

外国人研究者	シャヘッド・ラナ		
Foreign Researcher	Shahed Rana		
受入研究者	杉浦健一	職名	教授
Research Advisor	Ken-ichi Sugiura	Position	Professor
受入研究科	理学研究科		
Graduate School/Department	Faculty of Science		

<外国人研究者プロフィール/Profile>

国籍	バングラデシュ人民共和国
Nationality	Bangladesh
所属機関	ジャハングルナガル大学
Affiliation	Jahangirnagar University
現在の職名	准教授湯
Position	Associate Professor
研究期間	2018年5月19日～2019年8月11日
Period of Stay	11th January 2019 to 31th March 2019
専攻分野	化学
Major Field	Chemistry



研究者

<外国人研究者からの報告/Foreign Researcher Report>

<p><b>①研究課題 / Theme of Research</b></p> <p>Synthesis of Axially Coordinated Sn(IV) and Au(III)Porphyrin Thiocyanates and Selenocyanates and Their Reactivity Study</p>
<p><b>②研究概要 / Outline of Research</b></p> <p>Metallo-porphyrins (MPor) play important roles in the current research of chemistry, because of their versatile applications such as electron transfer, energy transfer, magnetism, and so on. These properties are controlled by the central metal, peripheral substituents, and the axially coordinated ligands. Therefore, several chemical modifications are frequently used by the current researchers. Considering the nature of the porphyrin, these chemical modifications are classified into three categories. These are, modification of the porphyrin ligand, incorporation of suitable metal atom and introduction of the axial ligand on the central metal atom. The first two methods are widely studied however; the third one seems to need some improvement. Considering the hard and soft acids and bases (HSAB) theory, we focused ligation reactions on Sn(IV) and Au(III)porphyrins with SCN- and SeCN- ligands. In this regards, we synthesized axially coordinated [Sn(IV)TPP](SCN)2, [Sn(IV)TPP](SeCN)2, [Au(III)TPP](SCN)2, and [Au(IV)TPP](SeCN)2. The reactivity of these complexes are examined by thiocyanation reactions with arenes.</p>
<p><b>③研究成果 / Results of Research</b></p> <p>To obtain the complexes of Sn(IV) porphyrins, [Sn(IV)TPP]Cl2 was synthesized by the treatment of free base porphyrin with SnCl2.2H2O. Upon treatment with AgPF6, [Sn(IV)TPP]Cl2 was converted to [Sn(IV)TPP](PF6)2. Sn(IV)TPP(SCN)2, and [Sn(IV)TPP](SeCN)2, was obtained by the treatment of [Sn(IV)TPP](PF6)2 with KSCN and KSeCN respectively. The legation occurred on both N-site and S-site of thiocyanates, contrary, for selenocyanate, legation occurred on N-site only. The complexes of Au(III) porphyrins was obtained from [Au(III)TPP]Cl. Treatment with NaAuCl4, free base porphyrin was converted [Au(III)TPP]Cl. Treatment of [Au(III)TPP]Cl with KSCN and KSeCN respectively, afforded, [Au(III)TPP](SCN)2, and [Au(IV)TPP](SeCN)2. The reactivity of these complexes was examined by the thiocyanation reaction towards arenes. It was found that Sn(IV)TPP(SCN)2 acts as suitable precursor for thiocyanation of indole. However, [Au(III)TPP](SCN)2, was unreactive towards indole. According to the hard and soft acids and bases (HSAB) theory, Sn(IV) form weak bond with thiocyanate ion (SCN-) whereas, Au(III) form stable bond with thiocyanate ion (SCN-). Therefore, Sn(IV)TPP(SCN)2 acts as suitable precursor for thiocyanation of indole but [Au(III)TPP](SCN)2, is unreactive towards indole.</p>
<p><b>④今後の計画 / Further Research Plan</b></p> <p>Considering the result obtained from the axially coordinated Sn(IV) and Au(III)porphyrins using with SCN- and SeCN- ligands, we are now interested to investigate the properties of new axially coordinated Sn(IV) and Au(III) porphyrins using other hard and soft bases. Moreover, the properties of metallo-porphyrins are also depending on central metal atom. Considering the hard and soft acids and bases (HSAB) theory, we are interested to change the central metal atom of the pophyrins like; Mg, Pd, etc. We expect that such new complexes with diverse properties will expand the new research on porphyrin chemistry.</p>
<p><b>⑤東京と海外諸都市との相互理解・友好親善関係の推進についての計画 / Further Plan of Contribution of Strength of Mutual Understanding/Friendship Between Tokyo and International cities (全角390文字/半角780文字以内)</b></p> <p>There is no doubt that, the follow-up research fellowship offered by the Tokyo Metropolitan University will make a great impact on the home country of the foreign researchers. From my point of view, the research knowledge obtained during this period will help my institution, Jahangirnagar University, Dhaka, Bangladesh. My university is situated near the capital city of Bangladesh. I can share my knowledge with my students and through this process my city will be developed. Moreover, Japan is the friend of Bangladesh in the diplomatic level and now through the fellowship financed by Tokyo Metropolitan Government, the students, faculty members of different universities of my country get the opportunity to study in Tokyo Metropolitan University. In this way it makes a mutual understanding between the Tokyo and the Dhaka, Bangladesh.</p>

