

## Pump-Probe 単結晶 X 線構造解析による光誘起電子移動した有機光触媒の観察

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</sup>,  
大久保敬<sup>4,5</sup>, 小谷弘明<sup>4,5\*\*</sup>, 福住俊一<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学, <sup>2</sup> JST-CREST, <sup>3</sup> 高エネルギー加速器研究機構, <sup>4</sup> 大阪大学, <sup>5</sup> JST-ALCA

\* 現所属: 高エネルギー加速器研究機構 \*\* 現所属: 筑波大学

### Observation about a Photoinduced Electron-Transferred Organic Photocatalyst by Pump-Probe Single Crystal X-ray Structure Analysis

Manabu HOSHINO<sup>1,2</sup>, Hidehiro UEKUSA<sup>1</sup>, Ayana TOMITA<sup>1\*</sup>, Shin-ya KOSHIHARA<sup>1,2</sup>, Tokushi SATO<sup>3</sup>,  
Shunsuke NOZAWA<sup>3</sup>, Shin-ichi ADACHI<sup>3</sup>, Kei OHKUBO<sup>4,5</sup>, Hiroaki KOTANI<sup>4,5\*\*</sup>, Shunichi FUKUZUMI<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup> Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup> JST-CREST, <sup>3</sup> High Energy Accelerator Research Organization (KEK),

<sup>4</sup> Osaka University, <sup>5</sup> JST-ALCA

\* Current affiliation: High Energy Accelerator Research Organization (KEK), \*\* Current affiliation: University of Tsukuba

#### Abstract

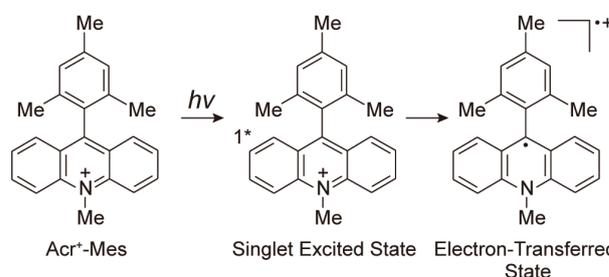
9-Mesityl-10-methylacridinium イオンが光触媒機能を発現する直前の構造について, Pump-Probe 単結晶 X 線構造解析を行ったところ, アクリジニウムイオンの電子受容を反映した N 位のメチル基の折れ曲がり, メシチレンの電子供与を反映した結晶内の対アニオン ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> の回転及び移動の直接観察に成功し, 光誘起電子移動状態が生成していることを立証した。

#### 1. はじめに

結晶中にごく短時間しか存在し得ない短寿命な光誘起不安定分子の単結晶 X 線構造解析は, 20 世紀末頃から急速に発達した研究分野の一つである。発達の要因としては, 短時間で多数の回折データを収集可能な 2 次元検出器や, 安定した低温条件の実現が可能な吹き付け低温装置等が実用化されたことが挙げられるが, 放射光の利用も重要な要因の一つである。特に放射光 X 線のパルス性を利用して, 試料を励起して結晶中に目的の不安定分子を生成 (Pump) するパルスレーザー光と, 回折データ収集 (Probe) のためのパルス X 線を同期させた Pump-Probe X 線回折実験は, 現在までに様々な短寿命光励起分子の構造解析に成功してきている [1]。本稿では, Pump-Probe X 線回折実験から得られたデータを用いて, 結晶中の微小な光励起分子構造変化を可視化する精密な結晶構造解析を行い, 分子のもつ光機能の立証および原理の解明を行った著者らによる最近の研究例を紹介する [2]。

#### 2. 9-Mesityl-10-methylacridinium イオンの光誘起電子移動と分子構造変化

9-Mesityl-10-methylacridinium イオン (Acr<sup>+</sup>-Mes) は, 天然の光合成反応中心の電荷分離を模倣するように設計された分子である (Fig. 1) [3]。Acr<sup>+</sup>-Mes に可視光を照射しアクリジニウムイオンの一重項励起状態を生成させると,



