

MOLECULAR TECHNOLOGY INNOVATION

Annual Research Highlights

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

In our laboratory, the application of base metal catalysts, mainly iron, to organic synthesis was started in the 1990s. Taking advantage of our expertises, the results of a joint study with Towa Pharmaceutical on asymmetric synthesis of esomeprazole using iron catalyst were published in *ACS Catal* this year, and a US patent was granted.

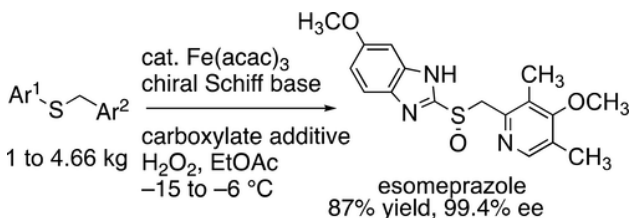


Fig. 1 Asymmetric synthesis of esomeprazole

In addition, a method was developed to convert stable carbon-hydrogen bonds into carbon-carbon bonds in a single step using an iron catalyst under mild conditions. This reaction enables efficient synthesis of organic electronics materials with 100% selectivity in cross-coupling of two different aromatic compounds. This work was published by *Nature Catalysis* (*Nat. Catal.* **2019**, *2*, 400).

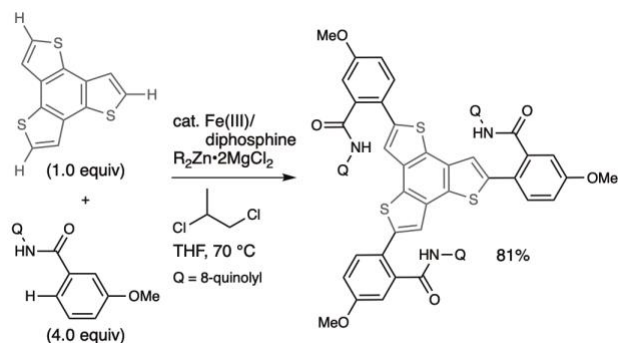


Fig. 2 Efficient C–H cross-coupling using iron catalyst

- (1)-1) *ACS Catal.*, **8**, 11478–11482 (2018).
- (1)-3) *ACS Catal.*, **8**, 9738–9743 (2018).
- (1)-9) *Asian J. Org. Chem.*, **7**, 1327–1329 (2018).
- (1)-16) *ACS Catal.*, **8**, 8–11 (2018).

(2) Organic electronics and its application to materials science

The conceived a new concept of making hybrid type organic semiconductive materials that suitable for

perovskite solar cell application. We have developed a neutral ionic material called "BDPSO" as a new hole transport layer material that replaces the conventional material, acidic "PEDOT: PSS". Perovskite solar cell device made of "BDPSO" shows no deterioration in performance after storage for 1,000 hours in the dark, and can maintain 90% of its initial performance for more than 1300 hours even under continuous light irradiation at 35 °C. Utilization of BDPSO significantly improved the operational and storage stability of perovskite solar cell. We conducted measurement for application in collaboration with Mitsubishi Chemical Corporation.

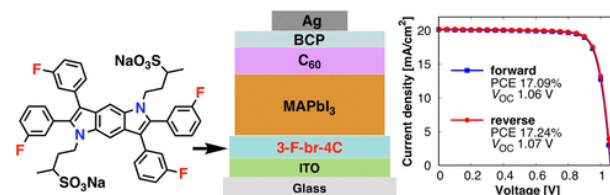
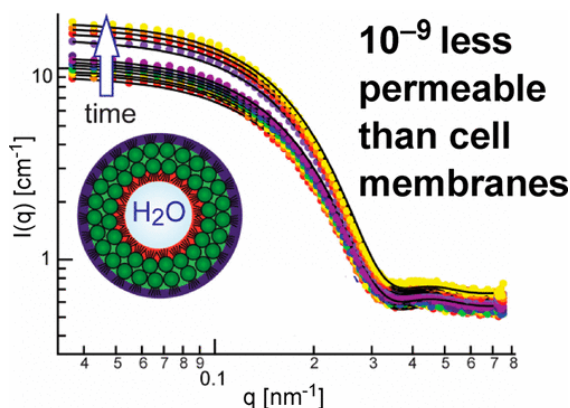


Fig. 3. New material for solar cells: “organic-inorganic hybrid hole transport material”

- (1)-11) *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 5018–5022 (2018).

