

外国人研究者	モハマット・アウラット・ホサイン		
Foreign Researcher	Md. Awlad Hossain		
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・分子物質化学専攻		
Graduate School/Department	Graduate School of Science and Engineering		

<外国人研究者プロフィール/Profile>

国籍	バングラデシュ
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	Assistant Professor
研究期間	2017年5月26日～8月13日
Period of Stay	26th May 2017 - 13th August 2017
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>①研究課題 / Theme of Research</p>
<p>Molecular design and synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) have been attracting much attention for their potential applications in the modern optoelectronic devices such as field effect transistors (FET) and molecule based superconductors. However, the synthesis of structurally well-defined polycyclic aromatic hydrocarbons is a challenge of chemistry. The usual synthetic methods are the intramolecular oxidative coupling or photocyclization of corresponding oligophenylenes. But synthesis of these oligophenylenes sometimes requires time consuming multisteps synthesis. To avoid this difficulties, we introduced efficient one pot cascade reaction involving Suzuki Miyaura and Mizoroki Heck coupling reaction. This is a simple and convenient approach for the synthesis of large polycyclic aromatic hydrocarbons from available dibromoaryl compounds.</p>
<p>②研究概要 / Outline of Research</p>
<p>Pyrene, a small polycyclic aromatic hydrocarbons is a good building block for large PAHs. To introduce pyrene in desired molecule, pyrene boronic acid ester was used a starting material. The oxidative dimerization of pyrene boronic acid ester in the presence of Pd-catalyst afforded the 2,2'-bipyrene. The control bromination using molecular bromine produce 1,1'-dibromo-2,2'-bipyrene and 1,1',3,3'-tetrabromo-2,2'-bipyrene. The treatment of these bromobipyrenes with vinylboronic acid ester in the presence of Pd-catalyst afforded the desired monobenzo and dibenzobipyrene. The obtained compounds were characterized using the spectroscopic data. Due to small quantity of dibenzobipyrene, only benzobipyrene was subjected to the study of photophysical properties.</p>
<p>③研究成果 / Results of Research</p>
<p>The results of this research can be summarized as follow: (1) The π-expanded polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) were successfully synthesized using single step cascade reaction. (2) The benzobipyrene has enhanced photophysical properties such as longer wavelength absorption and emission compared with its precursor. (3) Strong π-π stacking was observed in benzobipyrene which was reflected by the shift of ¹H NMR signal with changing the concentration. (4) Amphoteric redox behavior, i.e, both reversible oxidation and reversible reduction process were observed in electrochemistry (5) Based on photophysical properties, benzopyrene is a potential candidate for optoelectronic applications.</p>
<p>④今後の計画 / Further Research Plan</p>
<p>Based on the results of this research, we considered the following as future research plan: (1) Synthesis of larger polycyclic aromatic hydrocarbons using this cascade reaction. (2) Application of this method for other functional group such as hydroxyl. Since hydroxyl is a very weak leaving group, it may converted to triflate, a suitable leaving group for Suzuki coupling reaction. In this case, bipyrenol and biperylenol may good candidate as starting materials. (3) Investigation of the photophysical properties of newly synthesized molecules. (4) Preparation of organic field effect transistor (FET).</p>
<p>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</p>
<p>This is beyond doubt that this short term fellowship will have great impact on the mutual understanding between Tokyo and other cities. The knowledge obtained during this period will be helpful to work for the development of my university as well as my country. More over, this fellowship provided the scope of potential collaboration to exchange the scientific knowledge and culture which might remove the barrier among the cities.</p>

①研究課題 / Theme of Research

鈴木一宮浦反応とヘック反応を連続して行うワンポット法を用いる多環芳香族化合物の新規合成方法の開発

②研究概要 / Outline of Research

多環芳香族化合物は、「古くて新しい化学」として広く研究が行われている。今日的な研究目的としては、構造が明確で、より巨大な分子を如何に効率的に合成するかということと、得られた多環芳香族化合物を電子材料の構成物質として利用することの二つがあげられる。前者については、まず、①分子の中にベンゼンをより多く含むような分子(=オリゴフェニレン)を合成し、しかる後に②酸化反応を行い共役系を拡張する。ただし、①のオリゴフェニレンの合成には多大な労力が必要とされるため、何らかの革新が必要とされてきた。又、②の酸化反応も多くの分解物を与える“汚い”反応であるために別法の開発が望まれてきた。受け入れ研究室では、①の対策として、ベンゼンを4つ含むピレンと呼ばれる化合物(=オリゴピレン)を合成し、効率的に分子を巨大化させる方法を見出した。本研究では②を解決する方法として、ビニル基を導入することにより共役系を拡張する方法を確立することを目指した。

③研究成果 / Results of Research

Hossain博士は、効率よい、かつ簡便な芳香族化合物の合成を目指して、以下のような実験を行った。ハロゲンをもつ芳香族化合物にビニルボロン酸を0.5等量作用させたところ、二つの臭素原子を架橋するようにビニル基が導入され、 π 電子が拡張された新たな多環芳香族化合物が生成した。この反応は、まず、鈴木-宮浦カップリングが進行し、引き続いて分子内でヘック反応が進行したとして合理的に解釈することができる。この二段階反応は、一回の反応操作で連続的に進行するため、極めて容易に実験を行うことが可能である。得られた分子の可視-紫外吸収スペクトルは深色効果を示し、 π 電子系が十分拡張していることを示した。このことを確認するため、電気化学の手法を用いて酸化還元挙動を評価した。その結果、極めて低い電位で酸化反応を受けることが明らかになり、可視-紫外吸収スペクトルの結果と矛盾しない。さらに、理論化学の手法を用いて分子軌道の計算を行い、理論的にも確認することができた。

④今後の計画 / Further Research Plan

今回は、約三か月という限られた時間の中で行ったために、評価した反応基質の数と種類は限られており、見出した反応の適用限界については評価を行っていない。今後は、より多くの基質について反応を行い、反応の一般性について評価を行う。又、今回の滞りで合成を行った化合物については、有機電界トランジスタとして挙動する可能性がある。このことについても今後の実験計画に入れるとともに、次年度の本事業への応募にも意欲的である。



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



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



The fluorescence of synthesized molecule