

Annual Research Highlights

(1) "Efficiency of Lead Perovskite Solar Cells Improved by Engineering Small Organic Molecules "

Lead perovskite based solar cells (PV) have received vigorous attention due to their high power conversion efficiency. The formation of PV film and its charge collection are essential in determining the efficiency of PVSC. We discovered this year that the PbI₂-to-PV conversion, and the PV crystal growth to micrometer size can be accelerated by a small amount of zwitterionic sulfamic acid (SA). As a result, an SC device on indium tin oxide (ITO)/glass made of a 320 nm thick PV film using 0.7 wt % SA showed 22.5% higher power conversion efficiency of 16.02% compared with the device made without SA. Furthermore, we also discovered a carbon-bridged oligophenylenevinylene (COPV) possessing a triarylamine moiety, which forms a stable radical cation by 3-D homoconjugation and produces a uniform amorphous film, and can be used as a hole-transporting layer for PVSC. PVSC based on this material shows a performance and stability in air comparable to those obtained with the benchmark material, spiro-MeOTAD.

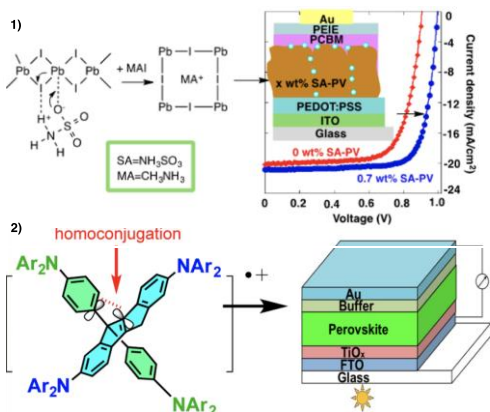


Fig. 1 (1) Sulfamic acid catalyzed lead perovskite formation for p-i-n PVSC application. (2) Synthesis of a three-dimensional homoconjugated carbon-bridged oligophenylenevinylene (COPV) derivative as HMT in n-i-p PVSC

1. (1)-8) *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5410-5416 (2016).

1. (1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10897-10904 (2016).

(2) "Iron-Catalyzed C–H Activation of Aromatic Carbonyl Compounds"

Activation of a C–H bond using transition metal catalysis enables streamlined synthesis of target molecules, but typically requires an expensive and toxic transition metal catalyst. As a part of our efforts to develop sustainable catalysis with Earth-abundant metals, we discovered an iron/triophosphine-catalyzed methylation of aromatic carbonyl compounds such as carboxylic acids, esters, amides, and ketones with trimethylaluminum. The mild reaction conditions tolerated a variety of sensitive

functional groups. The key to the success of this reaction is the triphosphine ligand, which stabilizes the putative organoiron active species. Notably, despite such ligands being known for a long time, this is the first report on their use for catalysis.

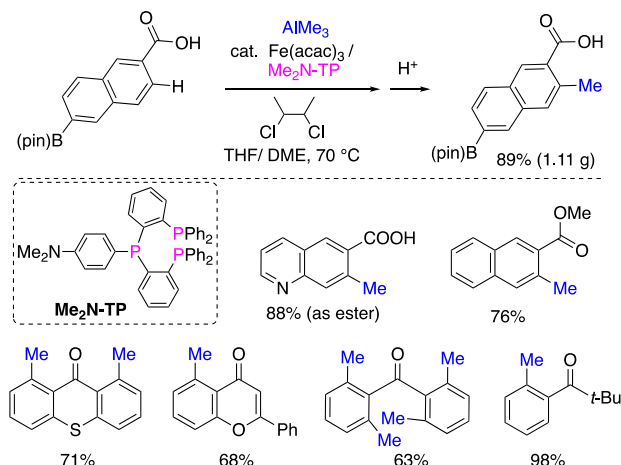


Fig. 2 Iron/triophosphine-catalyzed C–H bond activation of aromatic carbonyl compounds.

1.(1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10132-10135 (2016).

