



Vibrational dynamics of solute in hydrogen-bonding liquid studied by nonlinear infrared spectroscopy

Okuda, Masaki

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2017-03-25

(Date of Publication)

2020-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6850号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006850>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏名 奥田 真紀

専攻 化学

論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

Vibrational dynamics of solute in hydrogen-bonding liquid studied by nonlinear infrared spectroscopy

非線形赤外分光法による水素結合性溶媒中における溶質分子の振動ダイナミクスに関する研究

指導教員 富永 圭介

In comparison to other molecular liquids, in water and alcohols, hydrogen bond (HB) network structures are formed among the molecules. Due to the collective motions of molecules, such as formation and dissociation of the HBs, the HB network structure is continuously evolving in time. Because this structural fluctuation causes the fluctuations in solute-solvent interactions, the static and dynamic properties of solutes (*e.g.* free energy surface, structural dynamics *etc.*) are significantly affected in hydrogen-bonding liquids. Consequently, in order to understand the mechanism of chemical reactions in hydrogen-bonding liquids, microscopic information on solute-solvent interactions and solvation dynamics around the solutes is indispensable.

It is well known that vibrational frequency of a solute is very sensitive to the change in the local environment around the solute (*e.g.* solute-solvent interaction and solvation structure). Therefore, femtosecond nonlinear infrared (IR) spectroscopy provides us rich information on solute-solvent interaction and molecular dynamics in solution. Generally, vibrational dynamics of a solute in solution can be categorized as the following three processes: (i) vibrational energy relaxation (VER), (ii) rotational relaxation, and (iii) frequency fluctuation. We can observe the first two vibrational dynamics by IR pump-probe spectroscopy and the third one by two-dimensional IR (2D-IR) spectroscopy. In this thesis, I investigated the vibrational dynamics of solutes in water and alcohols by IR pump-probe and two-dimensional IR (2D-IR) spectroscopies. Especially, by focusing on the molecular properties of a solute (*e.g.* charge distributions, hydrophobic and hydrophilic groups, structural degrees of freedom *etc.*), I revealed the solute-dependence of the experimentally observed vibrational dynamics in hydrogen-bonding liquids.

This thesis is composed as follows. In Chapter 1, I described the purpose of this thesis and background for the vibrational dynamics of a solute in solution. In Chapter 2, as theoretical and experimental backgrounds of 2D-IR spectroscopy, I derived the mathematical expression of 2D-IR spectra by using the time-dependent perturbation theory. In Chapter 3, I summarized ultrashort mid-

IR pulse generation method and optical setup for 2D-IR measurements. Following these three chapters, I described all the results obtained in this study from Chapter 4 to Chapter 8.

In Chapter 4, by using 2D-IR spectroscopy, I experimentally investigated the vibrational frequency fluctuations of 2-nitro-5-thiocyanate benzoic acid (abbreviated as NTBA) and thiocyanate anion (abbreviated as SCN^-) in H_2O . The charge distributions in the vibrational probes of NTBA and SCN^- are different: while SCN^- is negatively charged, the vibrational probe of an SCN group of NTBA is electrically neutral in part. Therefore, SCN^- is expected to possess stronger solute-solvent interactions than NTBA. Furthermore, since the SCN group of NTBA is attached to the hydrophobic group of an aromatic ring, one can expect that the hydration structure and water dynamics in the vicinity of the SCN group of NTBA are different from those around SCN^- . Consequently, the dependence of the SCN vibrational frequency fluctuations on the electric properties and hydrophobic effect can be examined. From the results of the 2D-IR measurements for NTBA and SCN^- in H_2O , I revealed that, regardless the difference in molecular properties between the vibrational probe molecules, the SCN vibrational frequency fluctuations of both the vibrational probe molecules are characterized by similar time constants of approximately 1 ps.

