

PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) "Creation of New Conjugated Compounds for Thin Film Organic Lasers"

Thin film organic lasers are flexible, inexpensive devices for various uses in spectroscopy, optical communications, sensing, etc. We designed and synthesized a series of new conjugated molecules, carbon-bridged oligo(*p*-phenylenevinylene)s (COPV_{*n*}), as highly efficient, stable, wavelength-tunable and solution-processable organic laser materials. A series of six COPV_{*n*} (*n* = 1–6) compounds, doped into polystyrene films underwent amplified spontaneous emission from 385 to 585 nm with low threshold and high net gain coefficients, and high photostability. The fabricated lasers show narrow linewidth single mode emission at very low thresholds, long operational lifetimes, and wavelength tunability across the visible spectrum (408–591 nm).

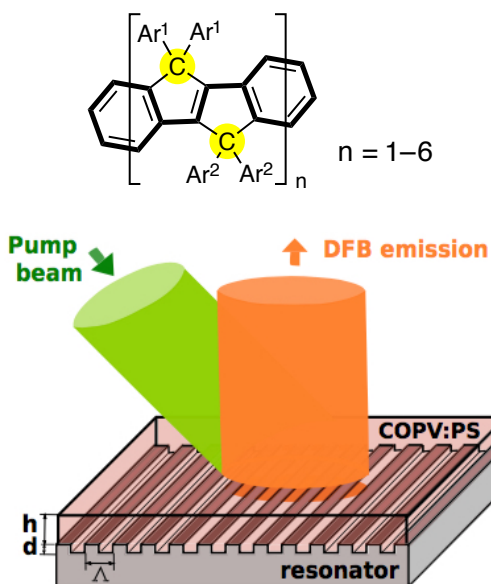


Fig. 1 Chemical structure of COPV_{*n*} molecules and Sketch of the DFB device (Λ , grating period; d , grating depth; h , active film thickness) and excitation/collection geometry.

1. (1)-2) *Nat. Commun.*, **6**, 8458 (2015).

(2) "Iron-Catalyzed C–H Activation at Low Catalyst Loading"

Activation of a C–H bond using transition metal catalysis enables streamlined synthesis of target molecules, but typically proceeds with high catalyst loading because of poor efficiency of the catalyst. We discovered that an inexpensive and non-toxic iron salt and a diphosphine ligand catalyze the reaction of a (hetero)aromatic, olefinic, or aliphatic carboxamides or anilides with trimethylaluminum, at catalyst loading as low as 0.01 mol%. The key to the success of this reaction is the creation of a high-valent iron catalyst by the design of the bidentate directing group (NHQ or NHPA), diphosphine ligand (dppen), and mild aluminum reagent.

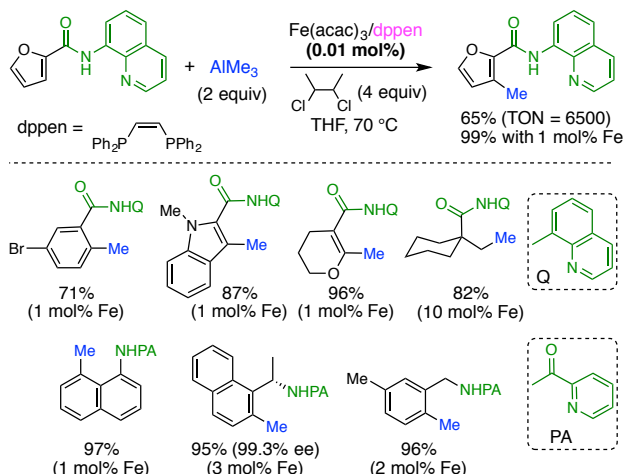


Fig. 2 Iron-catalyzed methylation of carboxamides with trimethylaluminum at low catalyst loading.

1.(1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7660-7663 (2015).

