

MOLECULAR TECHNOLOGY INNOVATION

Annual Research Highlights

(1) “Seeing a molecule”: A new field of science explored by electron microscopy comes in practice

It was confirmed experimentally for the first time that the chemical reaction proceeds according to the quantum mechanical theory by utilizing the ability of high-resolution and high-speed transmission electron microscope installed in molecular life innovation building. By observing the reaction behavior of each molecule which occurred stochastically under the microscopic observation, we proved that summation of the individual events obeys the statistical reaction kinetics. This result was obtained as a result of joint research with Prof. Kaoru Yamauchi in this department.

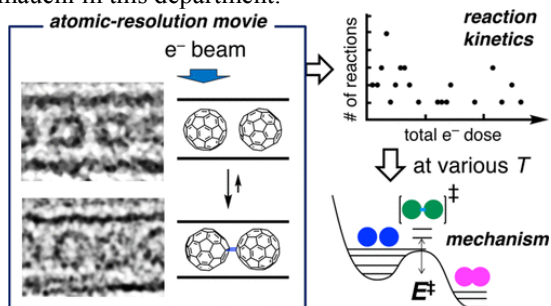


Fig. 1 Direct microscopic analysis of individual chemical reactions for studying kinetics and mechanisms

1. (1)-8) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 18281-18287 (2017).
2. 3) *Acc. Chem. Res.*, **50**, 1281-1292 (2017).
3. 1)-9) News release

(2) Organic solid-state chemistry, organic interface chemistry, organic electronics and application to materials science

Beyond the conventional organic chemistry at the molecular level, we are conducting research using a high-performance scanning electron microscope to open up new research fields with functional organic solids and interfacial functional molecules. As part of this, we are focusing on basic research on organic electronics, and are conducting basic research on organic-inorganic hybrid hole transport materials and organic solid-state laser materials.

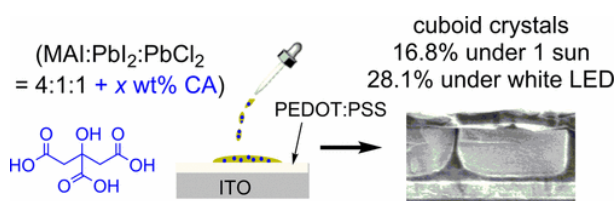


Fig. 2 High efficiency of perovskite solar cells by controlling crystal growth using citric acid

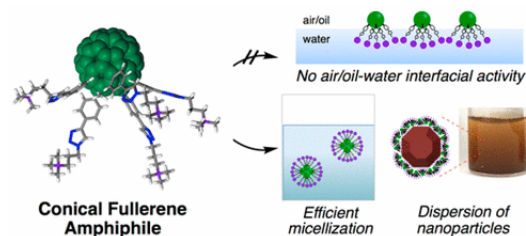


Fig. 3 Conical fullerene amphiphiles endowed with micellization Ability but lacking air- and oil-water interfacial activity

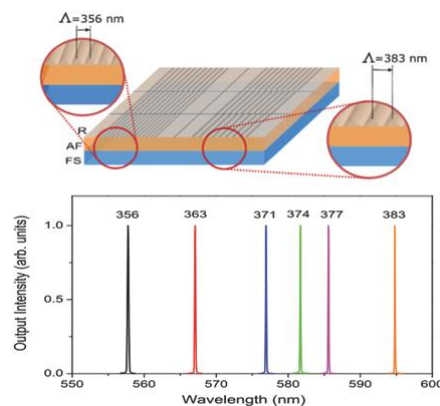


Fig. 4 Organic thin film laser using pi-conjugated COPVs developed in our lab

1. (1)-5) *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700238 (2017).
1. (1)-7) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 9598-9604 (2017).
1. (1)-8) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7677-7680 (2017).

(3) Development of new synthetic methods for materials and pharmaceuticals

We are developing an organic synthesis process using iron, zinc, etc. as a basic research for the above-mentioned material chemistry research and formulation process development.

