

# イオン移動度質量分析と量子化学計算による 分子内長距離プロトン移動の反応経路探索

(東北大院理) 大下 慶次郎

keijiro.ohshimo.d1@tohoku.ac.jp

【序】 エレクトロスプレーイオン化 (ESI) で生成されるプロトン付加分子イオンでは、プロトンが付加する分子内の置換基の違いから複数の構造異性体 (プロトマー) が存在する。ベンゾカイン (*p*-アミノ安息香酸エチル) 分子 ( $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ , BC) では、分子内の  $\text{NH}_2$  基の窒素原子か、 $\text{C=O}$  基の酸素原子のいずれかにプロトンが付加することで2種のプロトマー (N-, O-プロトマー) が生成する。これらはイオン移動度分析と赤外光解離による実験<sup>1)</sup>から構造が同定されているが、各プロトマーの反応性に関する研究は少ない。本研究ではプロトン付加ベンゾカイン ( $\text{BC}\cdot\text{H}^+$ ) と  $\text{NH}_3$  との衝突反応実験を行い、反応前後のプロトマーの存在比をイオン移動度質量分析により観測した。

【実験方法】 実験には自作のイオン移動度質量分析装置を用いた。3%の酢酸を含む 1 mM のベンゾカイン溶液 (溶媒:  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) を調製し、ESI 法でイオンを生成した。生成した  $\text{BC}\cdot\text{H}^+$  を四重極イオントラップ (QIT) に導入し、90 ms の間トラップした。その後、 $\text{N}_2$  を緩衝気体としたイオン移動管にイオンを入射した。イオン移動度分析にて2種類のプロトマーを分離し、その後、質量分析計により観測した。 $\text{BC}\cdot\text{H}^+$  のイオン移動度分析における到達時間分布から各プロトマーの存在比を求めた。また、 $\text{NH}_3$  分子を用いた反応実験では、QIT あるいはイオン移動管に  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  混合気体を導入することで、反応気体の有無によるプロトマーの存在比の変化を観測した。

【結果と考察】  $\text{BC}\cdot\text{H}^+$  の到達時間分布を図1に示す。イオン移動管に  $\text{N}_2$  のみを導入したとき[図1(a)]には3本のピークが観測され、先行研究<sup>1)</sup>から、到達時間の短い順に O-プロトマー、N-プロトマー、 $\text{BC}\cdot\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})$  から生成した N-プロトマーに帰属した。イオン移動管に  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  を導入したときの  $\text{BC}\cdot\text{H}^+$  の到達時間分布[図1(b)]では、図1(a)と比較して N-プロトマーが減少し、O-プロトマーが増加した。GRRM<sup>2)</sup>を用いた反応経路探索計算を併用することで、 $\text{BC}\cdot\text{H}^+$  と  $\text{NH}_3$  との反応では、1 個の  $\text{NH}_3$  分子がプロトンを  $\text{NH}_2$  基から  $\text{C=O}$  基へ運ぶ分子内長距離プロトン移動経路の存在が明らかとなった<sup>3)</sup>。講演では、*m*-アミノ安息香酸エチルなど、置換基の位置が異なる分子についての実験結果も述べる。

【参考文献】 1) S. Warnke *et al.*, *JACS* **137**, 4236 (2015).

2) S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *PCCP* **15**, 3683 (2013).

3) K. Ohshimo, S. Miyazaki, K. Hattori, F. Misaizu, *PCCP* **22**, 8164 (2020).

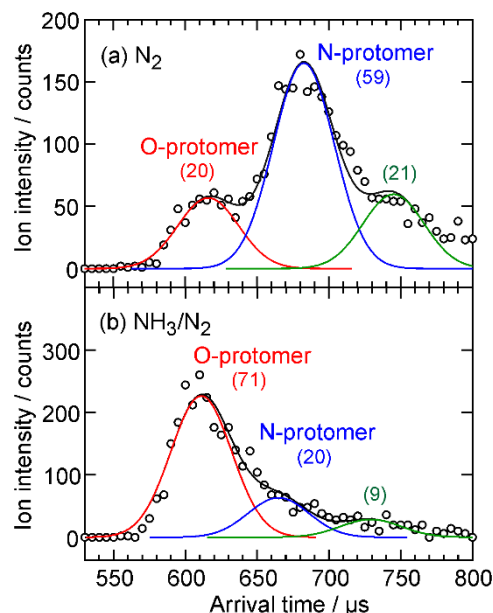


Fig.1. Arrival time distributions of  $\text{BC}\cdot\text{H}^+$ . (a)  $\text{N}_2$  buffer gas, and (b) 0.5%  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  buffer gas in the ion drift tube. Each relative area of three bands is shown in parenthesis.