

Annual Research Highlights

(1) Fast Video Imaging of Mechanical Motions of a Single Molecular Shuttle with High Precision

Mechanical motions at a single molecule level strongly coupled with fluctuations of its environment and are rarely addressed. We reported sub-millisecond sub-Å precision in situ video imaging of a single fullerene molecule shuttling, rotating, and interacting with a vibrating carbon nanotube at 0.625 milliseconds/frame or 1600 fps, using an electron microscope, a fast camera, and a denoising algorithm (Fig. 1). We have achieved in situ observation of the mechanical motions of a molecule coupled with vibration of a carbon nanotube as precise as 0.9 millisecond in time and 0.01 nm in space.

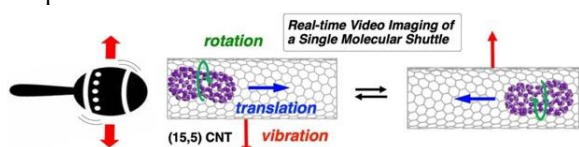


Fig. 1 Real-time video imaging of mechanical motions of a single molecular shuttle

- (1)-2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 1079–1085 (2020).
- (1)-9) *Microsc. Microanal.*, **26**, 667–675 (2020).

(2) Organic synthesis that does not rely on scarce resources (element strategy)

In our group, the application of base metal catalysts to organic synthesis was initiated in the 1990s. Taking advantage of our expertise, we discovered a novel type of chromium catalyzed C–H functionalization with various electrophiles in the absence of additional ligand (Fig. 2). The reaction exhibited high catalyst turn over and covers broad scopes of both amides and electrophiles

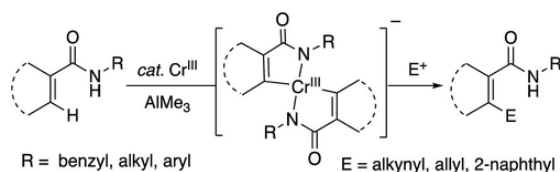


Fig. 2 Chromium(III)-catalyzed C–H activation

- (1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 4883–4891 (2020).

(3) Development of organic electronic materials and phosphate electrolyte for lithium ion battery

Spiro-conjugated systems are attracting considerable interest for their material properties originated from small reorganization energy upon electronic excitation or ionization. We developed modular and convergent synthesis of axially chiral spiro-conjugated carbon-bridged *p*-phenylenevinylens (spiro-CPVs) and their heteroatom doped congeners in a racemic and optically active form (Fig. 3). The racemic spiro-O compound solidifies as a racemic solid solution and was examined by the microcrystal electron crystallography to afford its 3D molecular structure and the crystal packing.

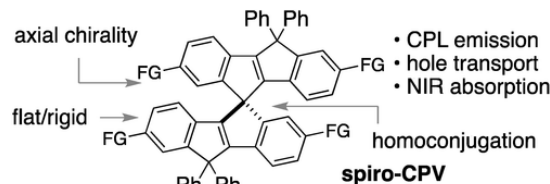


Fig. 3 Axially chiral spiro-conjugated carbon-bridged *p*-phenylenevinylene

- (1)-5) *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 2059–2067 (2020).
- (1)-8) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 776–782 (2020).

Long-wavelength absorbing materials with high fluorescence quantum yield (FLQY) and high photostability are of considerable challenge to obtain within short synthetic steps. We developed B/N-doped *p*-arylenevinylene chromophores incorporating a cyclopenta[*c*][1,2]azaborole framework (Fig. 4). The B[−]–N⁺ dative bond is much easier to form than a C–C bond, which simplifies the synthetic design and also causes a significant redshift of the absorption and emission compared with their all-carbon congeners while retaining high photostability and FLQY. The molecules serve as excellent lipophilic fluorescent dyes for live-cell imaging, showing a higher photostability than that of commercially available BODIPY-based dyes.