(3) Analysis of self-assembled vesicles containing water molecules

The vesicle structure and the material permeability of the bilayer membrane were examined by neutron scattering and high-resolution electron microscopy on a 28 nm diameter bilayer vesicle formed by self-assembly of a conical amphiphilic fullerene molecule developed by our group. It has been shown that water is up to 1 billion times less permeable than lipid membranes, and vesicle has a unique property of retaining water even in vacuum.



- (1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 11261–11266 (2018).

「革新分子技術」総括寄付講座

研究ハイライト

(1) 希少資源に頼らない有機合成 (元素戦略)

本講座では鉄を中心として卑金属触媒の有機合成的応用を世界に先駆けて 1990 年代に開始した。この経験を活かして、本年度、エソメプラゾールの不斉合成に関する東和薬品との共同研究成果が *ACS Catalysis* 誌に掲載され、米国特許が成立した。

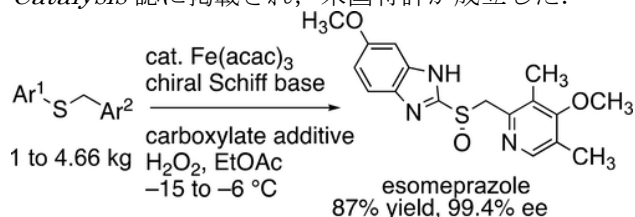


図1 エソメプラゾールの不斉合成

また、ベンゼンなど炭化水素の構成要素である安定な炭素-水素結合を温和な条件下、鉄触媒によって一段階で炭素-炭素結合に変換する手法を開発した。本反応によれば、二種類の異なる芳香族化合物のクロスカップリングにおいて、100%の選択率で有機エレクトロニクス材料の効率的な合成が可能となる。本成果は *Nature Catalysis* 誌に受理された。

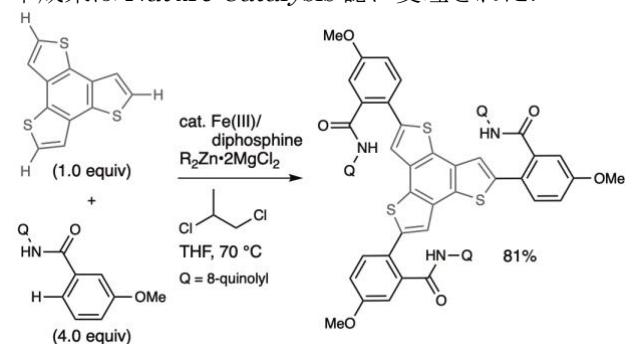


図2 鉄触媒による効率的なクロスカップリング反応

- (1)-1) *ACS Catal.*, **8**, 11478–11482 (2018).
- (1)-3) *ACS Catal.*, **8**, 9738–9743 (2018).
- (1)-9) *Asian J. Org. Chem.*, **7**, 1327–1329 (2018).
- (1)-16) *ACS Catal.*, **8**, 8–11 (2018).

(2) 有機有機エレクトロニクスと材料科学への応用

新たに合成した「BDPSO」をペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層として用いた。開発の結果、太陽電池の製造工程における正孔輸送材料の機能安定性を大幅に向上させることに成功し、完成した太陽電池の寿命も大きく向上された。また、三菱ケミカル株式会社横浜研究所との共同で、実用化に向けた測定試験を行った。

塗布プロセスで製造可能なペロブスカイト太陽電池は、20%以上の変換効率が報告されて以来、次世代

太陽電池として大きな注目が集まり、現在世界中で熾烈な研究開発競争が行われている。その結果、変換効率は着実に向上してきましたが、機能を長期間保つための安定性には大きな課題が残されていた。安定性の低さの原因究明と、長期安定性を向上させた新規材料の開発は、実用化における大きな課題となっていた。従来の酸性の「PEDOT:PSS」に替わる新たな正孔輸送層素材として中性の「BDPSO」という物質を開発した。「BDPSO」は、暗所保存では1000時間を経ても性能の劣化が見られず、35°C連続光照射下においても、1300時間以上にわたり初期性能の90%を維持できるなど、安定性が大幅に改善された。今後、ペロブスカイト太陽電池の実用化への開発が加速すると期待されます。