**Figure 1** Generation of the electron-transferred state of Acr<sup>+</sup>-Mes via the singlet excited state.

電子供与体 (Donor) であるメシチレンから電子受容体 (Acceptor) であるアクリジニウムイオンへの光誘起電子移動が起こり, 電子移動状態に到達する。この電子移動状態は高い光触媒能力を有し, 従来は不可能であった光触媒反応を実現している [4,5]。また, 電子移動状態の寿命は 203 K で 2 時間であり, 77 K でほぼ無限大に到達すると報告されている。以上のような優れた光触媒能力及び長寿命性を有することから, Acr<sup>+</sup>-Mes は新しい人工光合成システムを構築する上で非常に重要な分子であると考えられている。

上記のような Acr<sup>+</sup>-Mes の光機能を理解し人工光合成を達成するためには, 光機能を発現する瞬間の様子, すなわ

ち Acr<sup>+</sup>-Mes の電子移動状態の様子を詳細に理解する必要がある。現在までに主に分光学的手法によって、電子移動の速度や電子移動状態のエネルギーが研究されてきているが、電子移動状態の分子構造については未だ明らかになっていない。電子移動状態の Acr<sup>+</sup>-Mes の構造を観察することは、Acr<sup>+</sup>-Mes の光機能が確かに電子移動状態生成に因る現象であることを立証するだけでなく、Acr<sup>+</sup>-Mes の光触媒能力や電子移動状態の長寿命性を理解する重要な手がかりになると期待できる。

単結晶 X 線構造解析は、結晶中の分子の 3 次元構造を実験的且つ直接的に観察することが可能な手法であり、分子構造・結晶構造の研究に広く用いられている。著者らは先ず実験室系の単結晶 X 線回折装置を利用して、Acr<sup>+</sup>-Mes の電子移動状態生成に伴う 3 次元的な分子構造変化の観察を行うことにした。Acr<sup>+</sup>-Mes の電子移動状態は低温条件下で X 線構造解析に必要な回折データを収集する（数時間程度）のに十分な寿命を持つため、キセノンランプからの可視光を [Acr-Mes]ClO<sub>4</sub> の単結晶に照射して回折データ収集及び構造解析を行った。しかしながら観察された光照射による構造変化は解析精度に対して有為とは言えないほど僅かな変化であり、Acr<sup>+</sup>-Mes の電子移動状態の構造を観察するには至らなかった。これは、Acr<sup>+</sup>-Mes 単体では分子内逆電子移動が抑制され長寿命であるが、結晶のように Acr<sup>+</sup>-Mes が密に隣接し合う環境では分子間逆電子移動が許容され、電子移動状態の寿命が見かけ上短くなっていることが原因として考えられる。実際に Acr<sup>+</sup>-Mes のような Donor-Acceptor 連結分子では、溶液中で拡散により分子同士が近接し得る場合、分子間逆電子移動が起こり、電子移動状態（または電荷分離状態）の短寿命化が起こることが報告されている [6]。そこで、KEK PF-AR NW14A にて [Acr-Mes]ClO<sub>4</sub> の Pump-Probe 単結晶 X 線回折実験を行い、収集したデータを構造解析することによって、可視光を吸収して Acr<sup>+</sup>-Mes が電子移動状態に到達した瞬間（分子間逆電子移動が起こる前の状態）の分子構造及び結晶構造の観察を行うことにした。

### 3. Pump-Probe 単結晶 X 線回折実験および構造解析

Pump-Probe 単結晶 X 線回折実験は、励起光としてフェムト秒レーザーシステムから発振した 475 nm のパルス光を用い、PF-AR からのパルス X 線と 946 Hz で同期させて行った。PF-AR からのパルス X 線（時間分解能：100 ps）は 794 kHz の繰り返し周波数で実験ハッチ内に導入されるため、X 線パルスセレクターを用いて 946 Hz に間引いて同期させている [7]。励起レーザー光の強度が高いほど結晶内で多くの光誘起種を生成することが可能であると考えられるが、光誘起分子構造変化や熱失活により結晶に大きな負荷がかかり、結晶性の著しい低下や結晶の破壊が起こる。そのため、励起強度はレーザー光 1 パルスあたり結晶内の分子の 2-3% 程度を励起させるようなフォトン数の強度に調整した。

