

水和 Choline Dihydrogen Phosphate 水溶液の溶液構造に及ぼす濃度効果

(防衛大¹⁾) ○柿沼 慧夢王¹・竹清 貴浩¹・吉村 幸浩¹

Concentration Effect on Solution Structure of Aqueous Choline Dihydrogen Phosphate solutions (¹*National Defense Academy*) ○Kenou Kakinuma,¹ Takahiro Takekiyo,¹ Yukihiro Yoshimura¹

Recently, aqueous ionic liquids (ILs) solutions have focused on the application in the bioscience field. In particular, choline dihydrogen phosphate ([Chl][dhp]), a hydrated IL, is attracting attention as a biosolvent that is superior to conventional solvents for protein preservation¹⁾. We focused on the possibility of cryo-protectant for proteins using [Chl][dhp]. Although it has been reported that water molecules are involved in the processes responsible for the superior biosolvent properties of aqueous [Chl][dhp] solutions²⁾, the structural changes in [Chl][dhp] are still unclear. In this study, Raman spectroscopy and density functional theory were used to investigate the structural changes (the *trans-gauche* equilibrium of the [Chl]⁺ and [dhp]⁻ states) in aqueous [Chl][dhp] solutions over a wide concentration range ($x = 80\text{--}99$ mol%water). Remarkably, [dhp]⁻ changed from a multimer to monomer at $x \sim 90$ with increasing x . This change caused an increment in the degrees of freedom of [Chl]⁺ and an increment of the *gauche* form. Present results that the solution structure of aqueous [Chl][dhp] solution changes from an associated state to a dissociated state around $x \sim 90$.

Keywords : *Ionic liquid; Solution structure; Raman spectroscopy*

イオン液体(IL)と水との混合溶液は、近年、バイオサイエンス分野への応用展開が期待されている。特に、水和 IL として知られる choline dihydrogen phosphate ([Chl][dhp]) は、蛋白質の保存媒体等、新規生体溶媒として注目されている¹⁾。これらの結果を踏まえ、我々は[Chl][dhp]を用いた蛋白質の凍結保存媒体としての可能性に着目した。しかしながら、[Chl][dhp]水溶液の優れた生体溶媒として、水分子が関与していることが指摘されているものの²⁾、[Chl][dhp]自体の構造変化については不明な点が多い。そこで、本研究では、[Chl][dhp]を蛋白質の新規凍結保存媒体としての基礎知見を得るために、ラマン分光法及び密度汎関数法を用いて、幅広い濃度領域($x = 80\text{--}99$ mol%water)における[Chl][dhp]水溶液の溶液構造変化([Chl]⁺の *trans-gauche* 平衡と[dhp]⁻の状態)を調べることにした。その結果、[dhp]⁻は、水の濃度増加に伴い、 $x \sim 90$ で会合体から単量体に変化することが分かった。この[dhp]⁻の状態変化に伴い、[Chl]⁺の自由度は増加し、*gauche* 体が増加することが分かった。本研究の結果から、[Chl][dhp]水溶液の溶液構造は、 $x \sim 90$ 付近で会合状態から解離状態へ変化することが明らかになった。

1) Ionic liquids as stabilization and refolding additives and solvents for proteins. K. Fujita, in *Application of Ionic Liquids in Biotechnology*, **2018**, 215-226, Springer.

2) Is seven the minimum number of water molecules per ion pair for assured biological activity in ionic liquid–water mixtures? H. Ohno, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 14454-14460.