

PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Iron-Catalyzed Arylation of Aryl Imines by Directed Aromatic C–H Bond Activation”

Iron is a ubiquitous, inexpensive and non-toxic metal, and therefore it is an ideal candidate for sustainable catalysis. Its unique d-orbital properties may give rise to unique reactivity, as demonstrated herein by an iron-catalyzed, highly chemoselective *ortho*-arylation of aromatic imines. Various *in situ*-generated organozinc reagents reacted with aryl imines in the presence of an iron salt, a diamine as a ligand, and an organic dihalide as an oxidant, to give the *ortho* arylated products in good yield and under unprecedented mild conditions. A remarkable feature of this reaction is the preference for *ortho* hydrogen cleavage even in the presence of functional groups such as bromine or triflate.

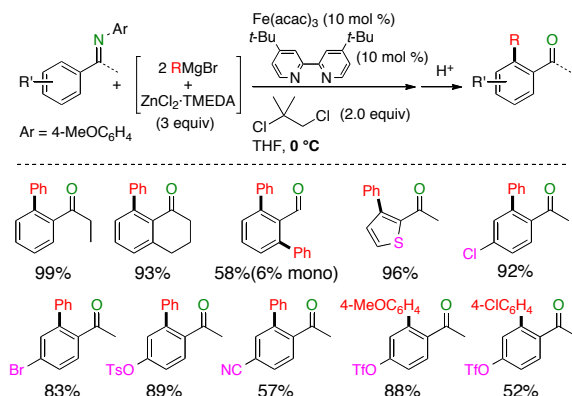


Fig. 1 Iron-catalyzed direct arylation of aryl imines.

1.(1)-4) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2925 (2009).

(2) “A new ambipolar material for the application to homojunction OLED devices”

A new class of material enables us to attain new function for a wide range of application. We have recently developed a wide-gap and ambipolar material CZBDF and found that it shows well-balanced high carrier mobility. Taking advantage of these characters, we fabricated homojunction OLED devices (Fig. X). Using CZBDF as a single organic matrix to which V_2O_5 , emissive dyes, and Cs were doped successively to construct p-, emissive, and n-layers, respectively, we achieved RGB emission. Especially, the external quantum efficiency of the green fluorescent homojunction OLED showed the external quantum efficiency of 4.2%, which is close to the theoretical limit (ca. 5%) of a fluorescent OLED. This new material allowed us to achieve paradigm shift of OLED architecture from the conventional multimaterial and multilayer heterojunction to such a simplified homojunction.

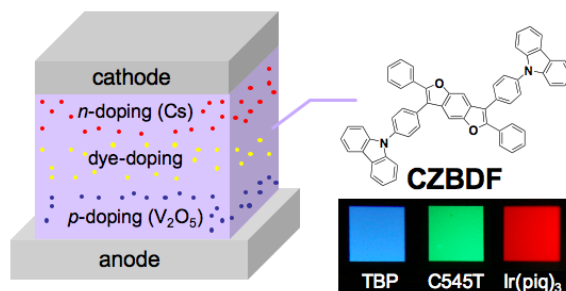


Fig. 2 Structure of CZBDF and schematic image of homojunction OLED device.

1.(1)-11) *Adv. Mater.*, **21**, 3776 (2009).

(3) “Modular synthesis of indacene derivatives and their properties”

Carbon-rich, fused aromatic systems have been attracting much interest because of their utility as functional materials. We have recently developed a novel and versatile synthetic protocol of an indene framework via reductive cyclization with lithium naphthalenide based on the concept of modular synthesis. As shown in Fig. 3, we applied this new reaction into the synthesis of 1,5-dihydro-*s*-indacene derivatives, which correspond to a carbon-bridged *p*-phenylenevinylene framework. Because of the rigid nature of diphenylmethylene bridges and of enhanced π -conjugation, they exhibited red-shifted absorption, high quantum yield of light emission, high carrier mobility, and high thermal stability. These properties suggest the potential utility of the indacene derivatives as promising materials for use in organic semiconductor devices.

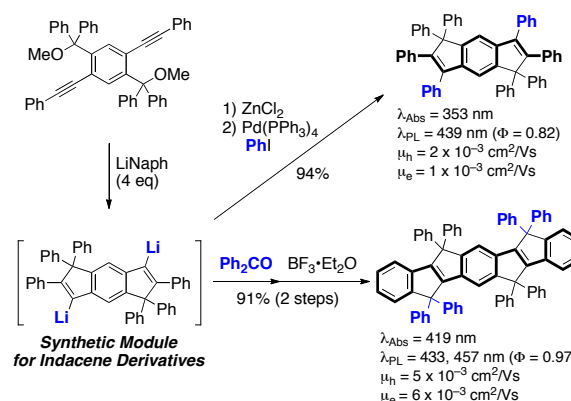


Fig. 3 Modular synthesis of indacene derivatives and their properties.