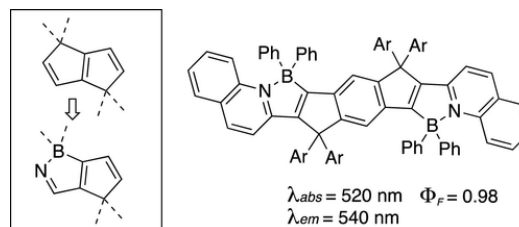


Fig. 4 B/N-Doped *p*-arylenevinylene chromophores as long wavelength absorber

- (1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 18990–18996 (2020).

The traditional electrolyte for lithium-ion batteries applies cyclic carbonate-based solvents which are of safety concern and are incapable for high voltage batteries, we design and synthesize a fluorinated cyclic phosphate solvent for use in lithium-ion batteries (Fig. 5). This work opens up new frontiers in electrolyte developments towards safe lithium-ion batteries with higher energy densities. This work is done as a joint research in collaboration with Prof. Atsuo Yamada in the school of engineering.

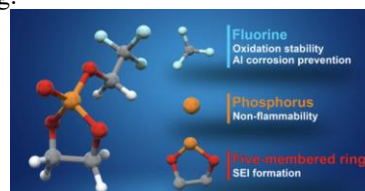


Fig. 5 A cyclic phosphate-based battery electrolyte for high-voltage and safe operation

- (1)-3) *Nat. Energy*, **5**, 291–298 (2020).

「革新分子技術」総括寄付講座

研究ハイライト

(1) 単一分子シャトルの機械的運動の高速ビデオイメージング

単一分子レベルでの機械的運動は、その環境の揺動と強く結びついているため、これまで研究することが困難であった。我々は、電子顕微鏡、0.625 ミリ秒/フレーム (1600 fps) の高速撮像カメラ、およびノイズ除去アルゴリズムを用いて、単一のフラーレン分子が振動するカーボンナノチューブの中で回転しながらシャトル運動する様子を、サブミリ秒、サブÅ精度のビデオとして記録することに成功した (図1)。カーボンナノチューブの振動と連動しておこる分子のメカニカル運動の記録において0.9ミリ秒、0.01 nmの精度を達成した。

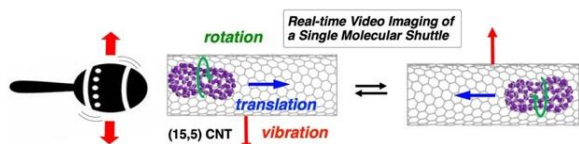


図1 単一分子シャトルの機械的運動の高速ビデオイメージング

- (1)-2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 1079–1085 (2020).
- (1)-9) *Microsc. Microanal.*, **26**, 667–675 (2020).

(2) 希少資源に頼らない有機合成 (元素戦略)

現在の資源枯渇と環境問題の観点から、環境調和および原子効率の高い合成法の開拓が求められている。これまでの研究経験を活用して、配位子を加えない条件でのクロム触媒によるC-H官能基化反応を開発した (図2)。この反応は高い触媒回転数および広い基質適応範囲を示した。

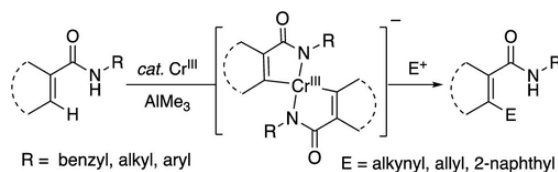


図2 クロム(III)触媒によるC-H活性化

- (1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 4883–4891 (2020).

