

Table 1. Calculated ^{31}P -NMR-GIAO chemical shifts (isotropic value) [ppm] by B3LYP/6-311+G(2*d,p*) and HF/6-311+G(2*d,p*).

Model	Calculated δ from the reference of H_3PO_4		
	B3LYP/6-311+G(2 <i>d,p</i>)	HF/6-311+G(2 <i>d,p</i>)	δ_{exp} [1]
1 (SM)	+8.80	+10.81	-0.09
2 (SM)	+7.85	+10.69	-0.09
1' (DHSM)	+8.62	+10.60	+0.12
2' (DHSM)	+7.98	+10.98	+0.12

実際の実験ではクロロホルム溶媒を用いているため、比誘電率 $\epsilon_r=0\sim 8$ の条件下で溶媒効果を考慮した構造最適化を B3LYP(IEF-PCM)/6-31G(*d,p*)レベルで行った。気相での構造に比べ、溶媒中では分子内水素結合が短くなる傾向にあり、ホスホコリン基の立体構造に僅かな変化を及ぼした。この構造を用いた化学シフト変化を Table 2 に示した。ここでも実験値との傾向が一致し、安定構造 **2** および **2'** が有力な候補であるといえる。

Table 2. Differences of calculated ^{31}P -NMR-GIAO chemical shifts between SM and DHSM models [ppm] by B3LYP/6-311+G(2*d,p*)/B3LYP(IEF-PCM)/6-31G(*d,p*).

ϵ_r	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_2$	$\Delta\delta_{\text{exp}}$ [1]
Gas	-0.17	+0.13	
2	-0.63	+0.03	
4	-0.63	+0.38	+0.21
8	-0.76	+0.27	

本研究で用いた SM および DHSM モデルは足部を持たない単量体である。そのため、モデルの拡張によって lipid-lipid 間の分子間相互作用を含めた分光学的諸量の変化の検討や、分子間水素結合の役割を明らかにする必要があると考える。

【参考文献】

- [1] S. R. Ferguson, D. Borchman, and M. C. Yappert, *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* **37**, 1703-1706 (1996).
- [2] M. C. Talbott, I. Vorobyov, D. Borchman, G. K. Taylor, D. B. Dupre, and M. C. Yappert, *Biochim. Biophys. Acta* **1467**, 326-337 (2000).
- [3] D. Tang, D. Borchman, M. C. Yappert, G. F. Vrensen, and V. Rasi, *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* **44**, 2059-2066(2003).
- [4] K. Sugimori, H. Kawabe, H. Nagao, and K. Nishikawa, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 2935-2942(2008).
- [5] E. Cancès; B. Mennucci, and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **107**, 3032-3041 (1997).
- [6] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347-1363(1993).
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. Gaussian 03, Rev. E. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).