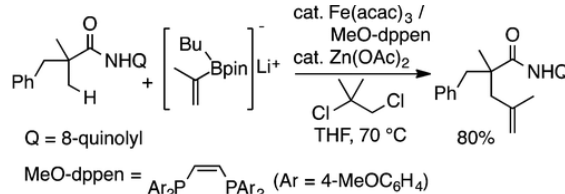


Fig. 5 Synthesis of disubstituted indole using zinc compound as key intermediate, and activation of sp³ C-H bond by iron catalyst.

1. (1)-9) *ACS Catal.*, **7**, 3199-3203 (2017).
1. (1)-12) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 23-26 (2017).
1. (1)-14) *ACS Catal.*, **7**, 89-92 (2017).

「革新分子技術」総括寄付講座

研究ハイライト

(1) 「分子を見る」斬新な電子顕微鏡科学の創出

分子ライフィノベーショ棟地階に設置された高分解能高速透過電子顕微鏡の能力を最大限に活用することで、本年度は、化学反応が量子力学的原理に従って進行していることを、世界で初めて実験的に確認した。確率論的に起こる一つ一つの分子の反応挙動を顕微鏡 (TEM) で見ることで、その総和が統計学的反応速度論に従うことを実証した。本成果は化学専攻山内薫教授との共同研究の成果として得られた。

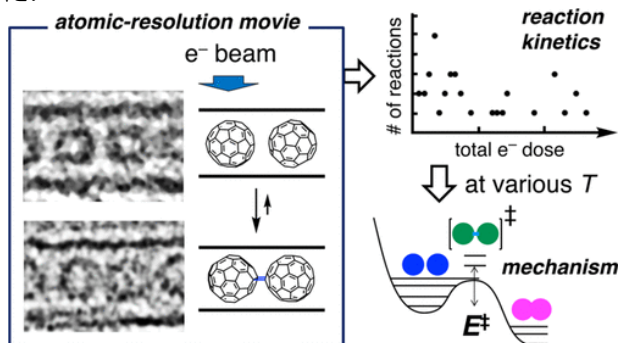


図1 原子分解能電子顕微鏡動画撮影による化学反応速度論研究

1. (1)-8) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 18281-18287 (2017).
2. 3) *Acc. Chem. Res.*, **50**, 1281-1292 (2017).
3. 1)-9) 各方面への報道記事掲載

(2) 有機固体化学, 有機界面化学, 有機エレクトロニクスと材料科学への応用

従来の分子レベルでの有機化学を越えて、機能性有機固体および界面機能分子で新しい研究分野を切り開く研究を、高性能走査電子顕微鏡を駆使して行っている。その一環として有機エレクトロニクスの基礎研究に注力し、有機-無機ハイブリッド正孔輸送材料や有機固体レーザー材料開発の基礎研究を進めている。

