1. 原子・分子の動きの可視化

ポンプ・プローブ単結晶X線構造解析による有機光触媒が“働く瞬間”の可視化

東京工業大学, JST-CREST 星野 学

Manabu HOSHINO: Visualization of an Organic Photocatalyst ‘in Action’ by a Pump-Probe Single Crystal X-ray Structure Analysis

Molecular structure of an organic photocatalyst, 9-mesityl-10-methylacridinium cation, at a photo-induced electron-transferred state was directly observed by a pump-probe single crystal X-ray structure analysis. Observed photo-induced structural changes were the bending of the *N*-methyl group and the positional change of perchlorate anion, which co-exists in the crystal. Those structural changes respectively represented the reduction of the 10-methylacridinium cation and the oxidation of the mesitylene by photo-induced electron transfer. The dihedral angle between 10-methylacridinium and mesitylene moieties at the electron-transferred state was almost identical with the ground one. This is a clear evidence for restriction of intramolecular back electron transfer and long-lived character of the electron-transferred state. The observed geometrical features will provide a solid basis for designing a novel artificial photosynthetic system.

1. はじめに

太陽光のエネルギーを利用した新しい化学反応の開発は、化石燃料や原子力エネルギーに代わる次世代エネルギーの創出の観点から高い関心を集めている。特に、植物の光合成反応中心における電荷分離を模倣した光触媒は、可視光のエネルギーを効率良く酸化還元反応に利用し、かつ繰り返し使用可能であると期待できることから、持続可能な次世代エネルギー技術の1つとして注目されている。この光触媒の機能を詳細に知るためには、光触媒が吸収した可視光のエネルギーをいかにして化学エネルギーに変換しているかをすることが重要である。

本稿では有機光触媒に注目して、その分子が吸収した可視光のエネルギーを化学エネルギーに変換した瞬間、すなわち光触媒として“働く瞬間”の分子構造について、単結晶X線構造解析による直接観察を行った研究例について紹介する。従来、光触媒反応などの分子の光誘起現象を構造的に解明する手法としては、主に分光法が用いられていた。これは光機能を発現する直前の状態（光励起状態）の寿命が多くの分子においてピコ秒～ナノ秒、長いものでもマイクロ秒程度であることから、短い時間幅のパルスレーザーを用いた分光実験が最適な研究手法であったためである。しかしながら分光法によって得られる情報は電子遷移や分子振動に関する情報が主であり、より詳細に光励起分子の構造を得ることが可能な研究手法が望まれていた。これに対して近年、放射光X線のパルス性を利用して結晶中に光励起分子が生成した瞬間の単結晶X線回折デ

ータを収集し構造解析を行う“ポンプ・プローブ単結晶X線構造解析”により、光励起状態の三次元的な分子構造の直接観察が発展しつつある。¹⁾ 著者らは最近この構造解析手法を用いて、有機光触媒の1つである9-メシチル-10-メチルアクリジニウムイオン (Acr^+-Mes) が光触媒として働く瞬間の分子構造の直接観察に成功したので、²⁾ その詳細を説明する。

2. Acr^+-Mes の光触媒機能

Acr^+-Mes は電子供与体（ドナー）のメシチレン（Mes）と電子受容体（アクセプター）の10-メチルアクリジニウムイオン (Acr^+) を共有結合で直接連結した分子である（図1）。 Acr^+-Mes は可視光を吸収した後に Acr^+ 部位の一重項励起状態 ($^1\text{Acr}^+-\text{Mes}$) を経由して、光誘起電子移動状態 ($\text{Acr}^{\bullet}-\text{Mes}^{+\bullet}$) に到達する。³⁾ $\text{Acr}^{\bullet}-\text{Mes}^{+\bullet}$ は 2.37 eV と非常に高いエネルギーを有し、このエネルギーを利用したさまざまな新しい光触媒反応が報告されている。⁴⁾ さらに、

図1 Acr^+-Mes の電子移動状態生成スキーム。(Scheme of generation of electron-transferred state of Acr^+-Mes .)