1.(1)-21) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13596 (2009).

研究ハイライト

(1) 鉄を用いた炭素-水素結合活性化に基づく芳香族イミンの直接アリール化反応

鉄は地殻中最も豊富に存在する遷移金属元素であり、また安価および無毒であることから、次世代の環境調和型有機合成の最も適切な元素として注目を集めている。さらに、鉄触媒は、図1に示すアリールイミンの選択的炭素-水素結合アリール化の様に、他の金属触媒に見られない反応性を示す場合がある。すなわち、触媒量の鉄塩とピペリジン型配位子及び酸化剤であるジクロロアルカン存在下、芳香族イミン型基質に様々な有機亜鉛試薬を作用させたところ、オルト位の C-H 結合が高効率でアリール化された。本反応の特筆すべき点は高い官能基共存性である。炭素-酸素結合およびスルホナート結合を有する基質を用いた場合にも、これら官能基を損なうことなく直接アリール化が選択的に進行した。

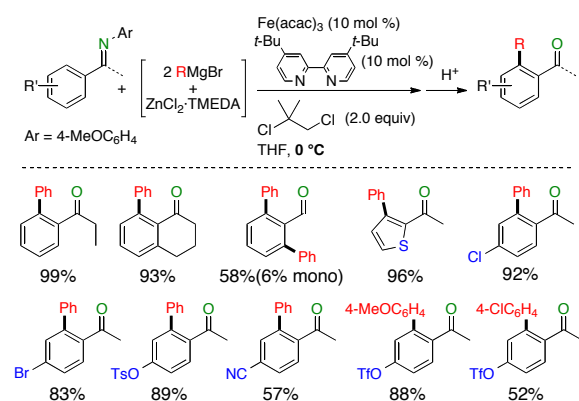


図1 鉄触媒 C-H 結合活性化によるイミン類の直接アリール化

1.(1)-4) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2925 (2009).

(2) 新規両極性材料を用いたホモ接合有機 EL 素子

新たな物質の創製により新たな機能の発現が可能となる。我々は最近、ワイドギャップな両極性有機半導体材料 CZBDF を開発し、正孔ならびに電子がバランスのとれた高移動度を示すことを見出した。この物質の特長を活かして、本物質を単一の有機マトリックスとしたホモ接合型の有機 EL 素子の開発に成功した (図2)。電極に近い領域に酸化バナジウム (V_2O_5) とセシウムをそれぞれドーピングすることで p 層および n 層を形成し、その中間層に発光色素をドーピングすることで発光層を形成した。種々の発光ドープメントを用いることで RGB の三原色発光に成功し、特に緑色発光素子では理論限界に迫る発光効率を達成した。この結果は、新材料により従来の多物質・多層構造であるヘテロ接合からホモ接合へのパラダ

イムシフトの可能性を示唆するものである。

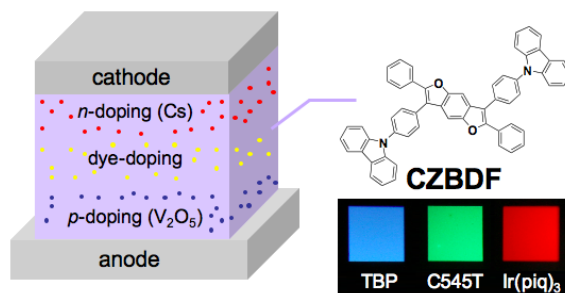


図2 両極性材料 CZBDF と CZBDF を用いたホモ接合有機 EL 素子

1.(1)-11) *Adv. Mater.*, **21**, 3776 (2009).

(3) モジュラー合成によるインダセン誘導体の合成とその性質

炭素のみからなる縮環芳香族系は、有機材料として非常に有用であることが注目されている。我々は最近、「モジュラー合成」の概念に基づき、リチウムナフタレニドを用いた還元環化反応によるインデン骨格の新たな合成法を確立した。この新しい反応を活用して、図3に示すように、我々は、種々の 1,5-ジヒドロ-s-インダセン誘導体を新たに合成した。これらの化合物はジフェニルメチレン架橋により p-フェニレンピニレン骨格が完全平面型に制御された構造を有しており、共役系の効果的な拡張による吸収の長波長シフト、高い蛍光量子収率、高い電荷輸送能、および優れた熱安定性が見られ、インダセン誘導体が有機半導体材料として有望であることを示唆する知見が得られた。