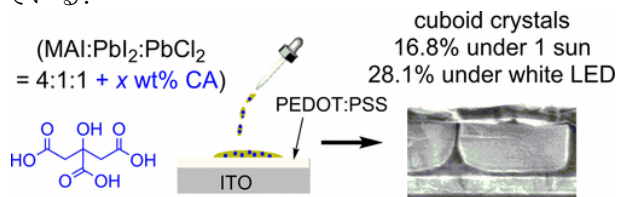


図2 クエン酸を用いた結晶成長制御によるペロブスカイト太陽電池の高効率化

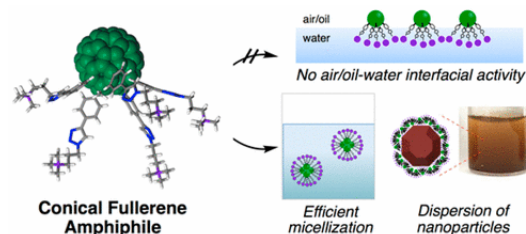


図3 界面活性をもたない低分子ミセル化剤の開発と高効率固体分散剤としての応用

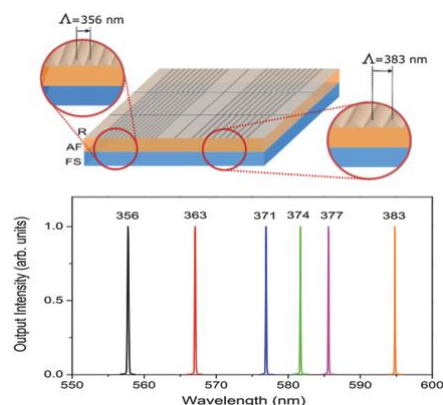


図4 独自開発したπ共役化合物群 COPV を用いた有機薄膜レーザー

1. (1)-5) *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700238 (2017).
1. (1)-7) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 9598-9604 (2017).
1. (1)-8) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7677-7680 (2017).

(3) 材料, 製剤のための新規合成手法開発

上記材料化学研究や製剤プロセス開発の基礎研究として、鉄や亜鉛などを用いた有機合成プロセスの開発を行っている。

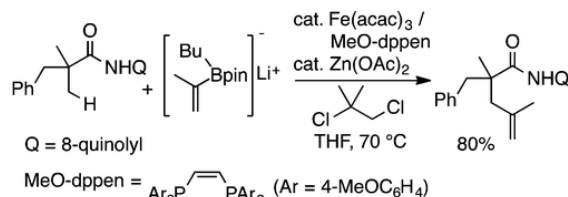


図5 亜鉛化合物を鍵中間体とした二置換インドール合成, および鉄触媒による sp³ C-H 結合の活性化

1. (1)-9) *ACS Catal.*, **7**, 3199-3203 (2017).
1. (1)-12) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 23-26 (2017).
1. (1)-14) *ACS Catal.*, **7**, 89-92 (2017).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Direct Microscopic Analysis of Individual C₆₀ Dimerization Events: Kinetics and Mechanisms, S. Okada, S. Kowashi, L. Schweighauser, K. Yamanouchi, K. Harano, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 18281-18287 (2017).
- 2) Effects of Water on the Forward and Backward Conversions of Lead(II) Iodide to Methylammonium Lead Perovskite, K. Shoyama, W. Sato, Y. Guo, E. Nakamura, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 23815-23821 (2017).
- 3) Carbon-Bridged Phenylene-Vinylenes: On the Common Diradicaloid Origin of Their Photonic and Chemical Properties, R. C. González-Cano, S. Di Motta, X. Zhu, J. T. L. Navarrete, H. Tsuji, E. Nakamura, F. Negri, J. Casado, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 23141-23148 (2017).
- 4) Manganese-Catalyzed Directed Methylation of C(sp²)-H Bonds at 25 °C with High Catalytic Turnover, T. Sato, T. Yoshida, H. H. Al Mamari, L. Ilies, E. Nakamura, *Org. Lett.*, **19**, 5458-5461 (2017).
- 5) An Efficient and Color-Tunable Solution-Processed Organic Thin-Film Laser with a Polymeric Top-Layer Resonator, J. A. Quintana, J. M. Villalvilla, M. Morales-Vidal, P. G. Boj, X. Zhu, N. Ruangsapapichat, H. Tsuji, E. Nakamura, M. A. Díaz-García, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700238 (2017).
- 6) Experimental Study on Interconversion between Cubic MOF-5 and Square MOF-2 Arrays, L. Schweighauser, K. Harano, E. Nakamura, *Inorg. Chem. Commun.*, **84**, 1-4 (2017).
- 7) Citric Acid Modulated Growth of Oriented Lead Perovskite Crystals for Efficient Solar Cells, Y. Guo, W. Sato, K. Shoyama, H. Halim, Y. Itabashi, R. Shang, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 9598-9604 (2017).
- 8) Conical Ionic Amphiphiles Endowed with Micellization Ability but Lacking Air- and Oil-Water Interfacial Activity, H. Nitta, K. Harano, M. Isomura, E. H. G. Backus, M. Bonn, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7677-7680 (2017).
- 9) Iron-catalyzed Borylation of Aryl Chlorides in the Presence of Potassium t-Butoxide, T. Yoshida, L. Ilies, E. Nakamura, *ACS Catal.*, **7**, 3199-3203 (2017).
- 10) Bis(aminoaryl) Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s Expand the Limits of Electronic Couplings, P. M. Burrezo, N.-T. Lin, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, E. M. Calzado, P. G. Boj, M. A. D. Garcia, C. Franco, C. Rovira, J. Veciana, M. Moos, C. Lambert, J. T. L. Navarrete, H. Tsuji, E. Nakamura, J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2989-2902 (2017).
- 11) Heterogeneous Catalase-like Activity of Gold(I)-Cobalt(III) Metallosupramolecular Ionic Crystals, M. Yamada, N. Yoshinari, N. Kuwamura, T. Saito, S. Okada, S. P. Maddala, K. Harano, E. Nakamura, K. Yamagami, K. Yamanaka, A. Sekiyama, T. Suenobu, Y. Yamada, T. Konno, *Chem. Sci.*, **8**, 2671-2676 (2017).
- 12) Indole Synthesis via Cyclative Formation of 2,3-Dizincioindoles and Regioselective Electrophilic Trapping, L. Ilies, M. Isomura, S. Yamauchi, T. Nakamura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 23-26 (2017).
- 13) Fullerene Cations-mediated Demethylation/Cyclization to 5- and 7-Membered Cyclo[60]fullerene Derivatives, Y. Matsuo, K. Ogumi, Y. Zhang, H. Okada, T. Nakagawa, H. Ueno, A. Gocho, E. Nakamura, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 2774-2783 (2017).
- 14) Iron/Zinc-Cocatalyzed Directed Arylation and Alkenylation of C(sp³)-H Bonds with Organoborates, L. Ilies, Y. Itabashi, R. Shang, E. Nakamura, *ACS Catal.*, **7**, 89-92 (2017).

