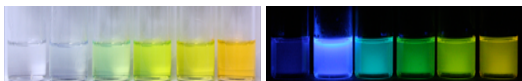
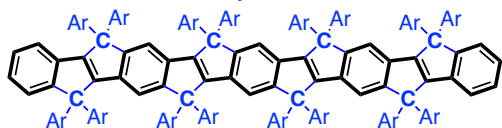


# PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Carbon-bridged Phenylenevinylenes: Rigid Planar $\pi$ -Conjugated System”

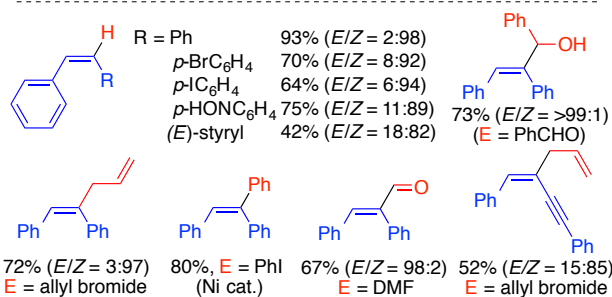
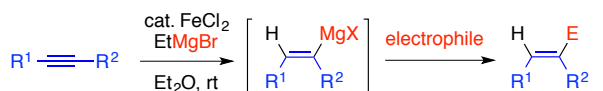
Poly(*p*-phenylenevinylene)s (PPVs) are among the most widely applied conjugated polymers in organic electronics. However, they are suffered from thermal, light and electrochemical instability, which is extremely harmful for device performance due to conformational fluctuations of flexible  $\sigma$ -bonds. We have succeeded in synthesizing a series of new-type  $\pi$ -conjugated oligomers, carbon-bridged oligo(phenylenevinylene)s (COPV-*n*). COPV oligomers having rigid planar framework bestow by carbon bridges. The structural fixation effects on those properties have thus been demonstrated in such a way as the fluorescence quantum yields of unity regardless of the chain length and their high electrochemical stability.



**Fig. 1** Structure of COPV and photophysical properties (Left: Under ambient light, Right: Under UV light)  
1. 1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19254 (2012).

### (2) “Iron-Catalyzed Chemo- and Stereoselective Hydromagnesiation of Alkynes”

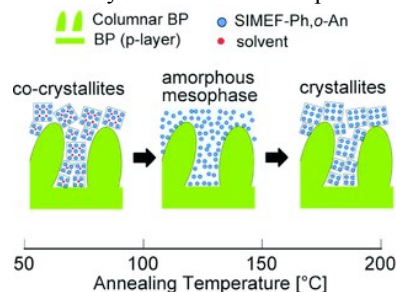
Iron is attracting much attention for catalysis, and recently the iron-catalyzed hydrometalation of terminal alkenes has been reported. He developed an unprecedented iron-catalyzed hydrometalation of alkynes and diynes with EtMgBr. The reaction proceeded under mild reaction conditions with high chemo- and stereoselectivity. The magnesium intermediate can be further reacted with various electrophiles.



**Fig. 2** Iron-catalyzed hydromagnesiation of alkynes and diynes, followed by reaction with electrophiles.  
1.(1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 16951 (2012).

### (3) “Effect of Annealing for Organic Solar Cells”

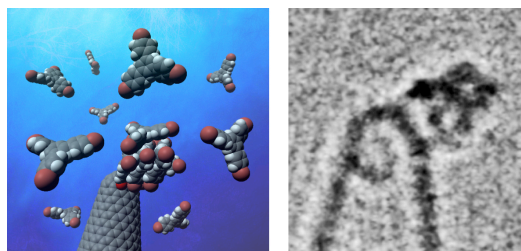
Thermal annealing of a p-i-n organic photovoltaic device containing a crystalline porphyrin donor and solvated crystals of a silylmethylfullerene (SIMEF-Ph,*o*-An) acceptor increases the device performance at a temperature where partial desolvation of the acceptor produces an amorphous mesophase. This suggests that the mesophase improves the hierarchical ordering of the materials, that is, the morphology of the n-layer and the interfacial contact and, hence, the carrier generation efficiency at the donor–acceptor interface.



**Fig. 3** Phase transition behavior of SIMEF-Ph,*o*-An upon heating in p-i-n structure  
1.(1)-13) *Adv. Mater.*, **24**, 3521 (2012).