(3) "Dynamic Imaging of Single Organic Molecule by Electron Microscopy"

Atomic resolution transmission electron microscopy observations at different electron acceleration voltages enabled us to observe visually the energy relaxation process of one conformer into another via rotation of various parts of the molecule. Cross-correlation analysis of sequential transmission electron microscopy (TEM) images or of the difference between experimental and simulated TEM images has been utilized for investigation of the conformational mobility and for structure identification of conformers.

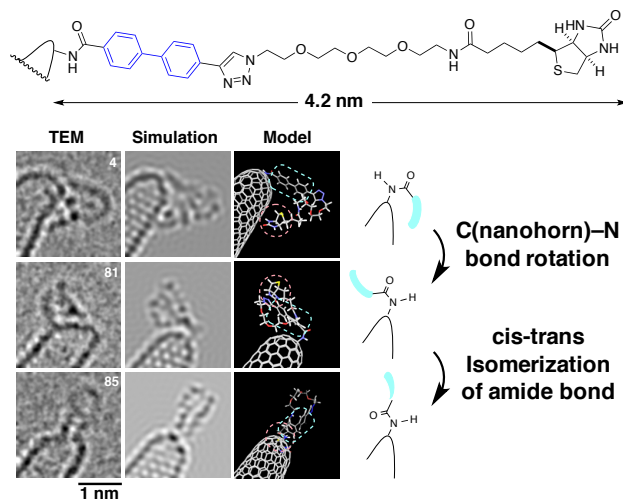


Fig. 3 Dynamic conformational change of a biotinylated molecule on carbon nanohorn. The TEM image is shown on the left, a molecular model of a plausible conformation is shown on the right, and its TEM simulation is shown in the middle. Schematic image of the conformational changes showing the biphenyl/OEO group in blue.

1.(1)-8) *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3474-3477 (2015)

物理有機化学研究室

研究ハイライト

(1) 薄膜有機レーザー剛直平面構造を有する炭素架橋 *p*-フェニレンビニレン (COPV) をリンカーとした光誘起電子移動系における振電相互作用の発現

COPV と名付けた独自開発の剛直なはしご型炭化水素化合物を発光色素として用いることで、有機固体レーザーの高効率化・長寿命化に成功した。COPV とマトリックス (ポリスチレン) の混合溶液を用いて溶液プロセスで作製した薄膜で分布帰還型 (DFB) とよばれる仕組みのレーザーを作製した。分子の長さに応じて、青色から橙色までの可視光の幅広い範囲に亘って発光色を変えることが可能であり、それぞれで狭い発光帯幅の単一モード発光を達成した。特に、橙色発光を示す COPV6 という材料を用いた場合には、低い閾値、高い利得係数、空気中での長寿命を実現し、既存の色素を凌駕する高いトータル性能を達成した。閾値のさらなる低下と、あらゆる発光色における長寿命化が今後の課題であり、これらが実現できれば汎用性の高い小型で安価なレーザーシステムが構築でき、通信、測量、加工など多方面への波及効果が期待される。

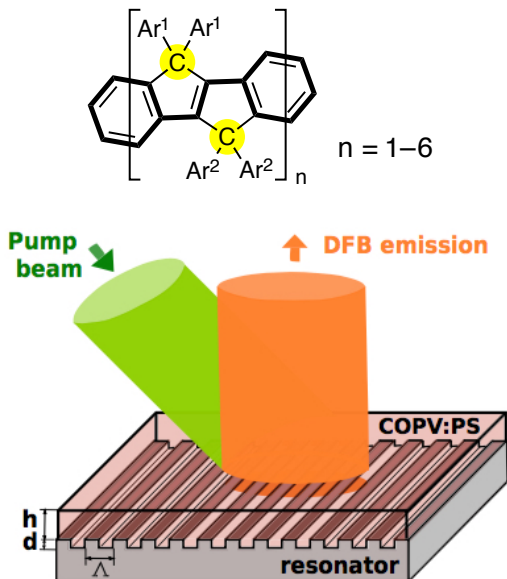


図1 はしご型炭化水素分子 COPV を用いた有機レーザー
1. (1)-2) *Nat. Commun.*, **6**, 8458 (2015).

