造をシクロファンとして固定化する。このようにして合成したシクロファンの構造や基礎物性について X 線構造解析や各種スペクトル測定により詳しく調べる。

４．研究成果

官能基化した反芳香族ノルコロールを前駆体として用いることにより、積層型反芳香族ノルコロール二量体を合成することに成功した。積層型反芳香族ノルコロール二量体の構造について単結晶 X 線構造解析により明らかにした。興味深いことに積層型反芳香族ノルコロール二量体をノルコロール単量体と比較すると、その反芳香族性に由来する常磁性環電流が大幅に減少していることが分かった。また、二重結合と単結合の結合体も二量体の方が単量体よりも小さくなることが分かった。また、紫外可視近赤外吸収スペクトルも大きく変化し、800-1000 nm に単量体には見られない新たな吸収帯を示した。MCD 測定および理論計算から、この吸収は縮退軌道間の遷移によるものであると帰属することができた。これらの結果は反芳香族化合物を積層させるとその反芳香族性が大きく減少することを示す初めての実験結果である。



合成に成功した積層反芳香族化合物であるノルコロール二量体の物性について更に詳しく調査した。まず、低温で ^{1}H NMR 測定を行うことによりノルコロール二量体のピークが大きく低磁場シフトすることを見いだした。これは、反芳香族化合物が積層すると芳香族性を発現することを示す結果である。さらに、単量体では不安定であったノルコロールが積層すると大きく安定化されることも明らかになった。芳香族性の発現により化合物が熱的安定性を獲得したためであると考えることができる。さらに、二光子吸収断面積を測定した結果、積層型ノルコロール二量体は非積層型ノルコロール二量体やノルコロール単量体に比べかなり大きな二光子吸収断面積を示した。この結果も、積層反芳香族化合物においてπ電子の空間的な相互作用により三次元芳香族性が発現することを示している。

反芳香族分子であるノルコロールを安定化するためにノルコロールの周辺部にベンゼン環を縮環させることを試みた。通常、不安定な反芳香族分子をベンゼン環でπ拡張すると分子が安定化されるとともに、その反芳香族性は失われてしまうことが知られている。ノルコロールの

場合にはベンゼン環によるπ拡張がその電子物性にどのような効果をもたらすのか興味が持たれた。ビシクロ環をもつ前駆体の逆 Diels-Alder 反応を鍵段階として用いる合成ルートにより、実際にベンゾノルコロールを合成することに成功した。しかし、予期に反してベンゾノルコロールはもともとのノルコロールよりも不安定化しており、空気中の酸素と速やかに反応することが分かった。さらに、ベンゾノルコロールはノルコロールよりもさらに強い反芳香族性をもつというこれまでの反芳香族化合物に見られない特徴を持つことを見いだした。また、ベンゾノルコロールは反芳香族性だけでなく一重項ビラジカル性を同時に発現するという興味深い特性をもつことを見いだした。

さらに2つのノルコロールが対面して積層したシクロファン型ノルコロール二量体を分子内一分子間カップリング反応を用いることにより合成することに成功した。得られたシクロファン型ノルコロール二量体の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにすることができた。さらに、ノルコロールシクロファンの物性について各種測定や理論計算によって詳細に調査した。まず、この反芳香族シクロファンの NMR 測定の結果、シグナルが芳香族領域に観測されたことから、この化合物が弱いながらも芳香族性を持つことを突き止めた。さらに、反芳香族シクロファンの環電流を GIMIC 法により評価した。その結果、理論的にもこの反芳香族シクロファンが芳香族性を持つことが支持された。吸収スペクトル測定、電気化学測定や MCD 測定により、対面型ノルコロールシクロファンが、ノルコロール単量体とは異なる電子状態を持つことを明らかにした。以上の結果から、反芳香族化合物であるノルコロールが積層すると分子間で強い軌道相互が生じることにより、三次元芳香族性が発現したものと結論づけた。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計２３件）

(1) H. Omori, S. Hiroto, Y. Takeda, H. Fliegl, S. Minakata, H. Shinokubo, Ni(II) 10-Phosphacorrole: A Porphyrin Analogue Containing Phosphorus at the Meso Position, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4800-4805. (査読あり)

(2) S. A. Shafie, H. Kawashima, Y. Miyake, H. Shinokubo, Regioselective Oxidative Ring Cleavage of Antiaromatic Nickel(II) Norcorrole to Dialkoxybis(dipyrrin)s, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 1-5. (査読あり)

(3) Synthesis of dihydropyrazine-fused porphyrin dimers, A. Takiguchi, M. Wakita, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 371-373. (査読あり)

