

## グルタミン酸結晶多形での<sup>17</sup>O磁気共鳴の密度汎関数理論による研究

Cavendish Laboratory, Warwick大学Pierre et Marie Curie大学の研究者たちは、NMR CASTEPを用いて、L-グルタミン酸塩酸塩の<sup>17</sup>O NMR (核磁気共鳴) スペクトルの帰属を行いました。周期的な結晶についてDFT (密度汎関数理論) による計算を行うことによって、グルタミン酸の複数の多形体についてNMRシフトを予測することができました。このシミュレーションによって、<sup>17</sup>O化学シフトの明確な帰属が可能になっただけでなく、水素結合の強さが増すとカルボニル酸素の遮蔽が増すという一般的な傾向も確認できました。しかし、この経験則は共鳴のピークを帰属するには十分ではなく、確実な帰属を行うにはNMR CASTEPを用いて完全な量子力学計算を行うことが必要です。

### 序文

酸素は有機物分子および生体分子の構造を決定する際に重要な要素となりますがこれは水素結合と密接に関連していることが多いためです。<sup>17</sup>Oの化学シフトの範囲は有機物分子中ではおよそ1000ppmに及ぶため、固体<sup>17</sup>O NMR法はユニークな価値のある分析手法となります<sup>1,2</sup>。さらに、<sup>17</sup>Oには正味の四極子モーメントがあり、したがって固体NMRスペクトルは、原子核における電場勾配 (EFG) によって強く影響を受けます。この電場勾配は、分子配列の影響を受けやすいことがわかっているもう1つの数値です。<sup>17</sup>Oの同位体の存在量が少なく、固体物質の化学シフトの測定が難題であるにもかかわらず、Lemaitreらは近年L-およびD-グルタミン酸塩酸塩についての<sup>17</sup>Oマジック角回転法 (MAS) NMRスペクトルを報告しました<sup>3</sup>。各々の原子サイトのピークを分離することは可能でしたが、シフトを特定の原子に明確に帰属させることはできませんでした。このような帰属は、これらの結晶の詳細な分子結合配列を理解し、水素結合により生じる変化を説明するのに必要です。

Journal of Physical Chemistry A の中で、どのようにDFTとGIPAW (gauge - including projector - augmented wave) 法を用いて、グルタミン酸の4つの多形体について<sup>17</sup>O化学シフトとEFGパラメータを計算したかが報告されています<sup>4</sup>。これらの結果を用いることにより、化学シフトを確実に帰属させ、水素結合がどのようにして遮蔽パラメータに影響を与えるかを示すことができました。高度な量子力学ソフトウェアであるNMR CASTEPを活用することにより、シフトを特定の酸素原子に帰属させる予測計算が可能になりました。これらの帰属は、後に実験によって確認されました。



図1 酸素原子の命名規則を示すグルタミン酸分子

## Organization

Cavendish Laboratory, Cambridge University of Warwick

Universite Pierre et Marie Curie

## Products

BIOVIA Materials Studio NMR CASTEP

### 計算

GIPAW法<sup>5</sup>を用いて計算を行いました。DFTによる計算では、ノルム保存擬ポテンシャル<sup>6</sup>、すなわちPerdew, Burke, Ernzerhof(PBE)<sup>7</sup>の交換相関関数を利用し、また80Ry(1088eV)の平面波エネルギーカットオフを用いました。

化学遮蔽テンソル $\sigma$ は、外部磁場 $B_{ext}$ と原子核の誘起磁場 $B_{in}$ との比です。すなわち、 $B_{in} = -\sigma B_{ext}$ です。

等方性遮蔽 $\sigma_{iso}$ は、 $\sigma$ のトレースとして定義され、 $\sigma_{iso} = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$ となり、NMR CASTEPを用いて計算できます。しかし、実験では一般的に、ある基準値 $\sigma_{ref}$ と比較して化学シフト $\delta_{iso}$ を測定します ( $\delta_{iso} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso}$ )。<sup>17</sup>Oの場合、参照物質は液体の水であり、 $\sigma_{ref}$ を明確に計算するのではなく以下のように推論します。

化学シフトのほかに、電場勾配 (EFG) テンソルについても計算しました。対角化したEFGから、実験で求めた次のような2つのパラメータを抽出することができます。

- 四極子結合定数、 $CQ = eV_{zz}/h$
- 非対称パラメータ、 $\eta Q = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$

