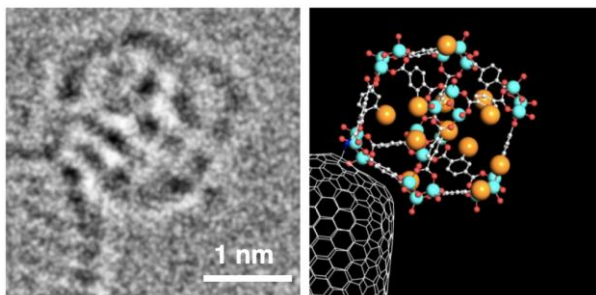


# MOLECULAR TECHNOLOGY INNOVATION

## Annual Research Highlights

### (1) “Seeing minute intermediates of chemical reactions in solution”: A new field of science explored by electron microscopy comes in practice

Chemical reactions in solution almost always take place via a series of minute intermediates that are often in rapid equilibrium with each other, and hence hardly characterizable at the level of atomistic molecular structures. We found that single-molecule atomic-resolution time-resolved electron microscopic (SMART-EM) video imaging provides a unique methodology for capturing and analyzing the minute reaction intermediates, as illustrated here for single prenucleation clusters (PNCs) in the reaction mixture of metal-organic frameworks (MOFs) (Fig. 1). Specifically, we found two different types of PNCs are involved in the formation of MOF-2 and MOF-5 from a mixture of zinc nitrate and benzene dicarboxylates at 95 °C and 120 °C, respectively. SMART-EM identified a small amount of 1-nm-sized cube and cube-like PNCs in the MOF-5 synthesis, but not in the MOF-2 synthesis. In the latter, we instead found only linear and square PNCs, suggesting that the MOF-2/-5 bifurcation takes place at the PNC stage.



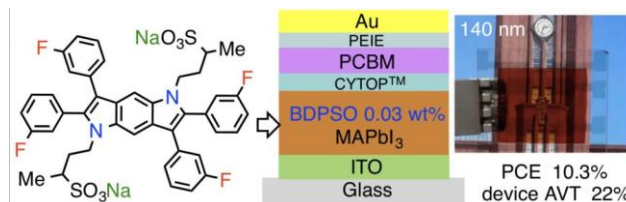
**Fig. 1 Atomistic structures and dynamics of PNCs in MOF-2 and MOF-5 syntheses**

1. (1-1) *Nat. Commun.*, **10**, 3608 (2019).

### (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 of functional organic solids and interfacial functional molecules. As part of this, we are conducting basic research on hybrid materials as defect passivator for perovskite solar cells and designing organic light absorbing materials. We have shown that doping by a hybrid p-type organic semiconductor based on the benzodipyrrole core and bisulfonate side chains (Fig. 2) passivates defects and enhances the performance and the stability of MAPbI<sub>3</sub> based solar cells with an inverted structure at a dopant ratio as low as 0.03 wt % and enabled fabrication of semitransparent solar cell devices with

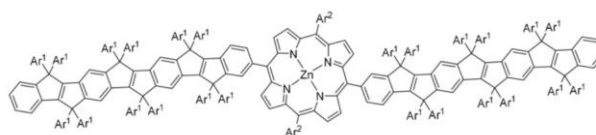
improved stability. Also, the efficacy of carbon-bridged oligo(phenylene-vinylene)s (COPVs) as light-harvesting antenna for porphyrins is demonstrated using a series of 5,15-di-COPV<sub>n</sub>-substituted free-base and zinc porphyrins (Fig. 3).



**Fig. 2 Organic/inorganic hybrid p-type semiconductor doping passivates defects and affords hole-transporting-layer-free thin-film perovskite solar cells with high stability**

1. (1-2) *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 22603–22611 (2019).

2. (2-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 1406–1414 (2019).



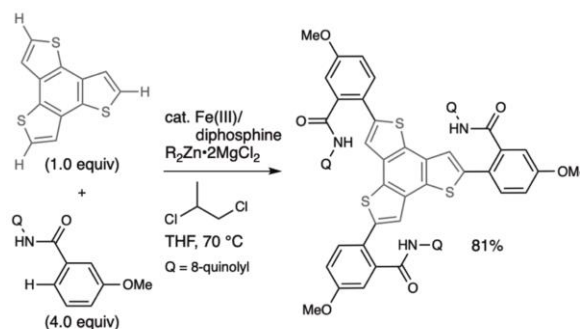
**Fig. 3 COPVs as light - harvesting antenna for porphyrins**

1. (1-3) *Chem. Asian J.*, **14**, 1672–1675 (2019).

2. (2-1) *Acc. Chem. Res.*, **52**, 2939–2949 (2019).

### (3) Development of new base metal-catalyzed synthetic methods for materials

We are developing an organic synthesis process using iron, zinc, etc. to cleavage C–H bond directly for the above-mentioned material chemistry research. We reported a strategy that a transient connection of two reactants by an anionic group appended to one reactant enables iron-catalyzed selective C–H/C–H cross couplings under mildly oxidative conditions, through the formation of a productive heteroleptic R<sup>1</sup>–M–R<sup>2</sup> intermediate (Fig. 4).