(4) T. Nagai, A. Takiguchi, M. Ueda, K. Oda, S. Hiroto, H. Shinokubo, X-Shaped Cyclobutane-Linked Tetraporphyrins through a Thermal [2+2] Cycloaddition of Etheno-Fused Diporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8392-8395. (査読あり)

(5) M. Takeda, S. Hiroto, H. Yokoi, S. Lee, D. Kim, H. Shinokubo, Azabuckybowl-Based Molecular Tweezers as C_{60} and C_{70} Receptors, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6336-6342.(査読あり)

(6) T. Nakazato, T. Kamatsuka, J. Inoue, T. Sakurai, S. Seki, H. Shinokubo, Y. Miyake, The reductive aromatization of naphthalene diimide: A versatile platform for 2,7-diazapyrenes, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5177-5180. (査読あり)

(7) H. Yokoi, S. Hiroto, H. Shinokubo, Reversible σ-Bond Formation in Bowl-Shaped π-Radical Cations: The Effects of Curved and Planar Structures, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4649-4655. (査読あり)

(8) T. Yoshida, K. Takahashi, Y. Ide, R. Kishi, J. Fujiyoshi, S. Lee, Y. Hiraoka, D. Kim, M. Nakano, T. Ikeue, H. Yamada, H. Shinokubo, Benzonorcorrole Ni(II) Complexes: Enhancement of Paratropic Ring Current and Singlet Diradical Character by Benzo-Fusion, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2209-2213. (査読あり)

(9) H. Yokoi, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo Supramolecular assemblies of a nitrogen-embedded buckybowl dimer with C_{60}, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 819-824. (査読あり)

(10) H. Kawashima, S. Hiroto, H. Shinokubo, Acid-Mediated Migration of Bromide in an Antiaromatic Porphyrinoid: Preparation of Two Regioisomeric Ni(II) Bromonorcorroles, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10425-10432. (査読あり)

(11) T. Yonezawa, S. A. Shafie, S. Hiroto, H. Shinokubo, Shaping Antiaromatic π-System by Metallation: Synthesis of a Bowl-Shaped Antiaromatic Pd-Norcorrole, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11822-11825. (査読あり)

(12) S. Fujii, S. Marqués-González, J.-Y. Shin, H. Shinokubo, T. Masuda, T. Nishino, N. P. Arasu, H. Vázquez, M. Kiguchi Highly-conducting molecular circuits based on antiaromaticity, *Nat. Commun*. **2017**, *8*, 15984. (査読あり)

(13) T. Yoshida, H. Shinokubo, Direct Amination of Antiaromatic Ni^{II} Norcorrole, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1853-1857. (査読あり)

(14) T. Yoshida, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo, Enhancing the low-energy absorption band and charge mobility of antiaromatic Ni(II) norcorroles by their substituent effects, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1112-1115. (査読あり)

(15) R. Nozawa, H. Tanaka, W.-Y. Cha, Y. Hong, I. Hisaki, S. Shimizu, J.-Y. Shin, T. Kowalczyk, S. Irle,

D. Kim, H. Shinokubo, Stacked antiaromatic porphyrins, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13620. (査読あり)

(16) R. Nozawa, K. Yamamoto, I. Hisaki, J.-Y. Shin, H. Shinokubo, Ni^{II} Tetrahydronorcorroles: antiaromatic porphyrinoids with saturated pyrrole units, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7106-7109. (査読あり)

(17) H. Omori, S. Hiroto, H. Shinokubo, Synthesis of Ni^{II} and Al^{III} 10-azacorroles through coordination-induced cyclisation involving 1,2-migration, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3540-3543. (査読あり)

(18) A Yamaji, H. Tsurugi, Y. Miyake, K. Mashima, H. Shinokubo, Chemo- and Regioselective Reduction of 5,15-Diazaporphyrins Providing Antiaromatic Azaporphyrinoids, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3956-3961. (査読あり)

(19) H. Yokoi, Y. Hiraoka, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo, Nitrogen-embedded buckybowl and its assembly with C_{60}, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8215. (査読あり)

(20) R. Nozawa, K. Yamamoto, J.-Y. Shin, S. Hiroto, H. Shinokubo, Regioselective Nucleophilic Functionalization of Antiaromatic Ni(II) Norcorrole, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8454-8457. (査読あり)

(21) S. Ito, S. Hiroto, S. Lee, M. Son, I. Hisaki, T. Yoshida, D. Kim, N. Kobayashi, H. Shinokubo, Synthesis of Highly Twisted and Fully π-Conjugated Porphyrinic Oligomers, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 142-145. (査読あり)