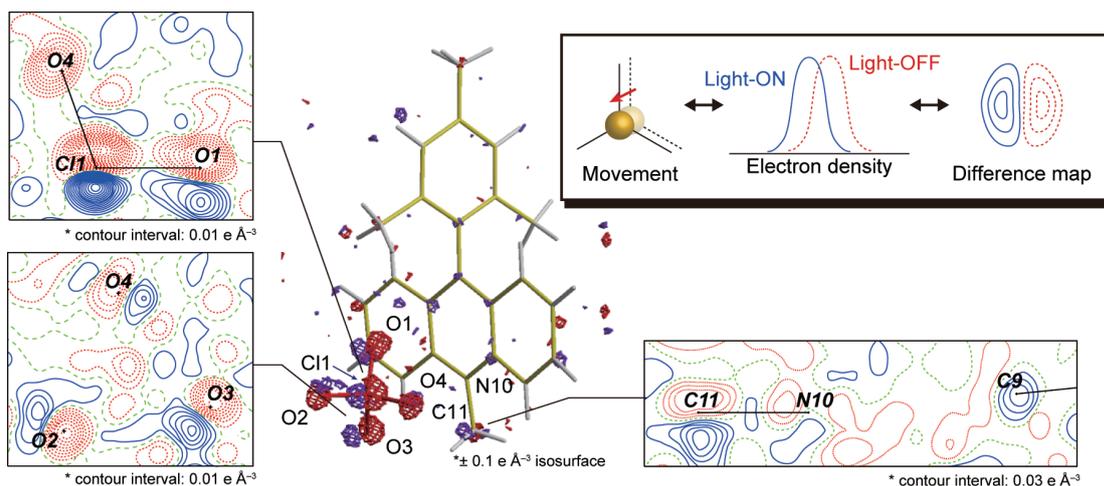
結晶内に 2-3% しか存在しない光誘起種を結晶構造解析

で観察するためには、系統誤差を最小化する測定手法と精密な構造解析が必要である。系統誤差の最小化のために、同一フレームの回折データ（検出器には CCD を使用）について励起光照射下（ON）と非照射下（OFF）を連続して測定した。解析では、ON と OFF の実測構造因子の差 ( $F_{o(ON)} - F_{o(OFF)}$ ) を係数とした差フーリエマップの描画を行った [8]。通常の差フーリエマップ ( $F_o - F_c$ ) では、実測の電子密度分布から各原子について球対称分布の電子密度を計算した電子密度分布の差分を描画するため、価電子や結合電子以下の電子密度変化を観察することが非常に困難である。一方、実測構造因子の差を用いると光照射前後で変化の無い電子密度は価電子及び結合電子も含めて差し引くことができるため、光誘起による微小な構造変化をあらわにすることができる。

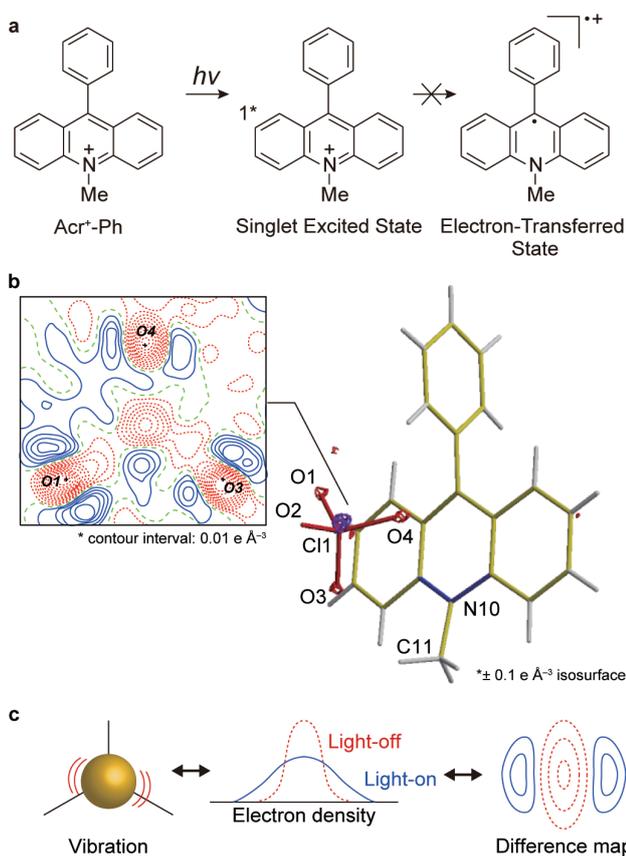
### 4. Acr<sup>+</sup>-Mes の電子移動状態の構造的特徴