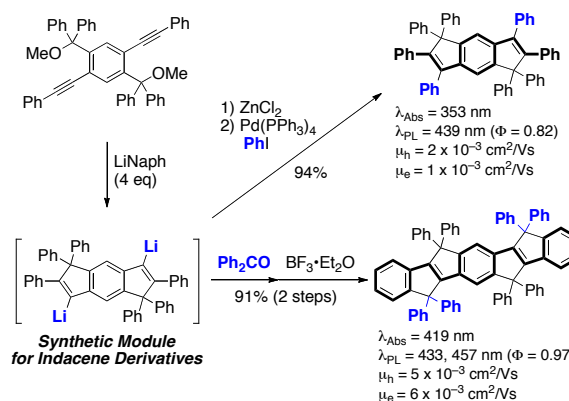


図3 モジュラー合成法に基づくインダセン誘導体の合成とその性質

1.(1)-21) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13596 (2009).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) T. Hatakeyama, Y. Kondo, Y.-i. Fujiwara, H. Takaya, S. Ito, E. Nakamura, and M. Nakamura, "Iron-catalysed Fluoroaromatic Coupling Reactions under Catalytic Modulation with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene", *Chem. Commun.*, 1216-1218 (2009).
- 2) N. Yoshikai, S. Zhang, K.-i. Yamagata, H. Tsuji, and E. Nakamura, "Mechanistic Study on Manganese-Catalyzed [2+2+2] Annulation of 1,3-Dicarbonyl Compound and Terminal Alkynes", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4099-4109 (2009).
- 3) T. Nakae, Y. Matsuo, M. Takagi, Y. Sato, K. Suenaga, and E. Nakamura, "Iron and Ruthenium Nanoparticles in Carbon Prepared by Thermolysis of Buckymetalloenes", *Chem. Asian J.*, **4**, 457-465 (2009).
- 4) N. Yoshikai, A. Matsumoto, J. Norinder, and E. Nakamura, "Iron-Catalyzed Chemoselective ortho-Arylation of Aryl Imines by Directed C-H Bond Activation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2925-2928 (2009).
- 5) Y. Kihara, T. Shimada, Y. Matsuo, E. Nakamura, and T. Hasegawa, "Random Telegraphic Conductance Fluctuation at Au-Pentacene-Au Nanojunctions", *Nano Lett.*, **9**, 1442-1446 (2009).
- 6) Y. Matsuo, Y. Sato, M. Hashiguchi, K. Matsuo, and E. Nakamura, "Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties, and Electroluminescent Performance of the Octa- and Deca(aryl) [60]fullerene Derivatives", *Adv. Funct. Mat.*, **19**, 2224-2229 (2009).
- 7) H. Tsuji, Y. Yokoi, C. Mitsui, L. Ilies, Y. Sato, and E. Nakamura, "Tetraaryl-substituted Benzo[1,2-b:4,5-b']dipyrroles: Synthesis, Properties, and Applications to Hole-injection Materials in OLED Devices", *Chem. Asian J.*, **4**, 655-657 (2009).
- 8) H. Tsuji, I. Tanaka, K. Endo, K. Yamagata, M. Nakamura, and E. Nakamura, "Indium-Catalyzed [1 + n] Cyclization of β -Ketoester and 1, ω -Diyne", *Org. Lett.*, **11**, 1845-1847 (2009).
- 9) Y. Matsuo, A. Iwashita, H. Oyama, and E. Nakamura, "Ring-Opening Reaction of Tetrahydrofuran on the Penta(organo)[60]fullerenes: Synthesis of Hydroxybutyl, Methacrylate, and Norbornene Derivatives", *Tetrahedron Lett.*, **50**, 3411-3413 (2009).
- 10) H. Tsuji, K. Sato, Y. Sato, and E. Nakamura, "Benzo[b]phosphole Sulfides. Highly Electron-Transporting and Thermally Stable Molecular Materials for Organic Semiconductor Devices", *J. Mater. Chem.*, **19**, 3364-3366 (2009).
- 11) H. Tsuji, C. Mitsui, Y. Sato, and E. Nakamura, "Bis(carbazolyl)benzodifuran: A High-mobility Ambipolar Material for Homojunction Organic Light-emitting Diode Devices", *Adv. Mater.*, **21**, 3776-3779 (2009).
- 12) N. Yoshikai, K. Miura, and E. Nakamura, "Enantioselective Copper-Catalyzed Allylic Substitution Reaction with Aminohydroxyphosphine Ligand", *Adv. Synth. Cat.*, **351**, 1014-1018 (2009).
- 13) T. Niinomi, Y. Matsuo, Y. Sato, and E. Nakamura, "Penta(organo)[60]fullerenes as Acceptors for Organic Photovoltaic Cells", *J. Mater. Chem.*, **19**, 5804-5811 (2009).
- 14) N. Yoshikai, H. Matsuda, and E. Nakamura, "Hydroxyphosphine Ligand for Nickel-Catalyzed Cross-Coupling through Nickel/Magnesium Bimetallic Cooperation", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9590-9599 (2009).
- 15) Y. Matsuo, K. Tahara, T. Fujita, and E. Nakamura, "Di- and Trinuclear [70]Fullerene Complexes: Syntheses and Metal-Metal Electronic Interactions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6239-6241 (2009).
- 16) T. Fujimoto, K. Endo, M. Nakamura, and E. Nakamura, "Synthesis of Ethyl 2-Ethanoyl-2-methyl-3-phenylbut-3-enoate", *Org. Synth.*, **86**, 325-332 (2009).
- 17) L. Ilies, H. Tsuji, and E. Nakamura, "Synthesis of Benzo[b]siloles via KH-Promoted Cyclization of (2-Alkynylphenyl)silanes", *Org. Lett.*, **11**, 3966-3968 (2009).
- 18) Y. Matsuo, M. Maruyama, S. S. Gayathri, T. Uchida, D. Guldi, H. Kishida, A. Nakamura, and E. Nakamura, " π -Conjugated multidonor/acceptor arrays of fullerene-cobaltadithiolene-tetrathiafulvalene: from synthesis and structure to electronic interactions", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12643-12649 (2009).