(2) 高触媒効率の鉄触媒による C-H 官能基化反応

炭素-水素結合の直接変換反応は元素効率と工程数効率の観点から効率の高い反応であるが、これまで開発された反応の多くは触媒効率が低いため、大量の高価な金属触媒と配位子が必要だった。我々は、微量 (0.01 mol%) の安価な鉄触媒による炭素-水素結合活性化反応を、配位子設計と含アルミニウム試薬を利用することにより実現した。すなわち、様々なアレーン、ヘテロアレーン、アルケン及びアルカンアミドやアニリドを、触媒量の鉄錯体とホスフィ

ン配位子を用いて、トリメチルアルミニウムと反応させるにより高収率でクロスカップリング体を与えることを見出した。この反応の鍵は、二座配向基、ジホスフィン配位子、およびアルミニウム化合物から生成する有機鉄(III)活性種であると考えられる。

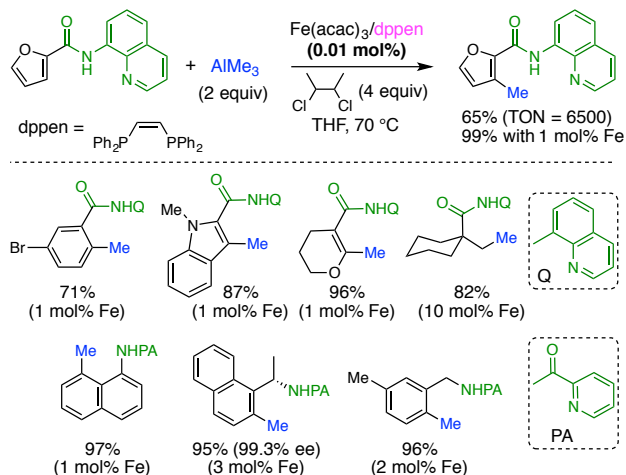


図2 鉄触媒によるアミドと有機アルミニウム化合物とのカップリング反応

1. (1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7660-7663 (2015).

(3) 原子分解能電子顕微鏡による複雑分子の配座変換動画撮影

原子分解能透過電子顕微鏡を用いて、長さ 4.2 ナノメートルの有機分子の配座変換を数分にわたる動画として記録し、柔軟な鎖状部位が芳香族部位に比べより活発に配座変換する様子を実験的に捉えることに成功した。異なる加速電圧における電顕観察と相互相関係数を用いた電顕動画の定量解析を通して、電顕撮影条件下における分子運動のメカニズムを解明した。すなわち、孤立した有機分子の動きは、従来考えられてきた入射電子のエネルギーではなく、試料との散乱断面積と正の相関を持つことが明らかとなった。