Pump-Probe 単結晶 X 線回折実験から得られたデータを用いて ( $F_{o(ON)} - F_{o(OFF)}$ ) の差フーリエマップを描画したところ、N 位のメチル基がアクリジニウムイオン平面に対して折れ曲がり、一方で結晶中に共存する ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> が回転を伴い移動していることに対応する差電子密度が観察された (Fig. 2)。この差電子密度に基づき結晶構造解析を行った結果、励起光照射によってメチル基は 10.3(16)° 折れ曲がり、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Cl 原子の位置) は 0.144(8) Å 移動しており、結晶内に生成した光誘起分子の占有率は 2% 程度であることが明らかになった。

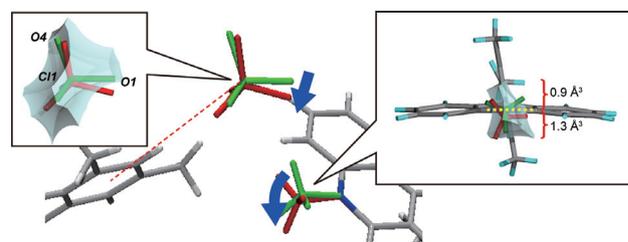
観察された構造を評価するために、誘導体である [Acr-Ph] ClO<sub>4</sub> について同様の Pump-Probe 単結晶 X 線構造解析を行った。Acr<sup>+</sup>-Ph は Acr<sup>+</sup>-Mes のように可視光照射によってアクリジニウムイオンの一重項励起状態を生成させても、フェニル基からの電子移動は起こらずに失活する (Fig. 3a)。つまり、[Acr-Ph] ClO<sub>4</sub> についての  $F_{o(ON)} - F_{o(OFF)}$  の差フーリエマップでは、アクリジニウムイオンの一重項励起状態生成および熱失活に関係した構造変化が反映される。実際に [Acr-Ph] ClO<sub>4</sub> の  $F_{o(ON)} - F_{o(OFF)}$  の差フーリエマップを描画したところ (Fig. 3b)、Acr<sup>+</sup>-Ph には有意な差電子密度は観察されなかった。このことから、アクリジニウムイオンの一重項励起状態が生成されても、構造変化は単結晶 X 線構造解析で検出可能な水準以下のごく小さな変化しか起こらないことが言える。一方、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> にはいくつかの原子位置周辺に小さな差電子密度が観察された。この差電子密度の詳細を調べるためにマップのレベルを細かくして再描画したところ、負の電子密度の周辺に僅かな正の電子密度が存在していることがわかった。これらの差電子密度は熱失活に起因した原子および分子の熱振動であると解釈できる (Fig. 3c)。以上の [Acr-Ph] ClO<sub>4</sub> の観察結果から、[Acr-Mes] ClO<sub>4</sub> 中で観察されたメチル基の折れ曲がり と ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> の回転及び移動は、Acr<sup>+</sup>-Mes の一重項励起状態生成や失活に伴う熱運動に起因するものではなく、Acr<sup>+</sup>-Mes が電子移動状態に到達したことに関係する構造変化であることが明らかになった。



**Figure 2** Photoinduced electron density change in the  $F_{ot(ON)} - F_{ot(OFF)}$  difference Fourier map of  $[Acr-Mes]ClO_4$ . Red and blue contours (isosurface) represent negative and positive electron density in the 2D (3D) map. (Inset) Schematic drawing of difference electron densities corresponding photoinduced atomic movement.