図2 Acr⁺-Mes の分子構造と分子軌道. (Geometry and molecular orbitals of Acr⁺-Mes.) (a) 結晶構造解析から得られた Acr⁺-Mes の分子構造. (b) 量子化学計算から得られた Acr⁺-Mes の HOMO (左) と LUMO (右).

Acr⁺-Mes⁺ は 203 K で 2 時間という驚異的な長寿命性を有することも報告されている.³⁾ 以上のような優れた光触媒能力および長寿命性を有することから, Acr⁺-Mes は新しい人工光合成システムを構築するうえで非常に重要な分子であると考えられている.

上記の Acr⁺-Mes⁺ の光機能を詳細に理解するうえで, その分子構造の観察は非常に重要な位置を占める. 図2に Acr⁺-Mes の基底状態の分子構造と, 量子化学計算から得られた Acr⁺-Mes の HOMO および LUMO を示す. Acr⁺-Mes は Acr⁺ 部位と Mes 部位が直交した配置で結合しているため, HOMO と LUMO はほぼ完全に分離している.³⁾ この軌道の分離は Acr⁺-Mes⁺ における両軌道の重なりを利用した分子内逆電子移動による失活の抑制, つまり Acr⁺-Mes⁺ の長寿命性を示唆しているが, これを明確に立証するには Acr⁺-Mes⁺ の三次元構造を直接観察することが特に有効である. すなわち, Acr⁺-Mes⁺ の詳細な分子構造を観察することができれば, Acr⁺-Mes の光機能が確かに電子移動状態生成による現象であることを裏付けるだけでなく, Acr⁺-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.

3. 実験室系での励起光連続照射下单結晶 X 線構造解析

Acr⁺-Mes⁺ の寿命は温度に対して顕著に依存し, 室温付近ではマイクロ秒のオーダーであるが, 先述のように 203 K に冷却すると 2 時間程度の長寿命性をもつようになり, さらに 77 K まで冷却すると無限大に近い寿命を示すようになる.³⁾ この温度依存性に注目すると, 77 K 付近の低温条件下で Acr⁺-Mes の単結晶に可視光を照射することで, 通常の結晶構造解析で検出可能な割合の Acr⁺-Mes⁺ を結晶中に生成することが可能であると発想できる. そこで著者らは実験室系の単結晶 X 線回折装置を用いて, 90 K の低温条件下で Acr⁺-Mes (ClO₄⁻) の単結晶にキセノンランプの可視光を照射しながら回折データを収集し, Acr⁺-Mes⁺ の結晶構造解析を試みた. しかし, 光

照射前と光照射下のデータについて構造解析から得られた分子構造を比較したところ, 両者の構造は誤差範囲以内で同一であった.

Acr⁺-Mes⁺ は長寿命であるにもかかわらず構造変化が観察されなかった要因として, 結晶中は分子どうしが密に近接していることが関係していると考えられる. Acr⁺-Mes のようなドナー-アクセプター連結分子において溶液中で拡散により分子どうしが近接し得る場合, 分子間逆電子移動が起こり, 孤立系と比べて電子移動状態 (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.⁵⁾ つまり, 上記の実験室系での単結晶 X 線構造解析では, 定常光の連続照射によって結晶中で電子移動状態の生成と分子間逆電子移動による失活が繰り返される定常状態の平均構造を解析している. このような定常状態の結晶構造解析でもいくつかの金属錯体において光励起構造変化を解析した研究例があるが,^{6,7)} Acr⁺-Mes (ClO₄⁻) のように非金属元素からなる分子の場合は結晶構造解析の座標精度が劣るため, 上記の実験では優位な変化が観察できなかったと考えられる.