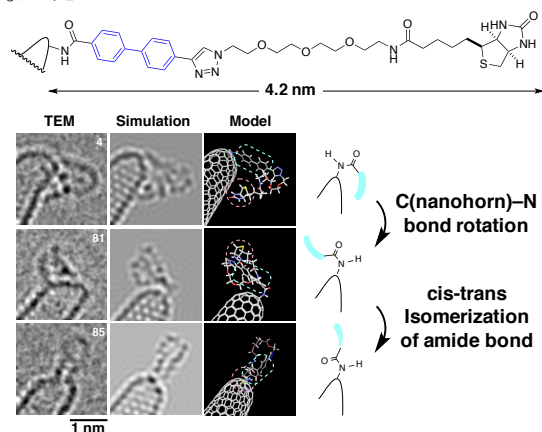


図3 原子分解能電子顕微鏡で撮影したビオチン部位を有する鎖状分子の構造変換過程

1. (1)-8) *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3474-3477 (2015)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Chemical Pathways Connecting Lead(II) Iodide and Perovskite via Polymeric Plumbate(II) Fiber, Y. Guo, K. Shoyama, W. Sato, Y. Matsuo, K. Inoue, K. Harano, C. Liu, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 15907-15914 (2015).
- 2) Carbon-bridged oligo(p-phenylenevinylene)s for photostable and broadly tunable, solution-processable thin film organic lasers, M. Morales-Vidal, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, Q. Yan, N.-T. Lin, X. Zhu, N. Ruangsapapichat, J. Casado, H. Tsuji, E. Nakamura, M. A. Díaz-García, *Nat. Commun.*, **6**, 8458 (2015).
- 3) Iron-Catalyzed Directed C(sp²)-H and C(sp³)-H Functionalization with Trimethylaluminum, R. Shang, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7660-7663 (2015).
- 4) Cooperative Self-Assembly of Gold Nanoparticles on the Hydrophobic Surface of Vesicles in Water, R. M. Gorgoll, T. Tsubota, K. Harano, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7568-7571 (2015).
- 5) Iron-Catalyzed Directed Alkylation of Alkenes and Arenes with Alkylzinc Halides, L. Ilies, S. Ichikawa, S. Asako, T. Matsubara, E. Nakamura, *Adv. Synth. Catal.*, **357**, 2175-2179 (2015).
- 6) Single-crystal Organic Field-effect Transistors of Naphthodifurans, C. Mitsui, J. Soeda, K. Miwa, K. Shoyama, Y. Ota, H. Tsuji, J. Takeya, E. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 776-783 (2015).
- 7) Planarization, Fusion, and Strain of Carbon-Bridged Phenylenevinylene Oligomers Enhance π -Electron and Charge Conjugation: A Dissectional Vibrational Raman Study, P. M. Burrezo, X. Zhu, S.-F. Zhu, Q. Yan, J. T. L. Navarrete, H. Tsuji, E. Nakamura, J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3834-3843 (2015).
- 8) Electron Microscopic Observation of Selective Excitation of Conformational Change of a Single Organic Molecule, R. M. Gorgoll, E. Yücelen, A. Kumamoto, N. Shibata, K. Harano, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3474-3477 (2015).
- 9) Organic Solid Solution Composed of Two Structurally Similar Porphyrins for Organic Solar Cells, Y. Zhen, H. Tanaka, K. Harano, S. Okada, Y. Matsuo, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2247-2252 (2015).
- 10) Air-Stable and Solution-Processable Perovskite Photodetectors for Solar-Blind UV and Visible Light, Y. Guo, C. Liu, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 535-539 (2015).
- 11) DNA Binding of Pentaamino[60]fullerene Synthesized using Click Chemistry, H. Niita, K. Minami, K. Harano, E. Nakamura, *Chem. Lett.*, **44**, 378-380 (2015).
- 12) High-Density Display of Protein Ligands on Self-Assembled Capsules via Noncovalent Fluorous Interactions, K. Harano, J. Yamada, S. Mizuno, E. Nakamura, *Chem. Asian J.*, **10**, 172-176 (2015).
- 13) Fabrication of NIR-Excitable SERS-Active Composite Particles Comprised of Densely-Packed Au Nanoparticles on Polymer Microparticles, M. Kanahara, H. Satoh, T. Higuchi, A. Takahara, H. Jinnai, K. Harano, S. Okada, E. Nakamura, Y. Matsuo, H. Yabu, *Part. Part. Syst. Charact.*, **32**, 441-447 (2015).
- 14) Hexaaryl-Benzodipyrroles: Properties and Application as Amorphous Carrier-Transporting Materials, H. Tsuji, Y. Yokoi, S. Furukawa, E. Nakamura, *Heterocycles*, **90**, 261-270 (2015).

(2) その他

2. 総説・解説

- 1) 結晶はどのようにしてできるか, 原野幸治, *化学と教育*, **63**, 384-387 (2015).

3. 著書

- 1) Laurean Ilies, Eiichi Nakamura, Iron-Catalyzed C-H Bond Activation, in *Topics in Organometallic Chemistry*, pp 1-18, Springer Berlin Heidelberg (2015).