In Chapter 5, in order to understand the molecular origin of the experimentally observed slow SCN vibrational frequency fluctuations (*i.e.* 1-ps SCN vibrational frequency fluctuations) of NTBA and SCN^- in H_2O , I performed classical MD simulations and related theoretical analyses for these systems. To obtain deeper information on local environment around NTBA and SCN^- in H_2O , I investigated the hydration structure around the vibrational probe and solute-solvent HB dynamics. Reflecting the difference in charge distributions in the vibrational probes of the vibrational probe molecules, I found that SCN^- possesses more organized hydration structure than the SCN group of NTBA. Moreover, by calculating the HB correlation functions for NTBA/water and SCN^- /water systems, I revealed that SCN^- forms relatively stronger HB with surrounding water molecules than

NTBA. Moreover, based on the vibrational solvatochromism theory, I theoretically examined the SCN vibrational frequency fluctuations of NTBA and SCN^- in H_2O . By calculating the spatially-resolved SCN vibrational frequency fluctuations, I elucidated that NTBA feels electrostatic interactions from water molecules beyond its first hydration shell (approximately up to 7.0 Å away from the solute). I conclude that the electrostatic interactions with such “bulk-like” water molecules are considered to be responsible for the 1-ps SCN vibrational frequency fluctuations of NTBA in H_2O . On the other hand, by calculating the radial-dependence of the electrostatic potential on SCN^- , I found that the SCN vibrational frequency fluctuations of the ion in H_2O are almost dominated by the electrostatic interactions with water molecules within its first and second hydration shell ($< \sim 5$ Å from the ion), which is considered to result from the field-screening effect by the water molecules. By calculating the normalized total dipole moment time correlation function, I revealed that the collective motion of water molecules in the first and second hydration shell is similar to that in bulk. Moreover, by calculating the HB correlation function for water pairs in the first hydration shell of SCN^- , I elucidated that the HB dynamics between the water molecules is nearly bulk-like. Based on these result, I conclude that the slow SCN vibrational frequency fluctuations of SCN^- reflect the structural fluctuations of the HB network through interactions with water molecules directly hydrogen-bonded to the ion.

In Chapter 6, I examined the vibrational dynamics of two different N_3 -derivatized amino acids, Boc-3-azide-Ala-OH (dicyclohexylammonium) salt (abbreviated as N_3 -Ala) and *N*-Boc-cis-4-azide-L-proline (dicyclohexylammonium) salt (abbreviated as N_3 -Pro), and azide anion (abbreviated as N_3^-) in H_2O . Same as Chapter 4, by comparing the experimental results for the non-ionic vibrational probe molecules (*i.e.* N_3 -Ala and N_3 -Pro) with those for ionic one (*i.e.* N_3^-), I examined the dependence of the vibrational dynamics on the electric properties of the vibrational probe molecules. Moreover, while the N_3 group of N_3 -Ala connects to an alkyl chain, that of N_3 -Pro connects to a

pyrrolidine ring. Therefore, I discussed the difference in the vibrational dynamics of N₃-Ala and N₃-Pro from the viewpoint of the structural degrees of freedom around the N₃ group. By using 2D-IR spectroscopy, I revealed that the N₃ vibrational frequency fluctuations of N₃-Ala and N₃-Pro in H₂O can be characterized by time constants of approximately 1 ps, which is similar to that of N₃⁻ in H₂O. Based on the fact that the N₃ vibrational frequency fluctuations of N₃⁻ in water are theoretically shown to reflect the structural rearrangement of the HB network system, I conclude that those of N₃-Ala and N₃-Pro in H₂O are also controlled by the same water dynamics around the vibrational probe molecules. On the other hand, different from the N₃ vibrational frequency fluctuations of N₃⁻ in H₂O, those of the two N₃-derivatized amino acids proceed slower than the observation time of 2 ps. I consider that this frequency fluctuations are due to the hydration dynamics affected by the solutes and/or the structural fluctuations of solutes. From the polarization-controlled IR pump-probe measurements for N₃-Ala and N₃-Pro in H₂O, I found that the anisotropy decay of N₃-Ala is faster than that of N₃-Pro, which may indicate that structural flexibility around the N₃ group plays an importance role for the internal reorientation.