4. ポンププローブ単結晶 X 線構造解析

実験室系の単結晶 X 線構造解析結果に基づき筆者らは, Acr⁺-Mes⁺ の構造を結晶解析によって観察するためには, 分子間逆電子移動による失活の影響が小さい状態の結晶からの X 線回折データを瞬間的に測定する時間分解実験が最適であると判断した. そこで, 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の PF-AR NW14A にて, レーザーで試料を励起 (ポンプ) した瞬間の X 線回折データを収集 (プローブ) し結晶構造解析を行うポンププローブ単結晶 X 線構造解析を行った. NW14A では PF-AR の 100 ps の時間幅をもって 794 kHz の繰り返し周波数で実験ハッチ内に導入されるパルス X 線を, X 線パルスセクターで 945 Hz に間引いて実験を行うことが可能である.⁸⁾ 945 Hz の繰り返し周波数は, 励起光源であるフェムト秒レーザーの発振周波数と同じであるため, 試料位置でレーザーと X 線のパルスを同期できる. レーザー光は, 光パラメトリック増幅器を使用して 475 nm の波長に変換して試料を励起した. この波長は試料の吸収端近傍であることから, 結晶の比較的内部まで励起光子は侵入可能である.

上記のポンププローブ条件で得られた X 線回折データについて, レーザー照射下 (On) と非照射下 (Off) の実測構造因子の差 [$F_{o(On)} - F_{o(Off)}$] を係数に用いたフーリエマップ (Photo-difference Fourier map)⁹⁾ の描画を行い, 光誘起による微小構造変化の観察を行った. このマップは通常の差フーリエマップと異なり, 光誘起による構造変化のみが差電子密度としてあらわになる. Photo-difference Fourier map の描画には, $F_{o(On)}$ と $F_{o(Off)}$ の間の系統誤差を最小化したデータセットの収集が必要である. イメージン

グプレート (IP) を検出器に使用した場合の系統誤差を最小化する測定方法として、On と Off の回折データを同一 IP フレームに少しずつ記録する“多重露光 IP 法”が考案されている。⁷⁾ CCD を検出器として使用する場合には装置の設計上多重露光法の適用は困難があるため、CCD の読み込みの早さを活かして On と Off の同一振動角領域の回折データを連続して測定し (0 ~ 3° 振動角の Off, 0 ~ 3° 振動角の On, 3 ~ 6° 振動角の Off, 3 ~ 6° 振動角の On …… の順にデータフレームを収集) 系統誤差を最小化する。¹⁰⁾ 本実験では CCD 検出器を用いたため、後者のデータ収集方法を適用した。

5. 構造解析結果と考察

5.1 電子移動状態生成の帰属

5.1.1 Acr⁺-Mes (ClO₄⁻) 中の光誘起構造変化

Acr⁺-Mes (ClO₄⁻) について、ポンププローブ単結晶 X 線構造解析を行った結果を図 3a に示す。Photo-difference Fourier map 中には、ClO₄⁻ 周辺と Acr⁺ 中のメチル基周辺に差電子密度が有意な水準で現れていた。図 3b には同じデータ収集方法で 2 つの Off のデータセットを測定し解析した結果を示す。このマップ中には $\pm 0.11 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 以下の差電子密度が全体に広がっていることから、Photo-difference Fourier map において $\pm 0.11 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 以上の差電子密度が有意であると判断できる。ClO₄⁻ とメチル基に注目して詳細に観察を行ったところ、ClO₄⁻ は回転を伴う移動を起こし、メチル基はアクリジン平面に対して折れ曲がる構造変化をしていることがわかった (図 4)。この差電子密度に基づき構造精密化を行ったところ、ClO₄⁻ は $0.144 (8) \text{ \AA}$ 移動し、メチル基は $10.3 (16)^\circ$ 折れ曲がることが明らかになり、結晶内に生成した光誘起種の占有率は 2 % 程度であることが示唆された。