〔学会発表〕（計６８件）

(1) H. Shinokubo, Exploration of Novel Porphyrins from Dipyrrin Precursors, Japanese-Spanish Post-Symposium in Organic Synthesis in Nagoya, Nagoya University, 2018 年 5 月 31 日
(2) 忍久保 洋, 反芳香族ポルフィリンから探る新たな芳香族性, 有機合成夏期セミナー明日の有機合成化学, 大阪科学技術センター, 2018 年 8 月 28 日
(3) 忍久保 洋, 反芳香族ポルフィリンとその積層体のπ造形科学, 日本物理学会, 同志社大学, 2018 年 9 月 10 日
(4) 忍久保 洋, ポルフィリンにおける有機化学と無機化学の接点, 第 31 回生物無機化学夏季セミナー, ホテル竹島, 2018 年 9 月 14 日
(5) 忍久保 洋, 金属錯体の有機反応による新規ポルフィリン類縁体の合成と物性探求, 第 4 回材料相模セミナー, 相模中央研究所, 2018 年 10 月 15 日
(6) 忍久保 洋, 積み重ねて生みだす芳香族の新次元, CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 2018 年 10 月 24 日
(7) 忍久保 洋, 新規ポルフィリン類縁体の合成と物性の探求, 奈良先端科学技術大学院大学講演会, 奈良先端科学技術大学院大学, 2018 年 11 月 2 日
(8) H. Shinokubo, Exploration of Antiaromatic Porphyrins, Core-to-Core and GTR Symposium on Elements Function for Transformative Catalysis and Materials, Nagoya University, 2019 年 2 月 7 日
(9) 野澤 遼, 久木 一朗, 清水 宗治, W-Y. Cha, J. Kim, D. Kim, 忍久保 洋, 積層した反芳香族ノルコロールにおける三次元芳香族性の発現, 第 29 回基礎有機化学討論会,東京工業大学, 2018 年 9 月 7 日
(10) LIU, S.; KAWASHIMA, H,; FUKUI, N.; SHINOKUBO, H., Synthesis and Properties of Covalently Linked Norcorrole Dimers, 日本化学会第 101 春季年会, 甲南大学, 2019 年 3 月 17 日
(11) H. Shinokubo, Strongly Antiaromatic Porphyrins with Singlet Biradical Character, 233rd ECS Meeting, Seattle, 2018/5/16
(12) H. Shinokubo, Synthesis of novel porphyrins from dipyrrins, Supramolecular Chemistry of Nitrogen Ligands, Strasbourg, 2018/6/29
(13) H. Shinokubo, Functionalization and Properties of Norcorroles, 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Munich, Germany, 2018/7/3
(14) H. Shinokubo, Synthesis and properties of novel porphyrins from dipyrrins, Changsha, 2018/9/27
(15) R. Nozawa, I. Hisaki, W.-Y. Cha, D. Kim, H. Shinokubo, Synthesis and Properties of a Norcorrole Cyclophane, 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Munich, 2018/7/3
(16) H. Omori, S. Hiroto, Y. Takeda, S. Minakata, H. Shinokubo, Synthesis of 10-Silacorroles and 10-Phosphacorroles Exhibiting NIR Absorption, 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Munich, 2018/7/3
(17) 忍久保 洋, 反芳香族化合物の創成, 日本学術振興会産学協力研究委員会第１８１委員会第 27 回研究会「π電子系有機材料の新展開」, 東京大学, 2017 年 6 月 15 日
(18) 忍久保 洋, 酸化還元活性な新規ポルフィリン類縁体の創成と機能, 2017 年電気化学秋季大会講演, 長崎大学, 2017 年 9 月 10 日
(19) 忍久保 洋, ジピリン元素ブロックを用いた新規ポルフィリン類縁体の合成, 第 66 回高分子討論会, 愛媛大学, 2017 年 9 月 21 日
(20) 忍久保 洋, ジピリン金属錯体を前駆体とするポルフィリン類縁体の合成と物性・機能の探求, 筑波大学, 2017 年 12 月 15 日
(21) 忍久保 洋, 新しいポルフィリンの合成と物性･機能の探求, 島根大学理工特別コース講演