**Figure 3** (a) The photoinduced process of  $Acr^+-Ph$ . (b) Photoinduced electron density change in the  $F_{ot(ON)} - F_{ot(OFF)}$  difference Fourier map of  $[Acr-Ph]ClO_4$ . Color codes of contours and isosurfaces are same as Fig. 2. (c) Schematic drawing of difference electron densities corresponding photoinduced atomic vibration.



**Figure 4** Photoinduced geometrical change in  $[Acr-Mes]ClO_4$ . Green and red fragments represent the ground and electron-transferred state's geometry, respectively. Drawings in the balloon show the reaction cavities around the *N*-methyl group and  $ClO_4^-$  (greenish blue area). Values added in the cavity around the *N*-methyl group are volumes of the divided cavity formed by the yellow dotted line. The electrostatic interaction between the oxidized methylene group and  $ClO_4^-$  is described by red dashed line.

比較のために量子化学計算を用いてアクリジニウムイオンの基底状態、一電子還元状態（電子を受容した状態）、三重項励起状態の電子分布を調べたところ、アクリジニウムイオンが一電子還元されるとN原子の $2p_z$ 軌道の電子占有が増加し、N原子の混成軌道が $sp^3$ に近づくことがわかった。一方、三重項励起状態が生成されるとN原子の $2p_z$ 軌道の電子占有は低下することが示唆された。これらの計算結果から、X線結晶構造解析で観察されたメチル基の折れ曲がり（Fig. 2）はアクリジニウムイオンが光誘起電子移動によって一電子を受容してN原子が $sp^3$ 性を強めたことに起因する変化であることが支持された。

メチル基の折れ曲がり（Fig. 2）はN原子の $sp^3$ 性と関係する場合、折れ曲がりの方向はランダムに起こることが予想されるが、実際には結晶中で特定の方向に折れ曲がり（Fig. 2）が起きている。この現象を理解するために結晶中で原子や官能基が移動可能な空間を調べることが可能な反応空間を描画及び計算したところ [9]、メチル基の折れ曲がり（Fig. 2）は結晶中で特定の方向に折れ曲がり（Fig. 2）が起きている。この現象を理解するために結晶中で原子や官能基が移動可能な空間を調べることが可能な反応空間を描画及び計算したところ [9]、メチル基の折れ曲がり（Fig. 2）は結晶中で特定の方向に折れ曲がり（Fig. 2）が起きている。

晶中で広い空間の方向に起きていることがわかった (Fig. 4)。これは結晶中の光誘起構造変化が、結晶内で許容された範囲で起こることを明確に反映している。

一方  $\text{ClO}_4^-$  の回転及び移動に注目すると、 $\text{ClO}_4^-$  は反応空間から逸脱する構造変化をしているように見られる (Fig. 4, O1 原子が反応空間の外に出る位置変化をしている)。これは  $\text{ClO}_4^-$  が結晶内で立体的に不利な構造変化をしていることを意味する。そこで  $\text{ClO}_4^-$  の O1 原子に対する立体障害を検討したところ、立体障害は光誘起電子移動によって折れ曲がりを起こす *N* 位のメチルに起因しており、このメチル基の折れ曲がりによって O1 原子周辺の反応空間が広がることがわかった。さらに  $\text{ClO}_4^-$  の移動方向は結晶中で最近接するメシチレンの方向であることから (Fig. 4)、光誘起電子移動によって電子供与して正電荷を帯びたメシチレンと  $\text{ClO}_4^-$  の間の静電的な引力が作用することで、メチル基の折れ曲がりによって広がった空間に O1 が入るようにして  $\text{ClO}_4^-$  の回転及び移動が起こることがわかった。