5.1.2 Acr⁺-Ph (ClO₄⁻) との比較

Acr⁺-Mes (ClO₄⁻) で観察された光誘起構造変化が確かに Acr⁺-Mes⁺ の生成に起因していることは、誘導体の結晶である Acr⁺-Ph (ClO₄⁻) (Acr⁺-Ph = 9-フェニル-10-メチルアクリジニウムイオン) のポンププローブ単結晶 X 線構造解析から検討した。Acr⁺-Ph は Acr⁺-Mes と同じ可視光を吸収し一重項励起状態 (¹Acr⁺*-Ph) に到達するが、光誘起電子移動は起こらず速やかに失活する。¹¹⁾ つまり、Acr⁺-Ph (ClO₄⁻) のポンププローブ単結晶 X 線構造解析では、Acr⁺ 部位の一重項励起状態生成および熱失活による分子構造変化を調べることが可能である。Acr⁺-Ph (ClO₄⁻) の Photo-difference Fourier map を描画したところ、Acr⁺-Ph の構造変化に対応する差電子密度は実験誤差水準以内であり、ClO₄⁻ 周辺に誤差水準以上の差電子密度がわずかに観察された (図 5a)。ClO₄⁻ 周辺をより詳細に観察したところ、観察された差電子密度は熱失活に起因した振動運動を反映していることがわかった (図 5b)。上記の

図 3 On-Off と Off-Off を係数にした Acr⁺-Mes (ClO₄⁻) の差フーリエマップ。(Difference Fourier maps of Acr⁺-Mes (ClO₄⁻) using the coefficient of On-Off and Off-Off.) (a) On-Off のマップ (Photo-difference Fourier map). (b) Off-Off のマップ。等電子密度面は同じレベル ($\pm 0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) で描画している。

図 4 Acr⁺-Mes (ClO₄⁻) の光誘起構造変化。(Photo-induced structural change in Acr⁺-Mes (ClO₄⁻)). 左が Photo-difference Fourier map (実線：正、点線：負、破線：ゼロの電子密度、 $0.03 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ の等高線間隔で描画) で、右が対応する構造変化。

観察から、Acr⁺ 部位の一重項励起状態生成に伴う構造変化は実験水準以下の微小な変化であり、熱失活による分子構造変化は ClO₄⁻ 周辺に振動運動を反映した微小な差電子密度で現れることがわかった。これらの結果との比較から、Acr⁺-Mes (ClO₄⁻) で観察された ClO₄⁻ の回転を伴う移

図5 Acr⁺-Ph (ClO₄⁻) の光誘起構造変化. (Photo-induced structural change in Acr⁺-Ph (ClO₄⁻).) (a) 三次元の Photo-difference Fourier map ($\pm 0.1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ の等電子密度面で描画). (b) 上は ClO₄⁻ の周辺の Photo-difference Fourier map (実線: 正, 点線: 負, 破線: ゼロの電子密度, $0.01 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ の等高線間隔で描画) で, 下が Photo-difference Fourier map 中の O 周辺の差電子密度に対応する振動運動の模式図.

動とメチル基の折れ曲がりは, 確かに Acr⁺-Mes⁺ の生成を反映した構造変化であることが明らかになった.

5.2 反応空間を利用した光誘起構造変化の考察

5.2.1 メチル基の折れ曲がりに対する立体障害の影響

Acr⁺-Mes⁺ の生成に伴うメチル基の折れ曲がりについて, 理論計算および結晶中の立体障害の可視化・定量化を行った結果に基づき詳細に考察する. まず, Acr⁺ 部位の基底状態と一電子還元状態における電子分布の違いを, Gaussian09 を用いた自然軌道解析¹²⁾ から調べたところ, 還元によって Acr⁺ 中の N 原子の 2p_z 軌道の電子の割合が増大することがわかった. さらに両状態における各結合軌道の電子分布変化を計算したところ, 還元に伴い N 原子上に非共有電子対が局在化するようになることがわかった. すなわち, ポンププローブ単結晶 X 線構造解析で観察されたメチル基の折れ曲がりは, Acr⁺ が光誘起電子移動によって電子を受容することで N 原子上に生成した非共有電子対と, N-Me 結合電子が反発し, N 原子周辺の混成軌道の性質が sp² から sp³ に近づいたことに起因していることがわかった.

