

PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Imaging of single organic molecules in motion”

It has long been a dream of scientists to observe the motions of single small organic molecules since the concept of atoms and molecules was established in ancient times. We have demonstrated for the first time in the world that this is no longer a dream, by examining small organic molecules enclosed in carbon nanotubes (CNTs) using a high-resolution transmission electron microscope (TEM). Figure 1 shows images of saturated hydrocarbon molecules tagged with a ball-like boron marker (carborane) in motion. Mutual entangling of the two carbon chains is clearly seen. In addition to such rotational motions, we also observed that the hydrocarbon molecule underwent translational motions along the CNT. Our approach is expected to visualize a wide variety of molecules, molecular assemblies, their motions, and even their reactions, thus opening a new world of molecules not only in chemistry but also in other fields, including physics, biology, engineering, pharmaceuticals, and agriculture.

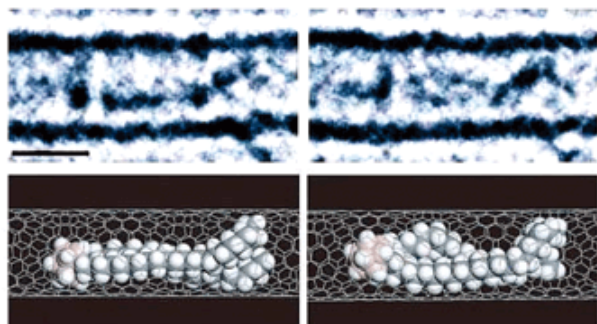


Fig. 1 A hydrocarbon molecule enclosed in a carbon nanotube. TEM images (above) and their molecular models (bottom).

1.(1)-14) *Science*, **316**, 853 (2007)

(2) “Extreme low water permeability of fullerene bilayer membrane”

Bilayer membranes are important as fundamental structures in cells and possess substance-selective permeability. We have found that a bilayer membrane formed from a water-soluble fullerene is several orders of magnitude less permeable to water than a lipid membrane, and the permeability decreases at higher temperature. We ascribe this anomalous property to favorable interactions of water molecules to the surface of the fullerene molecules as they pass through the clefts of the rigid fullerene bilayer. These findings about the thinnest bilayer membrane provide possibilities of developing new materials, including separation membranes.

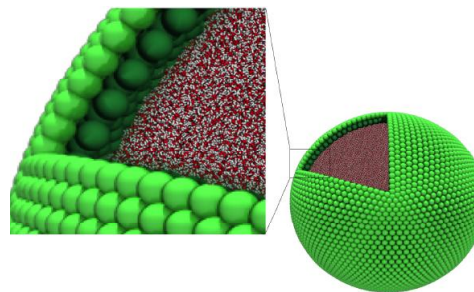


Fig. 2 A schematic image of a vesicle made of fullerene bilayer membranes. Amphiphilic fullerenes are shown in green, and hydrogen and oxygen atoms of water molecules are shown in white and red, respectively.

1.(1)-7) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, 14895 (2007)

(3) “Modular synthesis of functional π -conjugation molecules and their applications”

A new reaction enables us to create a new class of substances with new functions. We have recently developed a novel and versatile synthetic protocol of benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran derivatives based on the concept of modular synthesis. Thus, as shown in Fig. 3, dialkynylhydroquinone was converted via zinc-mediated intramolecular cyclization into 3,7-dizintobenzodifuran synthetic module, which was further transformed into a variety of derivatives. We also found that thus prepared benzodifurans serve as a new class of hole-transport material in organic light-emitting diodes.

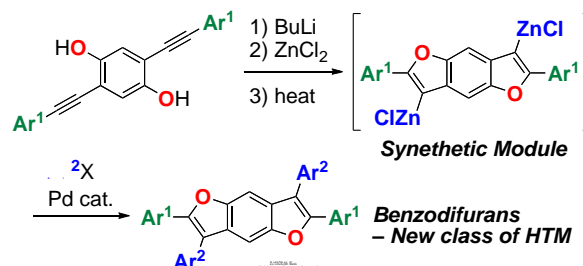


Fig. 3 Modular synthesis of benzodifuran derivatives based on zinc-mediated intramolecular cyclization (top), and its application to OLED device (bottom).