以上のように  $\text{ClO}_4^-$  の構造変化が起こるには、 $\text{ClO}_4^-$  が“メチル基の折れ曲がりによる立体障害の低下”と“電子供与したメシチレンからの静電的相互作用”の2つの影響を受ける必要がある。つまり、 $\text{ClO}_4^-$  1 分子の周辺で少なくとも  $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  2 分子が光誘起電子移動状態に到達していることを意味する。これは  $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の電子移動状態が長寿命であるために結晶内では  $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の電子移動状態のドメインが形成されていることを反映している。ドメイン内では電子移動状態間の逆電子移動による失活が許容されるため、電子移動状態の寿命が見かけ上短くなることを説明できる。即ち、 $\text{ClO}_4^-$  の構造変化は、 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の電子移動状態が結晶中で逆電子移動が起こり得るドメインを形成するほど長寿命であることを立証している。

加えて、 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  のアクリジニウムイオンとメシチレンの相対配置が光誘起電子移動状態に到達しても結晶構造解析の精度内で直交が保持されていることも明らかになった。 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の長寿命性はアクリジニウムイオンとメシチレンを直交に配置するようにデザインし、両者の分子軌道を完全に分離させることに深く関係している。基底状態において両者が直交配置していることは既に知られていたが [3]、本研究で初めて電子移動状態においてもアクリジニウムイオンとメシチレンの直交配置が保持されていることを確認した。

## 5. おわりに

本研究では、Pump-Probe 単結晶 X線構造解析を用いて  $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  が可視光を吸収して光誘起電子移動状態に到達した瞬間の構造を直接観察することに成功した。観察した構造は *N* 位のメチル基の折れ曲がりとは結晶中に共存する  $\text{ClO}_4^-$  の移動及び回転であり、量子化学計算との比較や結晶構造の観察から、それぞれがアクリジニウムイオンの電子受容とメシチレンの電子供与を反映した構造変化であることを解明した。さらに  $\text{ClO}_4^-$  の移動及び回転が  $\text{Acr}^+\text{-$

Mes の電子移動状態のドメイン生成を反映した構造変化であることと、電子移動状態でもアクリジニウムイオンとメシチレンの直交配置が保持されていることから、 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の電子移動状態の長寿命性を確認及び説明した。これらの結果は、放射光を利用した Pump-Probe 単結晶 X線回折実験を利用することで  $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の光誘起構造変化の高精度観察によって得られた成果であり、今後さらに放射光の性質を活用した時間分解 X線回折実験を發させることで、より短時間の微小な分子構造変化のスナップショットを観察することができるようになることを期待できる。

(原稿受付日：2012年7月2日)

## 引用文献

- [1] P. Naumov, *Top. Curr. Chem.* **315**, 111 (2012).
- [2] M. Hoshino et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4569 (2012).
- [3] S. Fukuzumi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1600 (2004).
- [4] H. Kotani et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15999 (2004).
- [5] S. Fukuzumi et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (2012) in press; doi:10.1073/pnas.1119994109.
- [6] H. Imahori et al., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6617 (2001).
- [7] S. Nozawa et al., *J. Synchrotron. Rad.* **14**, 313 (2007).
- [8] Y. Ozawa et al., *J. Appl. Cryst.* **31**, 128 (1998).
- [9] Y. Ohashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5805 (1981).

## 著者紹介

星野 学 Manabu HOSHINO



東京工業大学 JST-CREST 産学官連携研究員

〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

TEL & FAX: 03-5734-2449

e-mail: mhoshino@chem.titech.ac.jp

略歴：2009年東京工業大学博士課程修了、日本学術振興会特別研究員、2010年東京工業大学産学官連携研究員。博士（理学）。最近の研究：時間分解単結晶 X線構造解析を利用した光誘起分子ダイナミクス の直接観察。

植草秀裕 Hidehiro UEKUSA



東京工業大学 准教授

〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

TEL & FAX: 03-5734-3529

e-mail: uekusa@cms.titech.ac.jp

略歴：1992年慶応義塾大学博士課程修了、東京工業大学助手、1999年東京工業大学准教授。博士（理学）。

最近の研究：粉末 X線結晶解析を利用した有機結晶相転移、光固相反応メカニズムの研究。

富田文菜 Ayana TOMITA



日本学術振興会特別研究員（高エネルギー加速器研究機構）  
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
TEL: 029-879-6185  
FAX: 029-879-6187  
e-mail: atomita@post.kek.jp