<受入研究者からの報告/Research Advisor Report>

①研究課題 / Theme of Research

金属ポルフィリンの軸配位を利用した新しい極性転換反応

②研究概要 / Outline of Research

全ての化学反応は、イオン反応、ラジカル反応、ペリ環状反応の三種類に分類される。中でもイオン反応は化学反応の中核をなす反応であり、100余年にわたる膨大な例が報告されている。イオンが、陽イオンになるか陰イオンになるかは、中心元素の電気陰性度に支配されることが一般的であり、ある化学種が陽イオンになるか、陰イオンになるかは揺るぎない。しかしながら、ある特殊な操作を行うことにより、陽イオンが陰イオンに、陰イオンが陽イオンに変換されることがあり、これを極性転換と呼び、化学反応のバリエーションを広げる重要な手法と考えられている。しかしながら、その方法論は限られており、研究の進展は穏やかである。そこで、ラナ博士に、金属ポルフィリンの軸配位挙動が極性転換の一手法になるのではないかと提案し、そのことを証明する実験を指導した。

③研究成果 / Results of Research

ラナ博士は、スズポルフィリンのスズの安定酸化数が+4価であることに注目し、これに結合する陰イオンの負電荷の軽減が期待できるのではないかと考えた。そこで、陰イオンにはチオシアナートイオンを選択して実験を行った。まず、常法に従ってスズポルフィリンの二塩化物錯体を合成し、これに対してKSCNを作用させて配位子置換反応を行った。この錯体は比較的不安定であるが、得られた分光測定の結果は、窒素原子で配位したイソチオシアナートであることを強く示唆した。次に、ラナ博士は、この錯体に対してインドールを添加した。その結果、インドールは異なった物質へと変換され、現在までの実験結果はインドールが求電子置換反応によりイソチオシアナートと反応し、中間体として考えられるチオカルボニル化合物がもう一分子のインドールと反応し、さらにチオアミドが加水分解されたアミド体であろうと予測している。

④今後の計画 / Further Research Plan

現時点において、得られた生成物の構造決定は推測の域を脱せず、あいまいさが残り成果発表を行うことが出来ない。そこで、まず早急に解決しなければならない点は、生成物の帰属を完全に行うことである。限られた時間の中で核磁気共鳴、振動スペクトル、電子スペクトル、質量分析スペクトル等、すべてを収集することが難しかったため、ラナ博士には、帰国後も研究を継続し、欠落したデータの収集に努めるよう指導した。さらに、単結晶X線結晶構造解析はもっとも確かな分析手法であるため、これを用いた分析のための試料作りも併せて指導した。以上のデータ収集が完了した後、論文として発表を行う。



研究室での実験の様子 / Time of laboratory experiments