

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	Dr. Ken-ichi Sugiura	Position	Professor
受入研究科	理工学研究科		
Graduate School/Department	Graduate School of Science and Engineering		

## &lt;外国人研究者プロフィール/Profile&gt;

国 籍	バングラデシュ人民共和国
Nationality	Bangladeshi
所属機関	ジャハングルナガル大学
Affiliation	Jahangirnagar University, Savar, Dhaka, Bangladesh
現在の職名	助教
Position	Associate Professor
研究期間	2017年1月4日～3月24日
Period of Stay	4th January 2017 to 24th March 2017
専攻分野	化学
Major Field	Chemistry



研究者

## &lt;外国人研究者からの報告/Foreign Researcher Report&gt;

<b>①研究課題 / Theme of Research</b> <p>Synthesis of Platinum(IV) diselenocyanate porphyrin and investigated as a precursor for the selenocyanation of various arenes.</p>
<b>②研究概要 / Outline of Research</b> <p>Metallo-porphyrins plays an important role in the current research, because of their versatile applications in electron transfer, photochemistry and also in material science. Their reactivity depends on the central metal, substituents and the axially coordinated ligands. Among the various metallo-porphyrins, platinum porphyrins have been studied as a Photosensitizer, antitumor agents and molecular conductors. Most recent studies focused on Pt(IV) porphyrins because, stable [Pt(IV)TPP] Br<sub>2</sub> can easily be synthesized from [Pt(II)TPP]. Moreover, [Pt(IV)TPP] Br<sub>2</sub> is considered as a suitable candidate for the synthesis of various axially coordinated Pt(IV) porphyrins.</p> <p>To investigate the properties of axially coordinated Pt(IV) porphyrins, we introduced the selenocyanate groups. [Pt(IV)TPP] (SeCN)<sub>2</sub> porphyrin was found as a suitable precursor for the synthesis of various arenes like; indole, 2,6-xylydine, 1,3,5-trimethoxybenzene and o-toluidine. Theoretical studies also carried out to investigate the reactivity of selenocyanation reactions.</p>
<b>③研究成果 / Results of Research</b> <p>Synthesis of [Pt(IV)TPP] Br<sub>2</sub> was synthesized according to our laboratory synthetic procedures. Selenocyanation reaction of [Pt(IV)TPP] Br<sub>2</sub> was carried out using 4.0 eq. KSeCN, 1.5 eq. 18-Crown-6, in chloroform at room temperature to obtain [Pt(IV)TPP] (SeCN)<sub>2</sub>. The formation of the desired product was confirmed by analytical TLC, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C, <sup>195</sup>Pt NMR and <sup>77</sup>Se NMR spectrum of crude mixtures. However, during the separation on silica gel column chromatography, the desired [Pt(IV)TPP] (SeCN)<sub>2</sub> decomposed to [Pt(II)TPP]. This unstable behavior of [Pt(IV)TPP] (SeCN)<sub>2</sub> was assumed due to the weak Pt-Se bond. Considering this phenomenon, selenocyanation reaction was attempted with indole using [Pt(IV)TPP] (SeCN)<sub>2</sub>. After successful selenocyanation with indole with, similar reaction was performed with 2,6-xylydine, 1,3,5-trimethoxybenzene, o-toluidine, phenol, and anisole. It is very important to mention that, phenol, and anisole was unreactive towards the selenocyanation reaction using [Pt(IV)TPP] (SeCN)<sub>2</sub>. Theoretical studies are in agreement with the reaction behavior of phenol and anisole.</p>
<b>④今後の計画 / Further Research Plan</b> <p>Considering the fascinating result obtained from the axially coordinated Pt(IV) porphyrins using selenium, we are now interested to investigate the properties of some axially coordinated Pt(IV) porphyrins using sulphur, tellurium. Moreover, as the properties of metallo-porphyrins are also depends on central metal atom, we are also interested to change the central metal atom of the pophyrins by other metals like; Sn, Pd, etc.</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</b> <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>

### ①研究課題 / Theme of Research

Synthesis of Platinum(IV) diselenocynate porphyrin and investigated as a precursor for the selenocyanation of various arenes.