- 19) A. Sakamoto, Y. Matsuo, K. Matsuo, and E. Nakamura, "Efficient Bidirectional Photocurrent Generation by Self-Assembled Monolayer of Penta(aryl)[60]fullerene Phosphonic Acid", *Chem. Asian J.*, **4**, 1208-1212 (2009).
- 20) K. Matsuo, Y. Matsuo, A. Iwashita, and E. Nakamura, "Synthesis of Imino[60]fullerenes Using Nitriles and Trimethylsilylmethyl Triflate", *Org. Lett.*, **11**, 4192-4194 (2009).
- 21) X. Zhu, C. Mitsui, H. Tsuji, and E. Nakamura, "Modular Synthesis of 1H-Indenes, Dihydro-s-Indacene, and Diindenoindacene-a Carbon-Bridged *p*-Phenylenevinylene Congener", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13596-13597 (2009).
- 22) S. Ito, Y. Fujiwara, E. Nakamura, and M. Nakamura, "Iron-Catalyzed Cross-Coupling of Alkyl Sulfonates with Arylzinc Reagents", *Org. Lett.*, **11**, 4306-4309 (2009).
- 23) Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, "Columnar Structure in Bulk Heterojunction in Solution-Processable Three-Layered p-i-n Organic Photovoltaic Devices Using Tetrabenzoporphyrin Precursor and Silylmethyl[60]fullerene", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16048-16050 (2009).
- 24) A. S. D. Sandanayaka, O. Ito, T. Tanaka, H. Isobe, E. Nakamura, M. Yudasaka, S. Iijima, "Photoinduced Electron Transfer of Nanohybrids of Carbon Nanohorns with Amino Groups and Tetrabenzoic Acid Porphyrin in Aqueous Media", *New J. Chem.*, **33**, 2261-2266 (2009).
- 25) C.-Z. Li, Y. Matsuo, E. Nakamura, "Luminescent Bow-Tie-Shaped Decaaryl[60]fullerene Mesogens", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17058-17059 (2009).

(2) その他

2. 総説・解説

- 1) 松尾 豊, 中村栄一: 「有機フラーレンの合成と機能」, フェルマシア, **45**, 222-226 (2009)

3. 著書

4. その他

- 1) 日本経済新聞 (2009年5月25日) 「有機EL製造コスト半分に」
- 2) 毎日新聞 (2009年5月25日) 「新素材使い有機EL」
- 3) 日経産業新聞 (2009年5月26日) 「有機EL安価実現へ新技術」
- 4) 読売新聞 (2009年7月5日) 「テレビ画面素材有機EL素子 5層から1層へ簡素化」
- 5) 神戸新聞 (2009年7月25日) 「低価格期待の発光素子」
- 6) 日刊工業新聞 (2009年10月23日) 「印刷技術で大量生産できる高効率有機薄膜太陽電池を開発」
- 7) 電気新聞 (2009年10月23日) 「有機薄膜太陽電池の低分子塗布型を開発」
- 8) 日経産業新聞 (2009年10月23日) 「有機薄膜太陽電池 低分子塗布し作製」
- 9) 東京新聞 (2009年11月3日) 「新太陽電池は剣山構造」
- 10) 科学 (2009年11月6日) 「エネ変換効率5.2%達成」