略歴：2009年東京工業大学博士課程修了，東京工業大学博士研究員，2011年日本学術振興会特別研究員。博士（理学）。

最近の研究：タンパク質 - 配位子相互作用の直接観測

腰原伸也 Shin-ya KOSHIHARA



東京工業大学 教授，JST-CREST  
研究代表者  
〒 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1  
TEL & FAX: 03-5734-2449  
e-mail: skoshi@cms.titech.ac.jp

略歴：1986年東京大学博士課程中退，東京大学助手，1991年理化学研究所研究員，1993年東京工業大学助教授，2000年東京工業大学教授。理学博士。

最近の研究：非平衡機能性物質の開発に向けた動的構造解析手法の開発。

佐藤篤志 Tokushi SATO



高エネルギー加速器研究機構  
研究支援員  
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
TEL: 029-879-6185  
FAX: 029-879-6187  
e-mail: tokushi.sato@kek.jp

略歴：2009年東京工業大学博士課程修了，高エネルギー加速器研究機構博士研究員，2012年高エネルギー加速器研究機構研究支援員。博士（理学）。

最近の研究：レーザーポンプ・X線プローブ実験

野澤俊介 Shunsuke NOZAWA



高エネルギー加速器研究機構 准教授  
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
TEL: 029-879-6020  
FAX: 029-864-3202  
e-mail: noz@post.kek.jp

略歴：2002年東京理科大学博士課程修了，名古屋産業科学研究所研究補助員，2003年高エネルギー加速器研究機構研究機関研究員，2004年科学技術振興機構研究員，2009年高エネルギー加速器研究機構特別助教，2012年高エネルギー加速器研究機構准教授。博士（理学）。

最近の研究：超短パルス量子ビームを用いた動的物性

足立伸一 Shin-ichi ADACHI



高エネルギー加速器研究機構 教授  
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
TEL: 029-879-6022  
FAX: 029-864-3202  
e-mail: shinichi.adachi@kek.jp

略歴：1992年京都大学博士課程修了，日本学術振興会特別研究員，理化学研究所研究員，2003年高エネルギー加速器研究機構准教授，2010年高エネルギー加速器研究機構教授。博士（工学）。

最近の研究：次世代放射光源を利用した研究事例の探索。

大久保敬 Kei OHKUBO



大阪大学 特任准教授  
〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1  
TEL: 06-6879-7369  
FAX: 06-6879-7370  
e-mail: ookubo@chem.eng.osaka-u.ac.jp

略歴：2001年大阪大学博士課程修了，日本学術振興会特別研究員，2004年科学技術振興機構研究員，2005年大阪大学客員准教授，2009年大阪大学特任准教授。博士（工学）。

最近の研究：ドナー・アクセプター連結系を用いた高選択的光触媒反応，金属内包フラーレンの電子移動化学

小谷弘明 Hiroaki KOTANI



筑波大学 助教  
〒 305-8571 茨城県つくば市天王台  
1-1-1  
TEL: 029-853-4318  
FAX: 029-853-6503  
e-mail: kotani@chem.tsukuba.ac.jp

略歴：2007年大阪大学博士課程修了，日本学術振興会特別研究員，2011年大阪大学特任研究員，筑波大学助教。博士（工学）。

最近の研究：機能性金属錯体の開発とその反応機構解明

福住俊一 Shunichi FUKUZUMI



大阪大学 教授，JST-ALCA  
研究代表者  
〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1  
TEL: 06-6879-7368  
FAX: 06-6879-7370  
e-mail: fukuzumi@chem.eng.osaka-u.ac.jp

略歴：1978年東京工業大学博士課程修了，インディアナ大学博士研究員，1981年大阪大学助手，1992年大阪大学助教授，1994年大阪大学教授。工学博士。

最近の研究：人工光合成複合システムの構築