(3) "Nanoscale Control of Polymer Assembly on a Synthetic Catalyst-Bilayer System"

The use of the interior of self-assembled membrane as a template for polymer synthesis and assembly has long attracted the interest of chemists. We found that a several-nanometer-thick bilayer vesicle made by self-assembly of an organic fullerene amphiphile doped with a metathesis catalyst serves as a nanosized chemical reactor in water, where a polymer is synthesized and assembled, depending on the affinity of the growing polymer to the organic groups on the amphiphile. This catalyst-bilayer system can thus control supramolecular assembly of the ester-functionalized polymer product into different nanoscale structures: a nanoparticle made of a single polymer chain and a nanocapsule made of several tens of polymer chains.



Fig. 3 Polymer assembly in a synthetic catalyst-bilayer system made of pentasubstituted [60]fullerene anions.

1.(1)-5) *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 9675-9681 (2016)

「革新分子技術」総括寄付講座

研究ハイライト

(1) 低分子材料の開発によるペロブスカイト太陽電池の性能向上

鉛ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率には、ペロブスカイト薄膜の形成、およびキャリア輸送が大きく影響している。我々はヨウ化鉛からペロブスカイトが生成する過程、及びペロブスカイト結晶の成長がスルファミン酸の添加により mm オーダーにまで促進され、その結果として 16.02% の変換効率を達成することを見出した (図 1-1)。これは無添加の素子と比較して 22.5% 向上した値であった。また、炭素架橋オリゴパラフェニレンビニレン (COPV) 誘導体が 3D ホモ共役により安定なラジカルカチオン種を生成し、正孔輸送材料として有用であることを発見した (図 1-2)。本材料を用いた素子は既存材料に比肩する効率と大気安定性を示した。

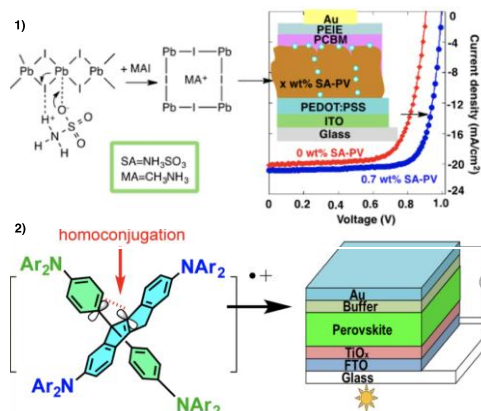


図 1 (1) スルファミン酸により促進される鉛ペロブスカイト生成、及びそれを利用した p-i-n 型ペロブスカイト太陽電池 (2) 3D ホモ共役を示す COPV を正孔輸送材料として用いた n-i-p 型ペロブスカイト太陽電池

1. (1)-8) *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5410-5416 (2016).

1. (1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10897-10904 (2016).

(2) 鉄触媒によるカルボニル化合物の C-H 活性化

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希少または毒性の高い金属触媒が必要だった。我々は、地球上に豊富に存在し毒性の低い鉄に着目し、三座配位子を用いることにより、有機アルミニウム化合物によりカルボン酸やケトンなどカルボニル化合物の酸化的メチル化反応を開発した。温和な反応条件のため、様々な官能基が許容された。この反応の鍵となっているのは、反応系中で生成される有機鉄活性種を安定化する三座配位子である。この三座ホスフィン配位子は昔か

ら知られているが、触媒反応への応用は初めての例である。

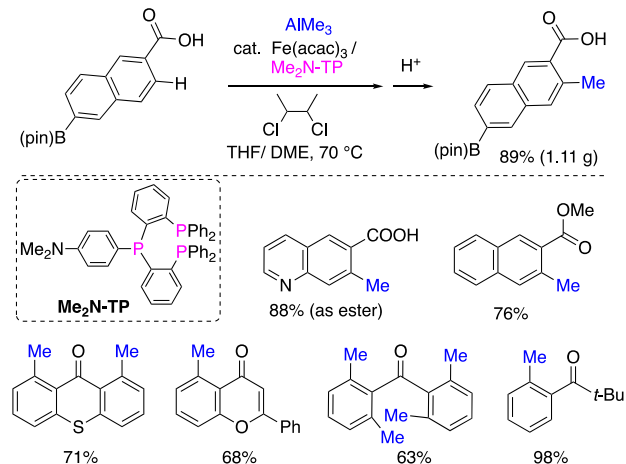


図 2 鉄触媒と三座ホスフィン配位子によるカルボニル化合物の炭素-水素結合活性化反応

1. (1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10132-10135 (2016).