### (4) “How Do Molecules Grow into Crystals?”

Although solution crystallization of organic compounds on a solid surface is an essential process in industry and our daily life, fundamental understanding of how crystals of organic molecules nucleate on a surface remains limited. We demonstrated that single-molecule templates on the surface of carbon nanohorn can nucleate the crystallization of organic compounds from a supersaturated solution by mediating the formation of disordered and mobile molecular nanoclusters on the templates. Transmission electron microscopy (TEM) revealed that each nanocluster consists of a maximum of approximately 15 molecules, and that only one out of a billion templates becomes incorporated into a large crystal, indicating an extremely small probability of nucleation. This finding contributes to development of new organic electric devices and pharmaceuticals.



**Fig. 4** Heterogeneous nucleation of organic molecules on carbon nanohorn (left) and TEM image of a precursor cluster of a nucleus (right).  
1.(1)-6) *Nat. Mater.*, **11**, 877 (2012).

# 物理有機化学研究室

## 研究ハイライト

### (1) 炭素架橋により *p*-フェニレンビニレンの立体構造の共平面化に成功

フェニレンビニレンは有機エレクトロニクス等に広く用いられている。しかなしながら、単結合周りの自由回転等のために安定性等に問題を抱えている。我々は、独自に開発した環化反応に基づき、一連の炭素架橋オリゴフェニレンビニレン化合物 **COPV-*n*** (*n* = 1–6) を合成した。X線結晶構造解析により、フェニレンビニレン部位は完全平面型に強固に固定されていることが明らかとなった。光物性評価の結果、COPV は鎖長に関わらず蛍光量子収率がほぼ 100% と、非架橋構造のオリゴフェニレンビニレンとは顕著に異なる性質を示した。電気化学的にも安定であることも見出した。このような COPV の光・電子物性ならびに高い安定性を利用した様々な応用が期待される。

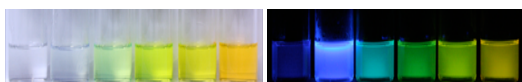
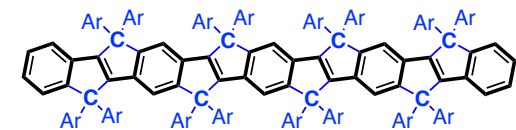


図 1 炭素架橋フェニレンビニレン (COPV) の構造と溶液 (左: 室内光下, 右: 紫外光照射下)

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19254 (2012).

### (2) 鉄触媒を用いたアルキン及ジイン類の立体及び化学選択的ヒドロマグネシウム化反応

近年鉄を触媒として用いた反応が注目を集めており、その中铁触媒によるヒドロマグネシウム化反応が、基質が末端オレフィンのみに限られている。我々は鉄触媒と EtMgBr によるアルキンとジイン類のヒドロマグネシウム化反応を開拓した。本反応は温和な条件で高い立体選択性を伴って進行する上、過反応も起こらない。生成したアルケニルマグネシウムを更なる反応に利用することも可能であった。

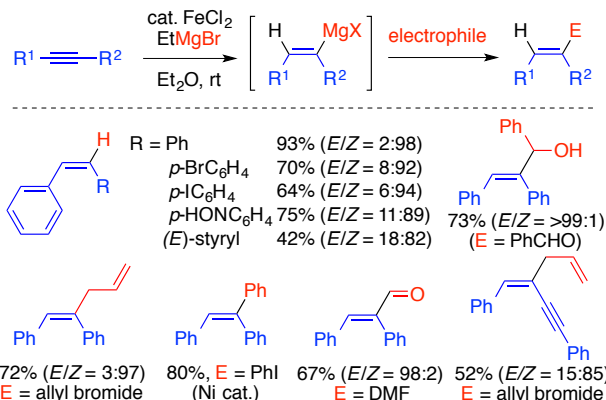


図 2 鉄触媒によるアルキン及ジイン類のヒドロマグネシウム化反応

1.(1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 16951 (2012).