In Chapter 7, in order to obtain deeper understanding for the effects of the structural degrees of freedom around a vibrational probe on the rotational relaxation process of a solute, I performed anisotropy decay measurements for three different N₃-derivatized amino acids, N₃-Ala, N₃-Pro, and *N*-Boc-6-azide-norleucine (dicyclohexylammonium) salt (abbreviated as N₃-Nle), in primary 1-*n*-alcohol solutions (CH₃(CH₂)_{*n*}OH, *n* = 0 – 3). From the polarization-controlled IR pump-probe measurements, I found that the anisotropy decays of the vibrational probe molecules in 1-*n*-alcohol solutions possess three decay components due to inertial motion (< 100 fs), fast (sub-picosecond time scale), and slow reorientational motions (picosecond time scale). I found that the fast relaxation component shows no solute-dependence. Therefore, based on the wobbling-in-a-cone model, I assign the fast relaxation component to the local internal reorientation of the N₃ group without interactions

from the other intramolecular rotational motions. On the other hand, I elucidated that the slow relaxation component exhibits clear solute-dependence: as the structural flexibility around the N₃ group becomes higher, the anisotropy decay on picosecond time scale undergoes with a shorter time constant. Based on the temperature-dependent anisotropy decay measurements for the N₃-derivatized amino acids in 1-butanol, I assign the slow relaxation component to more global internal rotational motion of the N₃ groups group with interactions from the other intramolecular rotational motions (*e.g.* rotational motions of alkyl chain).

In Chapter 8, I examined the CO vibrational frequency fluctuations of two different 9-fluorenone-2-carboxylic acid (abbreviated as 9FL-2-COO⁻) and 9-oxofluorene-4-carboxylic acid (abbreviated as 9FL-4-COO⁻) in D₂O by 2D-IR spectroscopy. Since 9FL-2-COO⁻ possesses a COO⁻ group closer to the vibrational probe than 9FL-4-COO⁻, compared to 9FL-4-COO⁻ in D₂O, hydration structure and water dynamics around the vibrational probe of 9FL-2-COO⁻ is expected to be strongly influenced by the strong electrostatic interactions with the negatively charged COO⁻ group. Therefore, from the viewpoint of the structural difference in the position of the COO⁻ group, I compared the CO vibrational frequency fluctuations of 9FL-2-COO⁻ and 9FL-4-COO⁻ in D₂O. Furthermore, the vibrational probes of the two 9FL derivatives are neighboring to larger size of hydrophobic groups (*i.e.* fluorene ring) than those of NTBA, N₃-Ala, and N₃-Pro. Therefore, I investigated the hydrophobic effect of the fluorene ring on the CO vibrational frequency fluctuations of 9FL-2-COO⁻ and 9FL-4-COO⁻ in D₂O. From the comparison of the 2D-IR spectra between 9FL-2-COO⁻ and 9FL-4-COO⁻, I found that the HB dynamics between the CO group of 9FL-2-COO⁻ and water molecules becomes slower than that between 9FL-4-COO⁻ and water molecules. I conclude that the difference in the solute-solvent HB dynamics is likely due to the formation of bridged-type HBs among CO group, COO⁻ group, and a water molecule. From the 2D-IR experiment for 9FL-4-COO⁻ in D₂O, I found that the solute exhibits the CO vibrational frequency fluctuations with a time constant of 2.8 ps, which is

(奥田真紀：NO. 6)

relatively slower than the vibrational frequency fluctuations of the other systems in this study (*i.e.* NTBA/water, N₃-Ala/water, and N₃-Pro/water systems). As one possible origin of the slower CO vibrational frequency fluctuations of 9FL-4-COO⁻ in D₂O, I consider that the CO vibrational frequency fluctuations of the solute may be perturbed by the water dynamics, which is affected by the hydrophobic effect from the fluorene ring.

Ultimately, from the experimental and theoretical findings obtained in this doctoral thesis, I conclude that vibrational dynamics of a solute in hydrogen-bonding liquids strongly depends on the molecular properties of the vibrational probe molecule. Based on the detailed analysis, all the results are very helpful for understanding of molecular dynamics and solute-solvent interactions in complex systems, such as biomolecules in solution, revealed by IR pump-probe and 2D-IR spectroscopies.