会, 島根大学, 2018 年 1 月 18 日

(22) 野澤 遼, 久木 一朗, 忍久保 洋, ノルコロールシクロファンの合成と物性, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 22 日
(23) 吉田 拓矢, 忍久保 洋, 反芳香族ノルコロールの簡便な C-H アミノ化反応, 第 28 回基礎有機化学討論会, 九州大学伊都キャンパス, 2017 年 9 月 8 日
(24) H. Shinokubo, Synthesis, Structures and Properties of Norcorrole Metal Complexes, 6th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry, Parry Sound, Canada, 2017.5.25
(25) H. Shinokubo, Synthesis, Structures, and Properties of Stacked Antiaromatic Porphyrins231st ECS Meeting, New Orleans, USA, 2017.5.29
(26) H. Shinokubo, Synthesis and Properties of 10-Heterocorroles, 231st ECS Meeting, New Orleans, USA, 2017.5.29
(27) H. Shinokubo, Exploration of antiaromatic porphyrins, The 7th Sino-Japanese Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, Shanghai, China, 2017.10.9
(28) R. Nozawa, S. Shimizu, I. Hisaki, W. Y. Cha, D. Kim, H. Shinokubo, The Emergence of 3D Aromaticity in Stacked Norcorrole Dimers, 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-17), Stony Brook, USA, 2017.7.25
(29) H. Omori, S. Hiroto, H. Shinokubo, 10-Silacorroles Exhibiting Near-IR Absorption and Emission, 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-17), Stony Brook, USA, 2017.7.24
(30) T. Yoshida, K. Takahashi, Y. Ide, T. Ikeue, H. Yamada H. Shinokubo, Strong Antiaromaticity and Biradicaloid Characters of Benzonorcorroles, 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-17), Stony Brook, USA, 2017.7.2
(31) 忍久保 洋, 平面および曲面含窒素 π 電子系の合成, 関学有機化学セミナー, 関西学院大 2016 年 6 月 25 日
(32) 忍久保 洋, 有機金属化学で挑む π 電子化合物の合成, 第４４回オルガノメタリックセミナー, 京都大学化学研究所, 2016 年 10 月 24 日
(33) 忍久保 洋, 合成化学から生活を豊かにする機能性マテリアル創出へ！, 第６回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 2016 年 11 月 15 日
(34) 忍久保 洋, 反芳香族ポルフィリンの合成と物性, 京都大学大学院理学研究科, 2016 年 12 月 28 日
(35) 忍久保 洋, 有機金属化学とポルフィリン, 第二回有機化学シンポジウム, 京都大学大学院理学研究科, 2017 年 2 月 11 日
(36) 吉田拓矢, 平岡勇哉, 高橋功太郎, 山田 容子, 忍久保 洋, ベンゾノルコロールの合成とその反芳香族性, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 1 日
(37) 永井 智大, 上田 真之, 小田 一磨, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 架橋アルキン部位の環化反応を利用した新規ポルフィリン二量体の合成, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16 日
(38) 野澤 遼, 清水 宗治, 久木 一朗, Won Young Cha, Dongho Kim, 忍久保 洋, 積層型反芳香族ノルコロール二量体による三次元芳香族性の発現, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日
(39) 吉田 拓矢, 高橋功太郎, 酒巻大輔, 関修平, 山田 容子, 忍久保 洋, 反芳香族ノルコロールの置換基効果および π 拡張による多彩な物性変化, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日
(40) 米澤 翼, 廣戸 聡, 忍久保 洋, ノルコロール銅錯体およびフリーベス体の合成と物性, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日
(41) 板淵史栞, 吉田拓矢, 野澤 遼, 忍久保 洋, ヘテロ芳香環置換基を有するノルコロールの合成および物性, 第 27 回基礎有機化学討論会,広島国際会議場, 2016 年 9 月 1 日
(42) 野澤遼, W.-Y. Cha, 久木一朗, 清水宗治, D. Kim, 忍久保 洋, 積層型反芳香族ノルコロール二量体による三次元芳香族性の発現, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 1 日
(43) 大森裕士, 廣戸 聡, 武田洋平, 南方聖司, 忍久保 洋, メゾ位にケイ素およびリンを含む新規ポルフィリノイドの合成, 第 27 回基礎有機化学討論会,広島国際会議場, 2016 年 9 月 2 日
(44) 米澤翼, 平岡勇哉, 忍久保 洋,ノルコロール銅錯体の合成と物性, 第 27 回基礎有機化学討論会,広島国際会議場,2016 年 9 月 2 日
(45) 大森裕士, 廣戸 聡, 忍久保 洋,ケイ素およびホウ素を含む新規ポルフィリノイドの合成, 第４３回有機典型元素化学討論会,仙台市民会館, 2016 年 12 月 9 日
(46) H. Shinokubo, Synthesis and Properties of Antiaromatic Porphyrins, 229th ECS Meeting, San Diego, 2016.5.31
(47) H. Shinokubo, Functionalization of an Antiaromatic Porphyrinoid Norcorrole Ni(II) Complex, 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Nanjing, 2016.7.5
(48) H. Shinokubo, Synthesis of Exotic π-Conjugated Systems with Unique Properties, 2nd Yoshida Prize Symposium, Kyoto, 2016.11.4
(49) R. Nozawa, S. Shimizu, I. Hisaki, W.-Y. Cha, D. Kim, H. Shinokubo, Synthesis and Properties of