1.(1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11902 (2007)

研究ハイライト

(1) 有機分子の動きを直接観察

あたかも分子模型を見るがごとくに有機分子一つ一つの形とその変化を目で見ることは、原子・分子の概念が歴史に登場して以来の長年の夢だった。我々は、カーボンナノチューブに小さな有機分子を閉じこめて高分解能電子顕微鏡によって観察することにより、この夢が達成可能であることを世界で初めて証明した。図1は球状のホウ素クラスター（カルボラン）のマーカをつけた飽和炭化水素分子の動きを記録した映像の一枚である。2本の炭素の鎖が互いにかみ合っている様子が手に取るようにわかる。このような炭化水素鎖の回転運動に加えて、この分子がカーボンナノチューブ内を前後に並進運動する様子など、これまで誰も見ることの出来なかった分子の動きが約一分にわたる動画として記録された。今後、様々な分子や分子集合体、それらの動き、さらに反応までもが目で見えるようになり、化学に留まらず、物理、生物、工学、薬学、農学など様々な分野で、分子の新しい世界が拓けることが期待される。

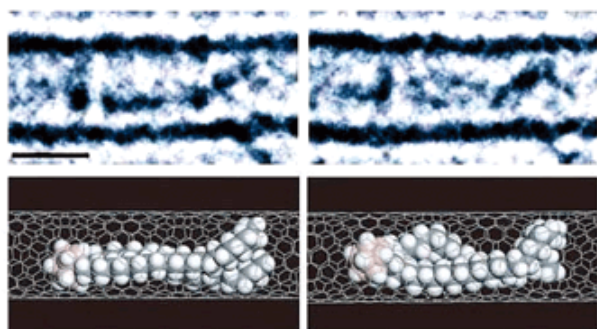


図1 カーボンナノチューブ内に閉じこめられた炭化水素分子。電子顕微鏡観察像（上）とその分子モデル（下）

1.(1)-14) *Science*, **316**, 853 (2007)

(2) 水を通さないフラーレン二重膜

細胞膜の基本構造である分子二重膜は、生命活動において物質のふるい分けを司る重要構造である。我々は、分子二重膜を水溶性のフラーレンから形成すると、温度を上げるほど水分子の透過性が減少し、最大で通常の細胞膜の一万倍も水を通しにくい膜ができることを明らかにした。この異常な性質は、フラーレン二重膜の隙間を通過する水分子がフラーレン表面と強く相互作用し、熱を加えたときに膜を硬くするためと考えられる。世界最薄の分子二重膜から見つかったこの特性は、物質分離膜をはじめとする新しい材料開発につながると期待される。

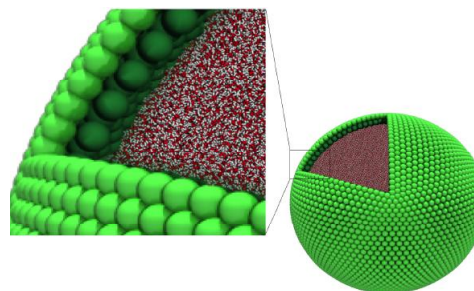


図2 フラーレン二重膜から形成される小胞（ベシクル）の模式図。緑の球が両親媒性フラーレン、赤と白はそれぞれ水分子の酸素原子と水素原子を表す。

1.(1)-7) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, 14895 (2007)

(3) モジュラー合成による機能性π共役系分子の開発と応用

新しい反応は、新しい機能を持つ物質群の創製を可能とする。我々は最近、亜鉛を鍵とする反応により、「モジュラー合成」の概念に基づくベンゾジフラン類の新しい合成法を確立するとともに、その新しい機能を見出した。すなわち、図3に示すように、ジアルキニルヒドロキノンの化学変換により得られる反応活性な3,7-ジジジシオベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジフラン中間体を合成モジュールとして、一連の化合物へと誘導する方法を確立した。また、我々はベンゾジフラン誘導体が新しいタイプの正孔輸送材料として機能することを見出し、実際に有機ELへと応用したところ、素子効率の向上に寄与することも見いだした。