### ②研究概要 / Outline of Research

白金ポルフィリンは、室温にて赤色の発光を発するため、次世代のEL素子の発光材料として注目が寄せられている。又、発光は酸素と敏感に反応して容易に消光してしまうため、白金ポルフィリンを塗布した基板は、酸素センサーとしての利用できることが報告されている。しかし、白金ポルフィリンの合成化学についての報告例は限られているため、研究には市販の白金ポルフィリンが使われているのみであり、物質のバリエーションの少なさがこの分野の進展を妨げている。本研究では、白金ポルフィリンの錯体化学を展開させ、様々な錯体を合成することによって、実用に供することが出来る新物質の開発を目指すことにした。

具体的には、白金を+IV価に酸化し、さらに、軸配位子としてカルコゲン原子の導入を試みることにした。目的とする反応は速やかに進行し、標的化合物を得ることに成功した。さらに、得られた錯体がカルコゲン化の試薬として挙動することを見出した。

### ③研究成果 / Results of Research

白金+IV価のポルフィリンを得、さらに、軸配位子としてカルコゲン原子を導入することに成功した。目的とする物質の帰属には水素、炭素、セレンの核種に対する核磁気共鳴法が有効であり、性質の評価には、可視-紫外吸収スペクトル等を利用した。

目的とする錯体は、通常の金属ポルフィリン錯体よりも不安定であることが明らかとなった。このことは、カルコゲン-Pt間の結合が弱いことが原因として考えられる。そこで、この不安定さを積極的に利用し、得られた錯体を芳香族化合物のカルコゲン化試薬として用いることを試みた。その結果、インドールやアニゾールのような電子豊富な物質に対しては、軸配位子のカルコゲン元素が移動することが見いだされた。この反応は極めて興味深く、得られた錯体がハロゲンのように挙動することを意味する。しかも、錯体自身がハロゲンのような腐食性を有しておらず、反応は室温で穏やかに進行し、今後、大きな展開が期待できる。

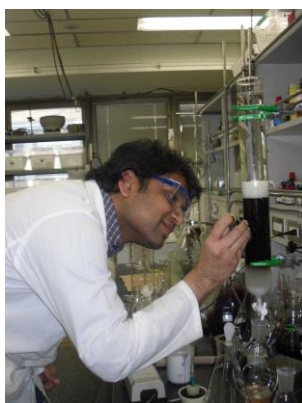
さらに今回の滞在では、実験に加えてセミナーも毎週行い、基礎学力のさらなる向上も実現した。

### ④今後の計画 / Further Research Plan

ポルフィリンに含まれる金属を、同族のパラジウム、あるいは+IV価が安定な他の金属に変更して同様の実験を行うことを計画している。そのことによって、白金ポルフィリンに特徴的な発光の発光波長と強度を変化させることが可能になるであろう。発光波長の精密制御は、今後の応用への大きな足掛かりなることが期待される。

又、反応試薬としての利用についても、大きな波及効果を期待している。カルコゲン元素を有した物質は無限に存在しているが、硫化水素に代表されるように、その元素導入には悪臭を伴った実験を避けることが出来ない。本研究で見出した手法は穏やかであり、かつ、ポルフィリンの大きな分子量を反映して、無臭である。実験操作の簡便さから、今後多くの応用が期待される。

本帰国留学生は、同一事業の援助により、2017年5月から再来日することが決まっている。次回の研究室滞在期間を利用して積極的に議論を行い、上記の展開を目指す。又、本年度のJSPS/二国間交流事業への応募にも意欲的であり、この制度を利用してさらなる共同研究へと発展させたい。



研究の様子