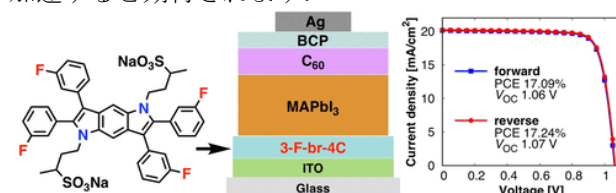


図3 太陽電池の新素材「有機・無機ハイブリッド正孔輸送材料」

- (1)-11) *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 5018–5022 (2018).

(3) 水分子内包自己集合ベシクルの解析

独自開発したコニカル両親媒性フラーレン分子の自己集合により形成する直径 28 nm の二重膜ベシクルについて、中性子散乱法および高分解能電子顕微鏡観察によりベシクル構造および二重膜の物質透過能を精査した結果、脂質膜に比べ最大 10 億倍水を通しにくく、真空中でも水を保持する特異的な性質を有することを明らかにした。

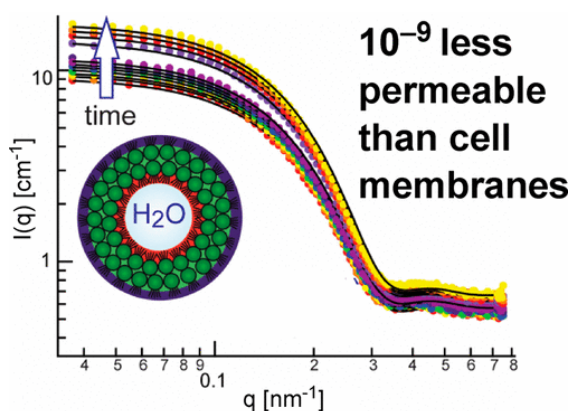


図4 ベシクルの水浸透性時間変化解析 (SANS)
 1.(1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 11261–11266 (2018).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Iron-Catalyzed Directed Alkylation of Carboxamides with Olefins via a Carbometalation Pathway, L. Ilies, Y. Zhou, H. Yang, T. Matsubara, R. Shang, E. Nakamura, *ACS Catal.*, **8**, 11478–11482 (2018).
- 2) 2,7-Dioctylbenzofuro[3,2-b]benzofuran: An Organic Semiconductor with Two-dimensional Transport Channels, D. Chen, J. Li, W. Ma, B. Li, Y. Zhen, X. Zhu, W. Hu, H. Tsuji, E. Nakamura, *Asian J. Org. Chem.*, **7**, 2228–2232 (2018).
- 3) Synthesis of Esomeprazole and Related Proton Pump Inhibitors through Iron-Catalyzed Enantioselective Sulfoxidation, S. Nishiguchi, T. Izumi, T. Kouno, J. Sukegawa, L. Ilies, E. Nakamura, *ACS Catal.*, **8**, 9738–9743 (2018).
- 4) Neutron Scattering Reveals Water Confined in a Watertight Bilayer Vesicle, W. Abuillan, A. S. Becker, B. Demé, T. Homma, H. Isobe, K. Harano, E. Nakamura, M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 11261–11266 (2018).
- 5) π -Electronic Cocrystal Microcavities with Selective Vibronic-Mode Light Amplification: Toward FRET Lasing, D. Okada, S. Azzini, H. Nishioka, A. Ichimura, H. Tsuji, E. Nakamura, F. Sasaki, C. Genet, T. W. Ebbesen, Y. Yamamoto, *Nano Lett.*, **18**, 4396–4402 (2018).
- 6) Coherent Resonant Electron Tunneling at 9 and 300 K through a 4.5 nm Long, Rigid, Planar Organic Molecular Wire, C. Ouyang, K. Hashimoto, H. Tsuji, E. Nakamura, Y. Majima, *ACS Omega*, **3**, 5125–5130 (2018).
- 7) Hierarchical Assembly of siRNA with Tetraamino Fullerene in Physiological Conditions for Efficient Internalization into Cells and Knockdown, K. Minami, K. Okamoto, K. Harano, E. Noiri, E. Nakamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 19347–19354 (2018).
- 8) Silylation of Aryl Halides with Monoorganosilanes Activated by Lithium Alkoxide, T. Yoshida, L. Ilies, E. Nakamura, *Org. Lett.*, **20**, 2844–2847 (2018).
- 9) Iron-Catalyzed Synthesis of Indenones through Cyclization of Carboxamides with Alkynes, L. Ilies, Y. Arslanoglu, T. Matsubara, E. Nakamura, *Asian J. Org. Chem.*, **7**, 1327–1329 (2018).