Stacked Antiaromatic Norcorrole Dimer, 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Nanjing, 2016.7.5
(50) T. Yoshida, K. Takahashi, H. Yamada, H. Shinokubo, Tetrabenzonorcorrole: a benzo-fused 16π antiaromatic porphyrinoid, 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Nanjing, 2016.7.5
(51) 忍久保 洋, ポルフィリンの新合成化学と機能探求, 万有仙台シンポジウム, 仙台, 2015 年 6 月 6 日
(52) 忍久保 洋, ポルフィリンの新合成化学と機能探求, 万有札幌シンポジウム, 札幌, 2015 年 7 月 4 日
(53) 大森 裕士, 廣戸 聡, 武田 洋平, 南方 聖司, 忍久保 洋, ケイ素およびリンを含む新規ポルフィリノイドの合成, 第 42 回有機典型元素化学討論会, 名古屋, 2015 年 12 月 5 日
(54) 野澤 遼, 廣戸 聡, 清水 宗治, Cha W.-Y., Kim, D, 忍久保 洋, 反芳香族ノルコロールの積層型二量体の合成と物性, 日本化学会第 96 春季年会, 京田辺, 2016 年 3 月 24 日
(55) 吉田 拓矢, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 置換基効果を利用した反芳香族ノルコロールの物性発現, 日本化学会第 96 春季年会, 京田辺, 2016 年 3 月 25 日
(56) 野澤 遼, Ji-Young Shin, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 反芳香族ノルコロールニッケル錯体の位置選択的な直接官能基化, π 造形科学第２回公開シンポジウム, 大阪, 2015 年 6 月 8 日
(57) 野澤 遼, 辛 知映, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 位置選択的な直接官能基化を利用したノルコロール 2 量体の合成, 第 26 回基礎有機化学討論会, 松山,2015 年 9 月 25 日
(58) H. Shinokubo, Synthesis, Property, and Application of Antiaromatic Porphyrins, ICMAT2015 & IUMRS-ICA2015, Singapore, 2015.6.30
(59) H. Shinokubo, Syntheses and Properties of Novel Porphyrinoids from Dipyrrins, The Seventh East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, Osaka, 2015. 9.2
(60) H. Shinokubo, Synthesis, Property, and Reactivity of Exotic Porphyrins, The 6th Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, Sendai, 2015.9.7
(61) R. Nozawa, K. Yamamoto, J.-Y. Shin, S. Hiroto, H. Shinokubo, Regioselective Direct Functionalization of Antiaromatic Ni Norcorrole, ICMAT2015 & IUMRS-ICA2015, Singapore, 2015.7.2
(62) 忍久保 洋, 有機反応化学とポルフィリン化学の接点を求めて, 岡山大学大学院理学研究科講演会, 岡山, 2014 年 7 月 31 日
(63) 忍久保 洋, 有機金属化学的手法を用いた新規ポルフィリン類縁体の合成と物性の探求,有機金属若手の会, 広島, 2014 年 9 月 2 日
(64) 忍久保 洋, 有機反応化学とポルフィリン化学の接点を求めて,愛媛大学大学院理工学研究科講演会, 松山, 2014 年 9 月 26 日
(65) 忍久保 洋, 有機反応化学とポルフィリン化学の接点を求めて,有機合成化学協会東海支部総合講演会, 静岡, 2014 年 12 月 13 日
(66) 忍久保 洋, エキゾチックポルフィリンの合成と機能の探求, 東京工業大学資源科学研究所講演会, 横浜, 2015 年 3 月 13 日
(67) 野澤 遼, 山本 恵太郎, 辛 知映, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 反芳香族ノルコロールニッケルの位置選択的な直接官能基化, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26 日
(68) 野澤 遼, 山本 恵太郎, Ji-Young Shin, 廣戸 聡, 忍久保 洋, ノルコロールの反応性に関する研究, 第 25 回基礎有機化学討論会, 仙台, 2014 年 9 月 8 日

〔その他〕
研究室ホームページ
http://www.chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/organic1/index.html

６．研究組織
(1)研究分担者
研究分担者氏名：辛　知映

ローマ字氏名：(SHIN, Jiyoung)

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：大学院工学研究科

職名：特任教授
研究者番号（8 桁）: 30622295

〔その他〕
研究室ホームページ

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。