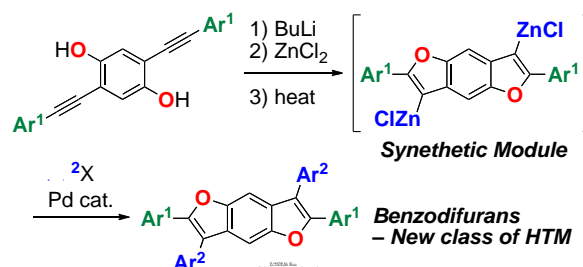


図3 モジュラー合成法に基づくベンゾジフラン誘導体の合成（上）とベンゾジフランを用いた有機EL素子（下）

1.(1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11902 (2007)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) T. Hatakeyama, S. Ito, H. Yamane, M. Nakamura, and E. Nakamura, "Regioselective α -Alkylation of Ketones with Alkyl Chlorides and Fluorides via Highly Nucleophilic Magnesium Enamides", *Tetrahedron*, **63**, 8440-8448 (2007).
- 2) M. Uchiyama, S. Nakamura, T. Furuyama, E. Nakamura, and K. Morokuma, "Reaction Pathway of Conjugate Addition of Lithium Organozincates to *s-trans*-Enones", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13360-13361 (2007).
- 3) H. Isobe, K. Cho, N. Solin, D. B. Wertz, P. H. Seeberger, and E. Nakamura, "Synthesis of Fullerene Glycoconjugates via a Copper-Catalyzed Huisgen Cycloaddition Reaction", *Org. Lett.*, **9**, 4611-4614 (2007).
- 4) H. Tsuji, C. Mitsui, L. Ilies, Y. Sato and E. Nakamura, "Synthesis and Properties of 2,3,6,7-Tetraarylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurans as Hole-Transporting Material", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11902-11903 (2007).
- 5) H. Tsuji, K. Yamagata, Y. Itoh, K. Endo, M. Nakamura and E. Nakamura, "Indium-Catalyzed Cycloisomerization of ω -Alkynyl- β -ketoesters into Six- to Fifteen-Membered Rings", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8060-8062 (2007).
- 6) N. Solin, M. Koshino, T. Tanaka, S. Takenaga, H. Kataura, H. Isobe and E. Nakamura, "Imaging of Aromatic Amide Molecules in Motion", *Chem. Lett.*, **36**, 1208-1209 (2007).
- 7) H. Isobe, T. Homma and E. Nakamura, "Energetics of Water Permeation through Fullerene Membrane", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, 14895-14898 (2007).
- 8) Y. Matsuo, T. Fujita and E. Nakamura, "Hoop-Shaped Condensed Aromatic Systems: Synthesis and Structure of Iron- and Ruthenium-Hepta(organo)[60]fullerene Complexes", *Chem. Asian. J.*, **2**, 948-955 (2007).
- 9) R. Yuge, M. Yudasaka, J. Miyawaki, Y. Kubo, H. Isobe, H. Yorimitsu, E. Nakamura and S. Iijima, "Plugging and Unplugging Holes of Single-Wall Carbon Nanohorns", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7348-7351 (2007).
- 10) K. Reichenbaecher, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, P. Balasubramanian, K. Mueller, Y. Matsuo, E. Nakamura, E. Weber, and J. Hulliger, New Fluorinated Channel-type Host Compounds New Fluorinated Channel-type Host Compounds, "New Fluorinated Channel-type Host Compounds", *Crystal Growth & Design*, **7**, 1399-1405 (2007).
- 11) A. Iwashita, Y. Matsuo and E. Nakamura, "AlCl₃-Mediated Mono-, Di- and Tri-Hydroarylation of [60]fullerene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3513-3516 (2007).
- 12) Y. Matsuo, T. Uematsu and E. Nakamura, "Synthesis and Catalytic Activity of η^1 -Allyl and η^3 -Allyl, Ethyl, and Hydrido Complexes of Ruthenium-Pentamethyl[60]fullerene", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2729-2733 (2007).
- 13) K. Endo, M. Nakamura, and E. Nakamura, "Indium-Catalyzed 2-Alkenylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Unactivated Alkynes", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5264-5271 (2007).
- 14) M. Koshino, T. Tanaka, N. Solin, K. Suenaga, H. Isobe, and E. Nakamura, "Imaging Single Molecules in Motion", *Science*, **316**, 853 (2007).
- 15) Y.-W. Zhong, Y. Matsuo, and E. Nakamura, "Lamellar Assembly of Conical Molecules Possessing a Fullerene Apex in Crystals and Liquid Crystals", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3052-3053 (2007).
- 16) Y. Matsuo, K. Tahara, K. Morita, and E. Nakamura, "Regioselective Eightfold and Tenfold Additions of Pyridine-modified Organocopper Reagent to [60]Fullerene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2844-2847 (2007).
- 17) Y.-W. Zhong, Y. Matsuo, and E. Nakamura, "Chiral Ruthenium Allenylidene Complexes that Bear a Fullerene Cyclopentadienyl Ligand: Synthesis, Characterization, and Remote Chirality Transfer", *Chem. Asian. J.*, **2**, 358-366 (2007).
- 18) L. Lemiègre, T. Tanaka, T. Nanao, H. Isobe, and E. Nakamura, "Synthesis of Oxy Aminated [60] and [70]Fullerenes with Cumene Hydroperoxide as Oxidant", *Chem. Lett.*, **36**, 20-21 (2007).
- 19) H. Yorimitsu, Y. Murakami, M. Takamatsu, S. Nishimura, and E. Nakamura, "Synthesis and Bio-imaging of

