

# ドナー・アクセプター連結分子 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$ の Pump-Probe 単結晶 X 線構造解析 Pump-Probe Single Crystal X-ray Structure Analysis of the Donor-Acceptor Linked Molecule, $\text{Acr}^+\text{-Mes}$

○星野学<sup>1,2</sup>、植草秀裕<sup>1</sup>、富田文菜<sup>1</sup>、腰原伸也<sup>1,2</sup>、佐藤篤志<sup>3</sup>、野澤俊介<sup>3</sup>、  
足立伸一<sup>3,4</sup>、大久保敬<sup>5</sup>、小谷弘明<sup>5</sup>、福住俊一<sup>5</sup>  
(<sup>1</sup>東工大院理工、<sup>2</sup>JST-CREST、<sup>3</sup>KEK-PF、<sup>4</sup>JST-PRESTO、<sup>5</sup>阪大院工)

9-mesityl-10-methylacridinium カチオン ( $\text{Acr}^+\text{-Mes}$ ) は電子ドナーと電子アクセプターを共有結合で連結させた分子であり、可視光照射によって強力な酸化及び還元力を持った電子移動状態を生成する。本研究では  $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の過塩素酸塩結晶 ( $[\text{Acr-Mes}]\text{ClO}_4$ ) に関して、レーザー励起 (Pump) 直後の X 線回折データを収集 (Probe) する Pump-Probe 単結晶 X 線回折実験及び構造解析から、 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の電子移動状態の直接観察に成功したので報告する。Pump-Probe 条件下と暗室条件下の回折データから得られた実測構造因子  $F_o$  の差分を係数とした差フーリエマップを描画したところ、励起光照射によって 10 位のメチル基が折れ曲がる構造変化をすることがわかった (図)。これは Mes からの電子移動によって  $\text{Acr}^+$  が還元されて N 原子の混成軌道が平面配置の  $sp^2$  から四面体配置の  $sp^3$  に変化したことを反映している。DFT 計算から  $\text{Acr}^+$  を 1 電子還元した時の価電子の配置を検討したところ、確かに N 原子上に孤立電子対が生成し  $sp^3$  性が増すことが示唆された。また、メチル基の折れ曲がりによって結晶中に生じた空間を、 $\text{ClO}_4^-$  が移動及び回転して埋めていることも明らかになった (図)。よって、 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  を光励起すると電子移動状態が生成されることが、光誘起分子構造変化の直接観察に基づき証明された。

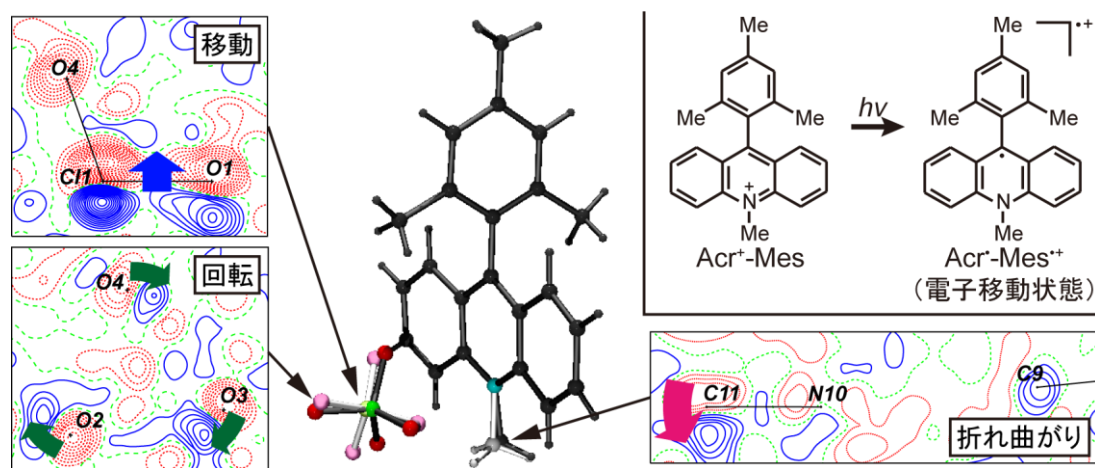


図  $[\text{Acr-Mes}]\text{ClO}_4$  の光誘起構造変化 (黒が基底構造、光励起により部分的に白の構造に変わる。等高線図は  $0.3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  間隔の差フーリエマップ)