**Fig. 4 Homocoupling-free iron-catalyzed twofold C–H activation/cross-couplings of aromatics via transient connection of reactants**

1. (1-4) *Nat. Catal.* **2**, 400–406 (2019).

## 「革新分子技術」総括寄付講座

### 研究ハイライト

#### (1) 「溶液中の化学反応の微量中間体を見る」: 電子顕微鏡を用いた新しい科学分野の探求

溶液中の化学反応は、ほとんどの場合、速やかに平衡状態に至る一連の微量中間体を介するため、それらの分子構造を決定することが困難である。単分子原子分解能時間分解電子顕微鏡 (SMART-EM) イメージングによって、以下の図に示すように金属有機構造体 (MOF) の反応混合物における核前駆体 (PNCs) などの微量反応中間体を解析できることがわかった

(図 1)。具体的には、硝酸亜鉛とテレフタル酸の混合物から 95 °C と 120 °C で形成する MOF-2 と MOF-5 について異なる構造の PNC 生成を発見した。すなわち、MOF-5 合成では 1 nm サイズの立方体様の PNCs が観察されたが、MOF-2 合成では立方体様の PNC は形成せず、鎖状および正方形の PNC のみが観察された。これらの結果は、MOF-2/-5 生成に関する分岐が PNCs の段階で発生することを示唆している。

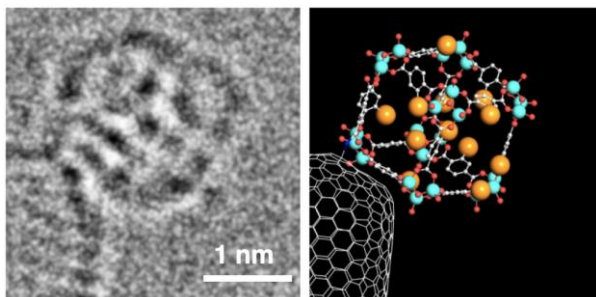


図 1 MOF-2およびMOF-5合成における核前駆体クラスターの原子レベル構造とダイナミクス

(1)-1) *Nat. Commun.*, **10**, 3608 (2019).

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

高性能走査電子顕微鏡を用いた研究を行い、機能性有機固体や界面機能性分子の新たな研究分野を開拓している。その一環として、ペロブスカイト太陽電池の欠陥不動態化剤としてのハイブリッド材料の基礎研究や有機光吸収材料の設計を行っている。ベンゾジピロール骨格とビススルホネート側鎖に基づくハイブリッド *p*-型有機半導体によるドーピングにより、欠陥が不動態化し、太陽電池の性能と安定性が向上することを示した (図2)。逆構造型のMAPbI<sub>3</sub>ベースに対して、ドーパント比として小さな0.03 wt%で安定性が向上した半透明太陽電池デバイスの製造が

可能になった。また、一連の5,15-di-COPVn-構造体/亜鉛ポルフィリンを使用して、ポルフィリンの集光アンテナとしての炭素架橋オリゴ (フェニレン-ビニレン) (COPVs) の有効性を実証した (図3)。

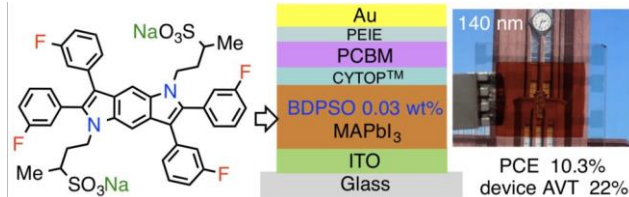


図 2 有機/無機ハイブリッド *p*-型半導体ドーピングによる高安定薄膜ペロブスカイト太陽電池合成

1. (1)-2) *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 22603–22611 (2019).

2. (2)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 1406–1414 (2019).

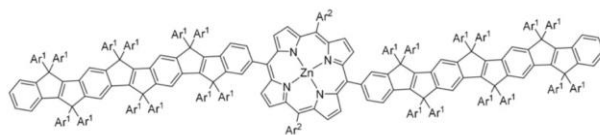


図 3 ポルフィリンの集光性アンテナとしての COPVs

1. (1)-3) *Chem. Asian J.*, **14**, 1672–1675 (2019).

2. (2)-1) *Acc. Chem. Res.*, **52**, 2939–2949 (2019).

#### (3) 新しい卑金属触媒合成法の開発

上記の材料化学研究のために、鉄や亜鉛などを使用して C-H 結合を直接切断する有機合成反応を開発している。鉄メタラサイクル中間体の反応性を精密に制御することにより、二種類の異なる芳香族化合物のクロスカップリング反応において、100%の選択性を達成した (図4)。穏やかな酸化条件下、鉄触媒による選択的 C-H / C-H クロスカップリングによる共役分子の合成は、有機エレクトロニクス材料の合成戦略になる。

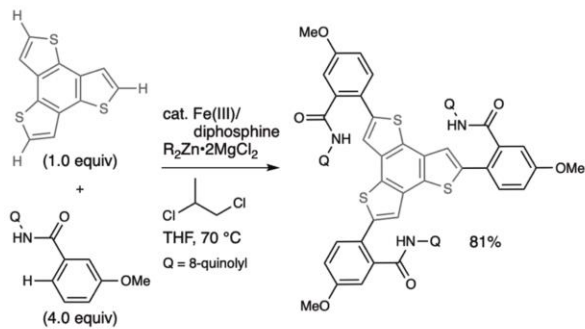


図 4 鉄触媒による 2 重 C-H 活性化/クロスカップリング  
1. (1)-4) *Nat. Catal.*, **2**, 400-406 (2019).