(3) 有機電子材料とリチウムイオン電池用リン酸電解質の開発

スピロ共役系は、電子励起またはイオン化の際の小さな再編成エネルギーに起因する光学特性を有している。軸不斉スピロ共役炭素架橋 *p*-フェニレンビニレン (spiro-CPV) とそれらのヘテロ原子ドープ体のラセミおよび光学活性型のモジュラおよび収束合成を開発した (図3)。Spiro-O はラセミ固体として結晶化し、微結晶電子線結晶構造解析によって3次元分子構造と結晶パッキングの状態を決定した。

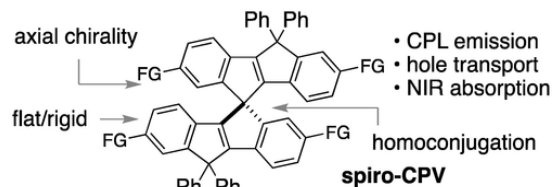


図3 軸不斉スピロ化合物 (spiro-CPV)

- (1)-5) *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 2059–2067 (2020).
- (1)-8) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 776–782 (2020).

高い蛍光量子収率 (FLQY) と高い光安定性を備えた長波長吸収材料の短工程合成は困難である。B-N⁺配位結合がC-C結合よりも形成がはるかに容易である点に着想を得て、シクロペンタ[c][1,2]アザボロール骨格を組み込んだB/Nドープ *p*-アリーレンビニレン化合物を開発した (図4)。B/N構造の組み合わせにより合成設計の簡素化、高い光安定性とFLQYを維持しながら、吸収と発光の大幅な赤外シフトに繋がった。合成した分子は、生細胞イメージング用の優れた蛍光色素として機能し、市販のBODIPY色素よりも高い光安定性を示した。

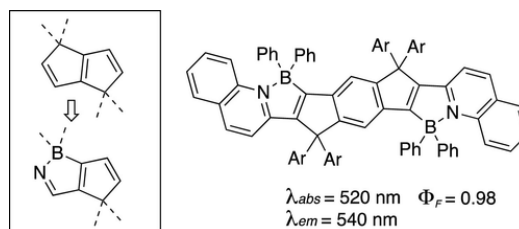


図4 B/N置換 *p*-アリーレンビニレン発色団：合成と微結晶電子結晶学的研究

- (1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 18990–18996 (2020).

従来のリチウムイオン電池の電解質には、安全性が懸念される環状カーボネート溶媒が使用されており、高電圧の電池には使用できない。我々は、リチウムイオン電池で使用するためのフッ素系環状リン酸溶媒を設計・合成した。本研究は、より高いエネルギー密度を持つ安全なリチウムイオン電池の実現に向けて、電解質開発の新たな可能性を拓くものである (図5)。この研究は、東京大学工学部の山田淳夫教授との共同研究として行った。

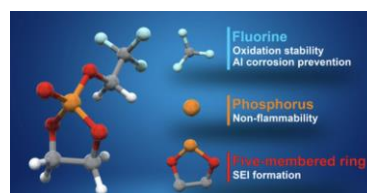


図5 環状リン酸塩ベースの電池電解質

- (1)-3) *Nat. Energy*, **5**, 291–298 (2020).