- 10) Carbon-Bridged *p*-Phenylenevinylene Polymer for High-Performance Solution-Processed Distributed Feedback Lasers, M. Morales-Vidal, J. A. Quintana, J. M. Villavilla, P. G. Boj, H. Nishioka, H. Tsuji, E. Nakamura, G. L. Whitworth, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, M. A. Díaz-García, *Adv. Opt. Mater.*, **6**, 1800069 (2018).
- 11) Disodium Benzodipyrrole Sulfonate as Neutral Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells, R. Shang, Z. Zhou, H. Nishioka, H. Halim, S. Furukawa, I. Takei, N. Ninomiya, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 5018–5022 (2018).
- 12) Homo- and Copolymers Based on Carbon-Bridged Oligo(*p*-phenylenevinylene)s for Efficient Fluorescence over the Entire Visible Region, H. Nishioka, H. Tsuji, E. Nakamura, *Macromolecules*, **51**, 2961–2968 (2018).
- 13) Flexibility of Components Alters the Self-assembly Pathway of Pd₂L₄ Coordination Cages, S. Kai, S. P. Maddala, T. Kojima, S. Akagi, K. Harano, E. Nakamura, S. Hiraoka, *Dalton Trans.*, **47**, 3258–3263 (2018). (Selected as Front cover)
- 14) Acid-Responsive Conductive Nanofiber of Tetrabenzoporphyrin Made by Solution Processing, Y. Zhen, K. Inoue, Z. Wang, T. Kusamoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, W. Hu, Y. Guo, K. Harano, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 62–65 (2018). (Selected as Cover picture)
- 15) Aggregation-responsive ON–OFF–ON fluorescence-switching behaviour of twisted tetrakis(benzo[b]furyl)ethene made by hafnium-mediated McMurry coupling, H. Hamada, H. Tsuji, E. Nakamura, *Mater. Chem. Front.*, **2**, 296–299 (2018).
- 16) Iron-Catalyzed Remote Arylation of Aliphatic C–H Bond via 1,5-Hydrogen Shift, B. Zhou, H. Sato, L. Ilies, E. Nakamura, *ACS Catal.*, **8**, 8–11 (2018).

2. 総説・解説

- 1) Chemical Kinetics Study through Observation of Individual Reaction Events with Atomic-Resolution Electron Microscopy, E. Nakamura, K. Harano, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, **94**, 428–440 (2018). (Selected as Cover)
- 2) Chemistry: A Bridge between Molecular World and Real World, E. Nakamura, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, **76**, 1232–1246 (2018).
- 3) 化学反応を顕微鏡で追跡する時代が到来, 岡田 賢, 山内 薫, 原野 幸治, 中村 栄一, 現代化学, **566**, 27–31 (2018).
- 4) 原子分解能顕微鏡で化学反応機構を調べる！-一体いくつの分子を調べればよいのだろうか-, 岡田 賢, 山内 薫, 原野 幸治, 中村 栄一, 化学, **73(4)**, 12–16 (2018).

3. その他

- 1) 化学 誌「原子分解能顕微鏡による化学反応機構研究」解説記事掲載
- 2) 現代化学 誌「化学反応を顕微鏡で追跡する研究」解説記事掲載
- 3) ペロブスカイト太陽電池の新素材「有機・無機ハイブリッド正孔輸送材料」を開発：東大, JST プレスリリース
- 4) 東大, 正孔輸送材料を開発 次世代太陽電池 安定性向上 :日刊工業新聞 (2018年4月26日) 他