氏名	奥田真紀		
論文 題目	Vibrational dynamics of solute in hydrogen-bonding liquid studied by nonlinear infrared spectroscopy 非線形赤外分光法による水素結合性溶媒中における溶質分子の振動ダイナミクスに関する研究		
審査 委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	富永圭介
	副査	教授	和田昭英
	副査	准教授	大塚利行
	副査	自然科学研究機構分子科学研究所・教授	斉藤真司
副査			印
要 旨			
<p>水やアルコールなどの水素結合性液体では、分子間水素結合による特異的なネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造は時々刻々変化しており、そのため系全体のポテンシャルエネルギーが動的に揺らいでいる。このような水素結合性の液体を溶媒として、溶質を導入すると、溶質の電子状態、振動状態もこの動的な揺らぎの影響を受ける。本研究では、この溶質分子の振動状態に注目し、振動状態のダイナミクスが、溶質-溶媒間のどのような相互作用により決まるのか、また溶媒のどのようなダイナミクスが溶質の振動状態の動的な挙動に影響を与えているのかということを明らかにすることを目的とした。</p> <p>溶質の振動状態の動的な挙動として、振動エネルギー緩和、振動プローブの回転緩和、また振動数の揺らぎの三つに注目した。手法としては、赤外短パルスを用いた三次の光学非線形分光であり、最初の二つについては、赤外ポンプ-プローブ分光、最後の三つ目については二次元赤外(2D-IR)分光を用いた。また、振動数揺らぎに対する分子論的な描像を得るために、分子動力学(MD)シミュレーションを行った。</p> <p>第1章のイントロに続き、第2章では、時間に依存する摂動論による、2D-IR 分光の理論的枠組みを紹介している。第3章では、装置についての記述があり、赤外短パルスの発生手法と 2D-IR 分光装置について詳述している。2D-IR 分光測定では、中赤外パルス光を3つに分け、そのうち2つをポンプ光、1つをプローブ光とした。ここで、2つのポンプ光間の遅延時間をコヒーレンスタイム(τ)、2番目のポンプ光とプローブ光間の遅延時間をポピュレーションタイム(T)と定義した。ある T において、τ をスキャンしながらプローブ光の強度変化を観測し、得られた時間領域の信号を波数領域へとフーリエ変換することで、2D-IR スペクトルを得た。2D-IR スペクトルは、時間 T だけ離れた異なる2つの時刻における振動数ω_1とω_2の間の相関関数である。これらの振動数の間に相関がある時は2D-IR スペクトルは対角方向に伸び、相関がなくなるにつれて2D-IR スペクトルは円形に近づく。この形状変化から溶質分子の振動数揺らぎの時間相関関数 $C(T)$ を決定することができ、信号の稜線の傾き(Center Line Slope ; CLS)を用いて、本研究ではこの形状変化を定量化した。</p> <p>第4章では水溶液中における非イオン性振動プローブを用いた2D-IRの実験を報告している。これまで、N₃⁻やSCN⁻などのイオンの水溶液中における振動数揺らぎが赤外3-パルスフォトンエコー法や2D-IR 分光により調べられてきた。学位申請者が所属する研究室では、振動プローブに関わらず、常に約1ピコ秒という振動数揺らぎを特徴づける時間が得られてきた。今までの振動プローブは全てイオン性であったため、今回非イオン性の振動プローブを用いることにより、振動数揺らぎを決める要因を調べた。本研究では、2-ニトロ-5-チオシアナト安息香酸(NTBA)およびSCN⁻を用い、H₂O 中におけるこれらのCN伸縮振動モードの振動数揺らぎを調べた。NTBAの振動プローブ(SCN基)は電気的に中性であるため、NTBA-H₂O間における相互作用はSCN⁻-H₂O間におけるそれとは異なると考えられる。各時刻 T におけるNTBAおよびSCN⁻の2D-IR スペクトルからCLSを得た。H₂O 中におけるNTBAおよびSCN⁻の $C(T)$ をモデル化し、実験結果を再現する最適パラメータを数値計算により決定した。数値解析の結果、NTBA およびSCN⁻の $C(T)$ における揺らぎの時定数τ_cはそれぞれ1.0 psおよび0.9 psであった。また、溶質分子周辺の遅い水のダイナミクスに由来すると考えられる定数項Δ_0がNTBAの $C(T)$ には含まれていなかった。</p> <p>第5章では、MDシミュレーションを用いた理論解析により、H₂O 中におけるNTBAおよびSCN⁻の振動数揺らぎを詳細に調べた。AMBER 12 計算プログラムにより、NTBA 水溶液およびNaSCN 水溶液に対して全2 ns(NVT条件: 293 K, 1.0 g/cm³)の古典MDシミュレーション計算を行った。各シミュレーション計算では、周期境界条件を課し、静電相互作用をParticle Mesh Ewald法により計算した。MDシミュレーション計算および振動 Stark 効果に基づいて、H₂O 中におけるNTBA およびSCN⁻の振動数揺らぎの理論解</p>			