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) Atomistic Structures and Dynamics of Prenucleation Clusters in MOF-2 and MOF-5 Syntheses, J. Xing, L. Schweighauser, S. Okada, K. Harano, E. Nakamura, *Nat. Commun.*, **10**, 3608 (2019).
- 2) Organic/Inorganic Hybrid p-Type Semiconductor Doping Affords Hole-Transporting-Layer-Free Thin-film Perovskite Solar Cells with High Stability, Z. Zhou, Z. Qiang, T. Sakamaki, I. Takei, R. Shang, E. Nakamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 22603-22611 (2019).
- 3) Carbon-bridged Oligo(phenylenevinylene)s as Light-harvesting Antenna for Porphyrins, H. Tsuji, A. Ichimura, M. Kudo, J. Sukegawa, E. Nakamura, *Chem. Asian J.*, **14**, 1672–1675 (2019)
- 4) Homocoupling-free Iron-catalysed Twofold C–H Activation/Cross-couplings of Aromatics via Transient Connection of Reactants, T. Doba, T. Matsubara, L. Ilies, R. Shang, E. Nakamura, *Nat. Catal.*, **2**, 400-406 (2019).
- 5) Preparation of Hierarchically Assembled Silver Nanostructures based on the Morphology of Crystalline Peptide-Silver(I) Complexes, R. Miyake, Y. Nitani, Y. Nakagawa, J. Xing, K. Harano, E. Nakamura, J. Okabayashi, T. Minamikawa, K. Uruma, K. Kanaizuka, M. Kurihara, *ChemPlusChem*, **84**, 295–301 (2019).
- 6) Bifurcation of Self-Assembly Pathways to Sheet or Cage Controlled by Kinetic Template Effect, L. H. Foianesi-Takeshige, S. Takahashi, T. Tateishi, R. Sekine, A. Okazawa, W. Zhu, T. Kojima, K. Harano, E. Nakamura, H. Sato, S. Hiraoka, *Commun. Chem.*, **2**, 128 (2019).

### 2. 総説・解説

- 1) Carbon-Bridged Oligo(phenylene vinylene)s: A de Novo Designed, Flat, Rigid, and Stable  $\pi$ -Conjugated System, H. Tsuji, E. Nakamura, *Acc. Chem. Res.*, **52**, 2939–2949 (2019).
- 2) Interfacial Chemistry of Conical Fullerene Amphiphiles in Water, K. Harano, E. Nakamura, *Acc. Chem. Res.*, **52**, 2090–2100 (2019).
- 3) 目に見えない微結晶の構造を解析する！ -マイクロ電子回折で三次元分子構造を決定, 原野幸治, 劉 東欣, 中室貴幸, 中村栄一, *化学*, **74(5)**, 49-53 (2019).
- 4) Chemical Formation and Multiple Applications of Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Materials, K. Liu, Y. Jiang, Y. Jiang, Y. Guo, Y. Liu, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 1406–1414 (2019).

### 3. その他

- 1) 東京大学理学系研究科 YouTube 動画発信「研究室の扉」：分子を釣り上げて、見る（2019年12月）
- 2) 革新的分子科学の創成を担う若手シンポジウム（第10回サブウェイセミナー）開催（2019年8月，東京）
- 3) プレスリリース「化学反応における微量中間体の直接構造解析に成功」新聞記事：毎日新聞、化学工業日報 Web 記事：日本経済新聞、日本電子、バイオネット研究所、Nanowerk, Phys. Org., Science Daily, Lab Manager, Chem Europe, Labonline, infosurhoy, Weather herald, SCIENCECodex, EurekAlert!, AlphaGalileo, MyPortal, Tech Explorer, ZME Science, Reddit, Sohu, Toutiao, Huanqiukexue, knews Web, Materials and Testing Web, China Media Web, Instrument Information Web, Nanoer Web, GuruMeditation, Chem Germany, Scientific American（2019年8月）
- 4) プレスリリース「鉄を触媒として用いて、異なる二つの炭素–水素結合を切断し効率よく炭素–炭素結合を生成する化学反応の開発に成功」（2019年3月）
- 5) 国際シンポジウム”2019 International Symposium on Innovative Molecular Technology”主催（2019年3月）
- 6) Chem-Station Highlight: 鉄触媒を用いて効率的かつ選択的な炭素–水素結合どうしのクロスカップリング反応を実現（2019年7月）
- 7) プレスリリース「Chemists map an artificial molecular self-assembly pathway with complexities of life」（2019年11月）