(3) 人工二重膜・触媒複合系によるポリマー集合体のナノスケール形態制御

水溶性フラレンの自己集合により形成する剛直な分子二重膜を反応場として使い、重生成物の集合形態をナノレベルで制御することに成功した。当研究室で開発した直径約 30 ナノメートルのフラレン二重膜ベシクルに開環メタセシス重合触媒を複合化し、フラレン膜上の鎖状置換基と重合するモノマーの親和性に応じてナノ粒子、ナノカプセルを作り分けることができた。フラレンベシクル上におけるポリマー生成物の構造は走査電子顕微鏡観察により追跡され、二重膜上で相分離した粒子の形成がナノレベル分解能で明瞭に捉えられた。



図 3 両親媒性フラレン 1-4 の自己集合により形成する二重膜ベシクルをテンプレートとした、触媒の開環メタセシス反応による重生成物の形態選択的合成

1. (1)-5) *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 9675-9681 (2016)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) N-Type Doping for Efficient Polymer Electron-Transporting Layers in Perovskite Solar Cells, Y. Guo, W. Sato, K. Inoue, W. Zhang, G. Yu, E. Nakamura, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 18852-18856 (2016).
- 2) Supramolecular Differentiation for Constructing Anisotropic Fullerene Nanostructures by Time-Programmed Control of Interfacial Growth, P. Baire, K. Minami, J. P. Hill, W. Nakanishi, L. K. Shrestha, C. Liu, K. Harano, E. Nakamura, K. Ariga, *ACS Nano*, **10**, 8796-8802 (2016).
- 3) Three-Dimensionally Homoconjugated Carbon-Bridged Oligophenylenevinylene for Perovskite Solar Cells, Q. Yan, Y. Guo, A. Ichimura, H. Tsuji, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10897-10904 (2016).
- 4) Iron-catalyzed ortho C-H Methylation of Aromatics Bearing a Simple Carbonyl Group with Methylaluminum and Tridentate Phosphine Ligand, R. Shang, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10132-10135 (2016).
- 5) Nanoscale Control of Polymer Assembly on a Synthetic Catalyst-Bilayer System, R. M. Gorgoll, K. Harano, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9675-9681 (2016).
- 6) Local Time-Dependent Charging in a Perovskite Solar Cell, V. W. Bergmann, Y. Guo, H. Tanaka, I. M. Hermes, D. Li, A. Klasen, S. A. Bretschneider, E. Nakamura, R. Berger, S. A. L. Weber, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 19402-19409 (2016).
- 7) Benzodipyrrole-Based Donor-Acceptor-Type Boron Complexes as Tunable Near-Infrared-Absorbing Materials, T. Nakamura, S. Furukawa, E. Nakamura, *Chem. Asian J.*, **11**, 2016-2020 (2016).
- 8) Sulfamic-Acid Catalyzed Lead Perovskite Formation for Solar Cell Fabrication on Glass or Plastic Substrate, Y. Guo, W. Sato, K. Shoyama, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5410-5416 (2016).
- 9) Polymer Stabilization of Lead(II) Perovskite Cubic Nanocrystals for Semitransparent Solar Cells, Y. Guo, K. Shoyama, W. Sato, E. Nakamura, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1502317 (2016).
- 10) Oxidative C-H Activation Approach to Pyridone and Isoquinolone via Iron-Catalyzed Coupling of Amide with Alkyne, T. Matsubara, L. Ilies, E. Nakamura, *Chem. Asian J.*, **11**, 380-384 (2016).