Positron-emitting ^{15}O -Labeled 2-Deoxy-D-glucose of Two-minute Half-life", *Chem. Asian. J.*, **2**, 57-65 (2007).

(2) その他

2. 総説・解説

1) 磯部寛之, 中村栄一: 「動く小さな分子の姿」, *化学*, **62** (8), 30-33 (2007)

3. 著書

1) 中村栄一: 「分子のふるまいを見た」, *学問の扉 東京大学は挑戦する*, pp.332-343 (2007)

4. その他

- 1) 朝日新聞 (2007年9月14日) 「水通さないフラーレン膜」
- 2) 毎日新聞 (2007年9月14日) 「水通さぬフラーレン膜」
- 3) 化学工業日報 (2007年9月5日) 「フラーレンから新規膜物質」
- 4) 科学新聞 (2007年9月14日) 「水を通さない"細胞膜"」
- 5) *Chemical & Engineering News* (2007年9月12日) "Fullerene Bilayer Membrane IS Watertight"
- 6) 朝日新聞 (2007年2月23日) 「動く分子初キャッチ」
- 7) 毎日新聞 (2007年2月23日) 「分子の動き, 電子顕微鏡で見えた」
- 8) 読売新聞 (2007年2月23日) 「分子1個の動き観察」
- 9) 日本経済新聞 (2007年2月23日) 「数ナノ分子とらえた」
- 10) 産経新聞 (2007年2月23日) 「有機化合物の分子が動く様子を直接観察」
- 11) 東京新聞 (2007年2月23日) 「単独分子の動きキャッチ」
- 12) 中日新聞 (2007年2月23日) 「1分子の動き観察成功」
- 13) 日刊工業新聞 (2007年2月23日) 「形を変えて動く有機単分子電子顕微鏡で直接観察」
- 14) 日経産業新聞 (2007年2月23日) 「小さな分子, 動きを撮影」
- 15) 化学工業日報 (2007年2月23日) 「単分子の挙動動画化」
- 16) 科学新聞 (2007年3月2日) 「分子の動き直接観察」
- 17) 常陽新聞 (2007年2月23日) 「有機分子の動き直接観察」
- 18) 信濃毎日新聞 (2007年2月23日) 「分子1個の動き見えた」
- 18) 静岡新聞 (2007年2月23日) 「有機分子の動き直接観察」
- 19) *Chemical & Engineering News* (2007年2月26日) "Molecular Close-Up"
- 20) *Materials Today 誌・Research News* (2007年) "The dream come true: seeing molecules in motion"
- 21) *Nature Asia-Pacific* 特集記事 (2007年) 「ナノチューブに入れて、動く有機分子の直接撮影に世界で初めて成功!」
- 22) *Nature Digest* (2007年6月号) 「ピーポッドで有機分子を直接観察」
- 23) *The Japan Journal* (2007年8月号) "Molecules Captured on the Move"
- 24) 雑誌「科学」 (2007年7月号) 「電子顕微鏡で有機分子の動きが見えた!」
- 25) 東京大学アクションプラン・プランガイドブック 2008 (2007年12月17日) 「世界初! 有機分子の動きを見た」