また, メチル基の折れ曲がりは結晶中でランダムに起こるのではなく図 4 中で下方向に選択的に起こる. この原因を, 結晶内でメチル基が動くことが可能な空間を可視化・定量化する反応空間¹³⁾ を計算して検討したところ, メチル基は結晶中でより広い空間の方向に折れ曲がることわかった (図 6a). つまり, Acr⁺-Mes⁺ の生成に伴う構造変化は結晶内で周辺分子を“掻き分けて”起こるのではなく, 立体障害の中で許容された空間内で起きていることが明確に示された.

図6 Acr⁺-Mes (ClO₄⁻) の反応空間と協同的構造変化. (Reaction cavity drawings and a cooperative geometrical change in Acr⁺-Mes (ClO₄⁻).) (a) メチル基周辺の反応空間と点線で 2 等分したときの体積. (b) ClO₄⁻ 周辺の反応空間. (c) Acr⁺-Mes⁺ の生成に伴う協同的構造変化. (a) (b) 中でネットで描画した領域が反応空間である.

5.2.2 ClO₄⁻ 周辺の協同的構造変化

ClO₄⁻ の回転に伴う移動についても ClO₄⁻ 周辺の反応空間を計算して検討したところ, ClO₄⁻ は反応空間の外に出る構造変化, すなわち結晶内で立体的に不利な構造変化をしていることがわかった (図 6b). この原因について ClO₄⁻ に近接する 2 つの Acr⁺-Mes の位置に注目して考察を行ったところ, ClO₄⁻ の観察された位置変化に対する立体障害は近接する Acr⁺-Mes のメチル基が原因であり, Acr⁺-Mes⁺ が生成しメチル基が折れ曲がることで ClO₄⁻ が移動可能な空間が結晶内に作られることがわかった. さらに, ClO₄⁻ の移動方向には最近接の Mes 基が存在することから (図 6c), メチル基の折れ曲がりによって空いた空間に ClO₄⁻ が移動するドライビングフォースは, Acr⁺-Mes の光誘起電子移動により生成された Mes⁺ と ClO₄⁻ の間の静電的相互作用であることがわかった.

また, 上記のように ClO₄⁻ の位置変化は近接する 2 つの Acr⁺-Mes が電子移動状態に到達することで起こる協同的構造変化であることが明らかになった. これは結晶中で Acr⁺-Mes⁺ は近接して存在していることを表しており, 冒頭で紹介した Acr⁺-Mes⁺ どちらの分子間逆電子移動による失活が結晶中で起こり得ることを示している. 一方, 分子内逆電子移動に関しては, Photo-difference Fourier map 中に Acr⁺ と Mes⁺ の二面角の変化を反映した差電子密度が有意な水準で現れていなかったことから, 図 2b で示し

た Acr^+ と Mes^{*+} の軌道の分離が保持されている, すなわち分子内逆電子移動が抑制されていることが確認できる. 以上の議論から, $\text{Acr}^+-\text{Mes}^{*+}$ は確かに長寿命性を反映した分子構造をしているが, 結晶中では Acr^+-Mes の近接配置により分子間逆電子移動が起こり, 見かけ上 $\text{Acr}^+-\text{Mes}^{*+}$ の寿命は短くなることが裏付けられた.

6. おわりに

本研究では, 有機光触媒 Acr^+-Mes が吸収した可視光のエネルギーを化学エネルギーに変換した瞬間の構造 ($\text{Acr}^+-\text{Mes}^{*+}$ の構造) を, ポンププローブ単結晶 X 線構造解析を用いて直接観察することに成功した. Acr^+ の生成はメチル基の折れ曲がりによって裏付けられ, Mes^{*+} の生成は結晶中に共存する ClO_4^- の位置変化に反映されていた. また, Acr^+ と Mes の二面角は $\text{Acr}^+-\text{Mes}^{*+}$ に到達してもほとんど変化していないことから, $\text{Acr}^+-\text{Mes}^{*+}$ の長寿命性が立証された. さらに, ClO_4^- の位置変化は複数の近接した $\text{Acr}^+-\text{Mes}^{*+}$ が関係した協同的構造変化から, 結晶中では $\text{Acr}^+-\text{Mes}^{*+}$ の寿命が分子間逆電子移動により見かけ上短くなることが裏付けられた. 本研究結果は新しい人工光合成システムを構築するうえで, 重要な設計方針を与えることが期待できる.