### (3) 有機太陽電池におけるアニール効果を解明

多成分系固体で形成される有機薄膜太陽電池のアニール効果を分子レベルで明らかにした。加熱による脱溶媒で得られるフラーレン (SIMEF-Ph, *o*-An) のアモルファス相は、結晶性ポルフィリンとの分子界面の密着性を改善することで素子性能の向上に寄与できることを見出した。これまで、フラーレン結晶が太陽電池に良いとされてきたが、実際にはアモルファスフラーレンの移動度で十分であったことを示すものである。分子界面の設計により太陽電池特性のさらなる向上が期待される。

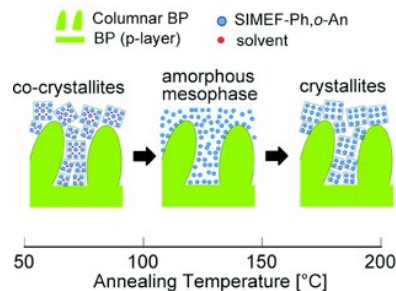


図 3 アニール処理による SIMEF-Ph,*o*-An の相転移と pin 構造における界面変化

1.(1)-13) *Adv. Mater.*, **24**, 3521 (2012).

### (4) 分子はどのようにして結晶になるのか

物質表面で過飽和溶液から結晶が生成する現象は身近に観察されるものの、結晶化の分子レベルでの機構は未解明の部分が多い。我々は固体表面に分子が次第に積み重なって大きな結晶に成長する過程を実験的に解明することに成功した。結晶化のタネとなる分子を結合したカーボンナノホーン粒子の存在下、類似構造をもった有機分子を溶液から結晶化し、透過型電子顕微鏡により結晶の生成を観察した。その結果、タネ分子の上に数個の分子からなるランダムな集合体がたくさん形成し、その中のごく一部のみが結晶へと成長するという結晶化の分子描像が示された。各成分の構造を決定し数を数えることでタネ分子が大きな結晶に成長する確率を見つめることにも成功した。今後様々な分子の結晶化機構を明らかにすることで、有機電子デバイスや医薬品の設計・製造をより効率的に達成できると期待される。

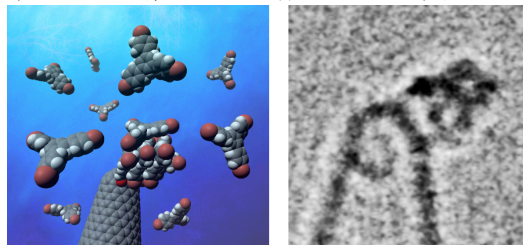


図 4 カーボンナノホーン上での結晶核形成の模式図と核前駆体クラスターの透過型電子顕微鏡像

1.(1)-6) *Nat. Mater.*, **11**, 877 (2012).