2. 総説・解説

- 1) Obituary for Gilbert Stork, E. Nakamura, J. D. Winkler, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2 (2017).
- 2) Transmission Electron Microscopy for Chemists (editorial), E. Nakamura, N. A. J. M. Sommerdijk, H. Zheng *Acc. Chem. Res.*, **50**, 1795-1796 (2017).
- 3) Atomic-Resolution Transmission Electron Microscopic Movies for Study of Organic Molecules, Assemblies, and Reactions: The First 10 Years of Development, E. Nakamura, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 1281-1292 (2017).
- 4) Iron-Catalyzed C-H Bond Activation, R. Shang, L. Ilies, E. Nakamura, *Chem. Rev.*, **117**, 9086-9139 (2017).
- 5) Design and Functions of Semiconducting Fused Polycyclic Furans for Optoelectronic Applications, H. Tsuji, E. Nakamura, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 396-406 (2017).

3. その他

- 1) *Acc. Chem. Res.* 誌「化学のための透過電顕特集号」表紙掲載
- 2) 東大、量子力学が予言した化学反応理論を実験で証明：日本経済新聞電子版ニュース(2017年11月27日)
- 3) 東大、量子力学が予言した化学反応理論を実験で証明：日経速報ニュースアーカイブ(2017年11月27日)
- 4) 東大、量子力学が予言した化学反応理論を実験で証明：日経プレスリリース(2017年11月27日)
- 5) 量子力学が予言した化学反応理論を初めて実験で証明：日本電子株式会社ホームページに掲載(2017年11月30日)
- 6) 分子一つ一つを直接観察、化学反応の量子力学的な理論予測を初めて実証 東京大学：大学ジャーナル ONLINE(2017年12月3日)
- 7) 東大、量子力学予言の化学反応理論を実験で証明、分子の挙動追跡：化学工業日報 (2017年12月5日)
- 8) 量子論的に起こる化学反応 理論予測を実証：科学新聞 (2017年12月8日)
- 9) 量子力学が予言した化学反応理論を実験で証明する：Chem-Station スポットライトリサーチ (2017年12月25日)