ここで、 $h$ はPlanck定数であり、 $V_{ii}$ は対角行列EFGの構成要素です。

Species	Calculated $\delta$	Observed $\delta$
O1	177.6	172.5
O2	316.9	322
O3	311.0	315
O4	198.0	187

表1 L-グルタミン酸塩酸塩の化学シフト計算値vs.化学シフト観測値(参考資料4より)

### 結果

グルタミン酸分子には、2つの水酸基と2つのカルボニル基の酸素原子が含まれています。L-グルタミン酸塩酸塩の実験結果では、水酸基の酸素とカルボニル基の酸素を容易に区別できます。しかし、それぞれ対になっているものについては、O<sub>1</sub>とO<sub>4</sub>、あるいはO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>を区別できる明確な証拠はありません(図1参照)。しかし、コンピュータによる計算結果では、明確な帰属が得られます。

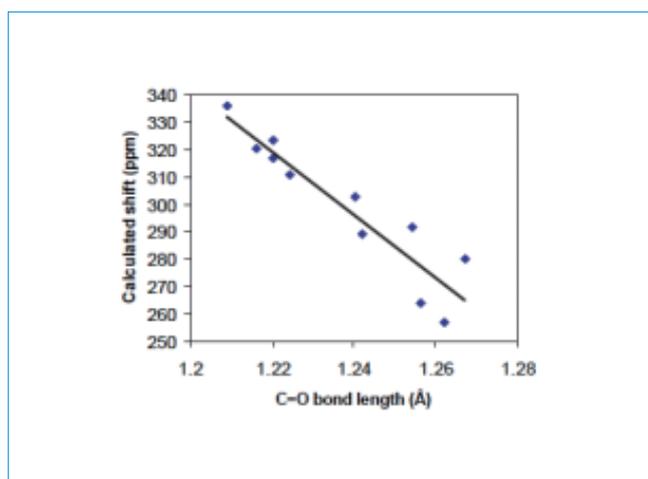
水については $\sigma_{ref}$ を計算するのではなく、実験を参照す

ることによって得られます。すなわち、計算した $\sigma_{iso}$ と観察した化学シフトについての最小二乗フィットによって、 $\sigma_{ref}$ の最適値 (255.0ppm) が得られます。この値を用いると、表1に要約したように、計算したシフトと観察したシフトを比較できます。

さらに、グルタミン酸のすべての多形体について、同じ参照値を用いて $\delta_{iso}$ を計算できます。表1の帰属は、近年の実験的証拠<sup>8</sup>によってさらに支持されています。

Yatesと同僚たち<sup>4</sup>は、次に水素結合度と<sup>17</sup>O化学シフトの相関関係に注目しました。水素結合の強さを数値化するのはかなり難しいですが、関連するパラメータはカルボニル結合そのものの長さであり、これは水素結合の強さによって変わります。

図2に、算出した $\sigma_{iso}$ に対するC=O結合の長さの影響を示します。これによって、一般的な傾向が裏付けられます。すなわち、水素結合の強さが増すと、カルボニル基酸素の遮蔽が増します。同様の傾向がCQと $\eta$ Qについても見られます<sup>4</sup>。直線回帰によってぴったりフィットしますが、このラインに基づく経験則は、共鳴を確実に帰属させるのに十分なほど正確ではありません。確実性を求める場合は、NMR CASTEPを用いて完全な量子力学計算を行うことが必要です。



<sup>17</sup>O 等方性シフト計算値とC=O 結合長

## 参考文献

1. Kintzinger, J. P. Oxygen NMR Characteristic Parameters and Applications. In NMR Basic Principles and Progress, Diehl, P., Fluck, E. R. K., Eds., Springer: New York, 1981.
2. Klemperer, W. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1978, 17, 246.
3. Lemaitre, V., Pike, K., Watts, A., Anupold, T., Samoson, A., Smith, M., Dupree, R. Chem. Phys. Lett., 2003, 371, 91.
4. Yates, J.R., Pickard, C.J., Payne, M.C., Dupree, R., Profeta, M., and Mauri, F. Phys. Chem. A, 2004, 108, 6032.
5. Pickard, C., Mauri, F. Phys. Rev B, 2001, 63, 245101.
6. Troullier, N., Martins, J. Phys. Rev. B, 1991, 43, 1993.
7. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865.
8. Pike, K. J., Lemaitre, V., Kukul, A., Anupold, T., Samoson, A., Howes, A. P., Watts, A., Smith, M. E., and Dupree, R., J. Phys. Chem. B., 2004, 108, 9256.