1. 原著論文

- 1) B/N-Doped *p*-Arylenevinylene Chromophores: Synthesis, Properties, and Microcrystal Electron Crystallographic Study, H. Lu, T. Nakamuro, K. Yamashita, H. Yanagisawa, O. Nureki, M. Kikkawa, H. Gao, J. Tian, R. Shang, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 18990–18996 (2020). (Highlighted in JACS Spotlights, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 18733–18734 (2020)). (Highlighted in JACS Spotlights, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 18733–18734 (2020))
- 2) Real-time Video Imaging of Mechanical Motions of a Single Molecular Shuttle with Sub-millisecond Sub-angstrom Precision, T. Shimizu, D. Lungerich, J. Stuckner, M. Murayama, K. Harano, E. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 1079–1085 (2020). (BCSJ Award Article)
- 3) A Cyclic Phosphate-based Battery Electrolyte for High-voltage and Safe Operation, Q. Zheng, Y. Yamada, R. Shang, S. Ko, Y.-Y. Lee, K. Kim, E. Nakamura, A. Yamada, *Nat. Energy*, **5**, 291–298 (2020).
- 4) Chromium(III)-catalyzed C(sp²)-H Alkynylation, Allylation, and Naphthalenation of Secondary Amides with Trimethylaluminum as Base, M. Chen, T. Doba, T. Sato, H. Razumkov, L. Iliès, R. Shang, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 4883–4891 (2020).
- 5) Axially Chiral Spiro-conjugated Carbon-bridged *p*-Phenylenevinylene Congeners: Synthetic Design and Materials Properties, H. Hamada, Y. Itabashi, R. Shang, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 2059–2067 (2020).
- 6) Cyclodextrins as Surfactants for Solubilization and Purification of Carbon Nanohorn Aggregates, H. Hanayama, J. Yamada, K. Harano, E. Nakamura, *Chem Asian J.*, **15**, 1549–1552 (2020).
- 7) Kinetically Protected Carbon-bridged Oligo(*p*-phenylenevinylene) Derivatives for Blue Color Amplified Spontaneous Emission, V. Bonal, M. Morales-Vidal, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, N. Lin, S. Watanabe, H. Tsuji, E. Nakamura, M. A. Díaz-García, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 751–758 (2020).
- 8) Spiro-conjugated Carbon/Heteroatom-bridged *p*-Phenylenevinylenes: Synthesis, Properties, and Microcrystal Electron Crystallographic Analysis of Racemic Solid Solutions, H. Hamada, T. Nakamuro, K. Yamashita, H. Yanagisawa, O. Nureki, M. Kikkawa, K. Harano, R. Shang, E. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 776–782 (2020). (BCSJ Award Article)
- 9) Ultra-fast Electron Microscopic Imaging of Single Molecules with Direct Electron Detection Camera and Noise Reduction, J. Stuckner, T. Shimizu, K. Harano, E. Nakamura, M. Murayama, *Microsc. Microanal.*, **26**, 667–675 (2020).
- 10) Aryl Radical Addition to Curvatures of Carbon Nanohorns for Single-Molecule-Level Molecular Imaging, K. Kamei, T. Shimizu, K. Harano, E. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 1603–1608 (2020).
- 11) Blue and deep-blue emitting organic lasers with top-layer distributed feedback resonators, V. Bonal, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, P. G. Boj, N. Lin, S. Watanabe, K. Kazlauskas, O. Adomeniene, S. Jursenas, H. Tsuji, E. Nakamura, M. A. Díaz-García, *Adv. Opt. Mater.*, **8**, 2001153 (2020).
- 12) *SHROOM3*, The Gene Associated with Chronic Kidney Diseases, Affects The Podocyte Structure, R. Matsuura, A. Hiraiishi, L. Holzman, H. Hanayama, K. Harano, E. Nakamura, Y. Hamasaki, K. Doi, M. Nangaku, E. Noiri, *Sci. Rep.*, **10**, 21103 (2020).

2. 総説・解説

- 1) The Tateshina Conference: The First 10 Years, E. Nakamura, *Chem Asian J.*, **15**, 3577–3579 (2020).
- 2) 世界最高速の動画撮影でひもとく分子の世界-カメラは見た！分子が動く決定的瞬間-, 清水俊樹, 原野幸治, 中村栄一, *化学*, **75(11)**, 12–16 (2020).
- 3) 剛直平面構造をもつ炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)の合成, 物性, 応用, 辻勇人, 中村栄一, 有機合成化学協会誌, **78**, 782–791 (2020).
- 4) 単分子原子分解能実時間電子顕微鏡法による化学反応研究, 原野幸治, 中村栄一, *化学と工業*, **73**, 16–18 (2020)

3. その他

- 1) プレスリリース「多機能電解液の合理的分子設計ー安全、高エネルギー密度、長寿命の新型リチウムイオン電池へー」 (2020年3月)
- 2) プレスリリース「動く分子の世界最高速での動画撮影」 (2020年6月)