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s: Stable  $\pi$ -Systems with High Responsiveness to Doping and Excitation, X. Zhu, H. Tsuji, J. Teodomiro, L. Navarrete, J. Cordon, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19254-19259 (2012).
- 2) Nickel-Catalyzed Synthesis of Diarylamines via Oxidatively Induced C-N Bond Formation at Room Temperature, L. Ilies, T. Matsubara, E. Nakamura, *Org. Lett.*, **14**, 5570-5573 (2012).
- 3) Iron-Catalyzed Chemo- and Stereoselective Hydromagnesiation of Diarylalkynes and Diynes, L. Ilies, T. Yoshida, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 16951-16954 (2012).
- 4) Synthesis of Polysubstituted Naphthalenes by Iron-Catalyzed [2+2+2] Annulation of Grignard Reagents with Alkynes, L. Ilies, A. Matsumoto, M. Kobayashi, N. Yoshikai, E. Nakamura, *Synlett*, **23**, 2381-2384 (2012).
- 5) Anthradifuran, a Furan Analogue of Pentacene, and Its Isomers, Exhibiting Solid-state Photoluminescence, H. Tsuji, K. Shoyama, E. Nakamura, *Chem. Lett.*, **41**, 957-959 (2012).
- 6) Heterogeneous Nucleation of Organic Crystals Mediated by Single-Molecule Templates, K. Harano, T. Homma, Y. Niimi, M. Koshino, K. Suenaga, L. Leibler, E. Nakamura, *Nat. Mater.*, **11**, 877-881 (2012). (Highlighted in News and Views, *Nat. Mater.*, **11**, 838-840 (2012).)
- 7) Benzo[c]thiophene-C<sub>60</sub> Diadduct: An Electron Acceptor for p-n Junction Organic Solar Cells Harvesting Visible to Near-IR Light, Y. Zhen, N. Obata, Y. Matsuo, E. Nakamura, *Chem. Asian J.*, **7**, 2644-2649 (2012).
- 8) Synthesis of Tetradeca- and Pentadeca(organo)[60]fullerenes Containing Unique Photo- and Electroluminescent  $\pi$ -Conjugated Systems, T. Fujita, Y. Matsuo, E. Nakamura, *Chem. Mater.*, **24**, 3972-3980 (2012).
- 9) Iron-Catalyzed *ortho* Monoarylation of Benzamide Derivatives, L. Ilies, E. Konno, Q. Chen, E. Nakamura, *Asian J. Org. Chem.*, **1**, 142-145 (2012).
- 10) Tripyridyltruxenes: Thermally Stable Cathode Buffer Materials for Organic Thin-Film Solar Cells, H. Tsuji, Y. Ota, S. Furukawa, C. Mitsui, Y. Sato, E. Nakamura, *Asian J. Org. Chem.*, **1**, 34-37 (2012). (Highlighted in "Spotlights on our sister journals", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 9724-9727 (2012).)
- 11) Electropolymerized Conjugated Polyelectrolytes with Tunable Work Function and Hydrophobicity as an Anode Buffer in Organic Optoelectronics, S. Lacher, N. Obata, S.-C. Luo, Y. Matsuo, B. Zhu, H.-H. Yu, E. Nakamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3396-3404 (2012).
- 12) Nickel-Catalyzed Monosubstitution of Polyfluoroarenes with Organozinc Reagents Using Alkoxydiphosphine Ligand, Y. Nakamura, N. Yoshikai, L. Ilies, E. Nakamura, *Org. Lett.*, **14**, 3136-3319 (2012).
- 13) An Amorphous Mesophase Generated by Thermal Annealing for High-Performance Organic Photovoltaic Devices, H. Tanaka, Y. Abe, Y. Matsuo, J. Kawai, I. Soga, Y. Sato, E. Nakamura, *Adv. Mater.*, **24**, 3521-3525 (2012).
- 14) Structurally Defined High-LUMO-level 66 $\pi$ -[70]Fullerene Derivatives: Synthesis and Application in Organic Photovoltaic Cells, Z. Xiao, Y. Matsuo, I. Soga, E. Nakamura, *Chem. Mater.*, **24**, 2572-2582 (2012).
- 15) Carbazolyl Benzo[1,2-b:4,5-b']difuran: An Ambipolar Host Material for Full-Color Organic Light-Emitting Diodes, C. Mitsui, H. Tsuji, Y. Sato, E. Nakamura, *Chem. Asian J.*, **7**, 1443-1450 (2012).
- 16) Deterioration of Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Devices by a Minute Amount of Oxidized Fullerene, Y. Matsuo, A. Ozu, N. Obata, N. Fukuda, H. Tanaka, E. Nakamura, *Chem. Commun.*, **48**, 3878-3880 (2012).
- 17) Naphtho[2,1-b:6,5-b']difuran: A Versatile Motif Available for Solution-Processed Single-Crystal Organic Field-Effect Transistors with High Hole Mobility, C. Mitsui, J. Soeda, K. Miwa, H. Tsuji, J. Takeya, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5448-5451 (2012).
- 18) Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Terminal Alkynes with Aromatic Sulfonyl Chlorides, X. Zeng, L. Ilies, E. Nakamura, *Org. Lett.*, **14**, 954-956 (2012).
- 19) Role of Subsurface Diffusion and Ostwald Ripening in Catalyst Formation for Single-Walled Carbon Nanotube Forest Growth, S. Sakurai, H. Nishino, D. N. Futaba, S. Yasuda, T. Yamada, A. Maigne, Y. Matsuo, E. Nakamura, M. Yumura, K. Hata, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2148-2153 (2012).

## (2) その他

### 2. 総説・解説

- 1) Iron-Catalyzed Direct Functionalization of Inert C-H Bonds, L. Ilies, E. Nakamura, *ファインケミカル*, **41**, 40-45 (2012).
- 2) Mechanisms of Nucleophilic Organocopper(I) Reactions, N. Yoshikai, E. Nakamura, *Chem. Rev.*, **112**, 2339-2372 (2012).

### 3. その他

- 1) 「分子が積み重なって結晶に成長する原理を解明」: *Todai Research*; 日刊工業新聞(2012年9月17日); マイナビニュース(2012年9月20日); オアマーバニュース(2012年9月20日); *NanotechJapan*(2012年9月28日).