本研究は東京工業大学の腰原伸也教授, 植草秀裕准教授, 富田文菜博士 (現 KEK), KEK の足立伸一教授, 野澤俊介准教授, 佐藤篤志博士, 大阪大学の福住俊一教授, 大久保敬特任准教授, 小谷弘明博士 (現筑波大) との共同研究による成果である. また, 東京工業大学の大橋裕二名誉教授 (現いばらき量子ビーム研究センター) と上智大学の南部伸孝教授からは大変貴重なご意見を頂戴した. 末筆ではあるが, 皆様に感謝を申し上げる.

文 献

- 1) P. Coppens, J. Benedict, M. Messerschmidt, I. Novozhilova, T. Graber, Y. -S. Chen, I. Vorontsov, S. Scheins and S. -L. Zheng: *Acta Crystallogr. Sect. A*, **66**, 179 (2010).
- 2) M. Hoshino, H. Uekusa, A. Tomita, S. Koshihara, T. Sato, S. Nozawa, S. Adachi, K. Ohkubo, H. Kotani and S. Fukuzumi: *J.*

Am. Chem. Soc., **134**, 4569 (2012).

- 3) S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko and H. Lemmetyinen: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1600 (2004).
- 4) (a) S. Fukuzumi, K. Doi, A. Itoh, T. Suenobu, K. Ohkubo, Y. Yamada and K. D. Karlin: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 15572 (2012). (b) H. Kotani, K. Ohkubo and S. Fukuzumi: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15999 (2004).
- 5) M. Murakami, K. Ohkubo, T. Nanjo, K. Souma, N. Suzuki and S. Fukuzumi: *ChemPhysChem*, **11**, 2594 (2010).
- 6) (a) M. Hoshino, H. Uekusa, S. Sonoda, T. Ohtsuka and Y. Kaizu: *Dalton Trans.*, **2009**, 3805. (b) M. Hoshino, H. Uekusa and Y. Ohashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1362 (2006). (c) M. Hoshino, A. Sekine, H. Uekusa and Y. Ohashi: *Chem. Lett.*, **34**, 1228 (2005). (d) N. Yasuda, H. Uekusa and Y. Ohashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 933 (2004).
- 7) (a) M. Hoshino, H. Uekusa, H. Ishii, T. Ohtsuka, Y. Kaizu, Y. Ozawa and K. Toriumi: *Inorg. Chem.*, **49**, 7257 (2010). (b) Y. Ozawa, M. Terashima, M. Mitsumi, K. Toriumi, N. Yasuda, H. Uekusa and Y. Ohashi: *Chem. Lett.*, **32**, 62 (2003).
- 8) S. Nozawa, S. Adachi, J. Takahashi, R. Tazaki, L. Guerin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. sasaki, T. Mori, K. Ichiyani, H. Sawa, H. Kawata and S. Koshihara: *J. Synchrotron. Rad.*, **14**, 313 (2007).
- 9) M. D. Carducci, M. R. Pressprich and P. Coppens: *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2669 (1997).
- 10) P. Coppens, I. I. Vorontsov, T. Graber, M. Gembicky and A. Yu. Kovalevsky: *Acta Crystallogr. Sect. A*, **61**, 162 (2005).
- 11) K. Ohkubo, K. Suga and S. Fukuzumi: *Chem. Commun.*, **2006**, 2018.
- 12) J. P. Foster and F. Weinhold: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7211 (1980).
- 13) Y. Ohashi, K. Yanagi, T. Kurihara, Y. Sasada and Y. Ohgo: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5805 (1981).

プロフィール

星野 学 Manabu HOSHINO
東京工業大学, JST-CREST
Tokyo Institute of Technology and JST-CREST
〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1
2-12-1 O-okayama, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan
e-mail: mhoshino@chem.titech.ac.jp
最終学歴: 博士 (理学)
専門分野: 結晶化学
現在の研究テーマ: 短パルス X 線を利用した動的結晶構造解析