氏名 奥田真紀

析を行った。MD シミュレーション計算から NTBA および SCN⁻の $C(T)$ を得た。これらの減衰曲線は3つの指数関数の和でフィッティングすることができ、NTBA および SCN⁻の $C(T)$ にはそれぞれサブピコ秒とピコ秒で減衰する成分が含まれていることが分かった。また、MD シミュレーション計算の解析から第1 溶媒和圏、第2 溶媒圏における溶媒の運動がどのように溶質の振動数揺らぎに影響を与えているかということも SCN⁻および NTBA について明らかにした。

第6章では、-N₃ (アジ基) を振動プローブとして導入した二種のアミノ酸誘導体、Boc-3-アジド-Ala-OH (N₃-Ala) と N-Boc-cis-4-アジド-L-プロリン (N₃-Pro)、を溶質として選んだ。また、比較として N₃⁻を測定した。溶質の振動ダイナミクスとして、振動エネルギー緩和、回転緩和、および振動数揺らぎを観測した。特に、N₃基の回転運動と N₃基が結合しているアルキル鎖の回転運動が協奏的に進行している可能性を明らかにした。

第7章では、第6章で述べた、多数の回転軸に関与する回転緩和に関する研究をさらに深めた。1-アルコール (CH₃(CH₂)_nOH, n=0-3) 溶液中における3種のアミノ酸誘導体 (N₃-Ala, N₃-Pro, N₃-Nle (ノルロイシン)) の回転緩和ダイナミクスの粘度依存性および温度依存性を調べた。これら3種のアミノ酸誘導体の N₃基近傍における構造柔軟性(構造自由度)は異なる。そのため、本研究で得られた回転緩和時間の粘度依存性あるいは温度依存性の比較から、N₃基近傍における構造自由度が観測される N₃基の回転緩和に及ぼす影響に関する詳細な知見が得られると期待できる。これらのアミノ酸誘導体において N₃の回転緩和には、数ピコ秒の遅い時定数 $\tau_{rot,1}$ とサブピコ秒の速い時定数 $\tau_{rot,2}$ を得た。減衰成分の強度比から、遅い時定数 $\tau_{rot,1}$ は N₃基の回転運動による回転緩和時間を表していると考えられる。また、この時定数 $\tau_{rot,1}$ は溶質分子に依存して大きく変化したことから、先行研究と同様、N₃基が結合しているアルキル鎖の回転運動が N₃基の回転緩和において重要であると考えられる。一方で、速い時定数 $\tau_{rot,2}$ は全ての溶質分子でほぼ同じであった。ここで、回転運動を起こす部分に振動モードがある場合、時間初期において素早く減衰する成分が観測される。したがって、この時定数 $\tau_{rot,2}$ は N₃基に関与する振動モードによる緩和成分を表している可能性が考えられる。

第8章では、9-フルオレンンの2位にカルボン酸が導入された 9FL-2-COO⁻と4位に導入されたそれ 9FL-4-COO⁻の水溶液中における、CO伸縮振動の2D-IR分光の測定を行った。9FL-4-COO⁻については、振動数揺らぎの時定数が2.8 psと通常測定されてきた1psよりも遅いダイナミクスが観測され、これはフルオレン環の疎水性により誘起された可能性をあげている。また、9FL-2-COO⁻については、カルボニル基とカルボキシル基の立体的な環境により、カルボニル基と水分子の水素結合の生成・開裂ダイナミクスを観測することに成功した。

以上、本研究は水素結合性液体中の溶質分子について、非線形赤外分光を用いて振動ダイナミクスの精密測定を行い、さらに分子動力学シミュレーションにより分子レベルでの解析を行ったものであり、水素結合性液体中における溶質分子の振動ダイナミクスについて重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の奥田真紀は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。