

## 低温イオントラップとイオン移動度質量分析を用いたプロトン付加アミノ安息香酸におけるプロトン移動の温度依存性の研究

(東北大院理<sup>1</sup>・東北大理<sup>2</sup>)

○大下 慶次郎<sup>1</sup>・高崎 佑也<sup>2</sup>・角田 健吾<sup>1</sup>・伊藤 亮佑<sup>1</sup>・美齊津 文典<sup>1</sup>

Temperature Dependence of Proton Transfer in Protonated Aminobenzoic Acid Studied by Cryogenic Ion Trap and Ion Mobility–Mass Spectrometry

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Tohoku University, <sup>2</sup>Faculty of Science, Tohoku University)

○Keijiro Ohshimo,<sup>1</sup> Yuya Takasaki,<sup>2</sup> Kengo Tsunoda,<sup>1</sup> Ryosuke Ito<sup>1</sup>, Fuminori Misaizu<sup>1</sup>

Protonated aminobenzoic acid formed in the gas phase by electrospray ionization was accumulated in an ion trap, and isomers were separated by cryogenic ion mobility-mass spectrometry. In addition, ammonia was introduced into the ion trap to induce a proton transfer reaction. When the ion trap was cooled by liquid nitrogen, a complex ion of protonated aminobenzoic acid with ammonia was observed. On the other hand, this complex was hardly observed when the ion trap was kept at room temperature. The structure of this complex ion, an intermediate in the proton transfer reaction, was assigned from the measurement of collision cross section. **Keywords:** Proton Transfer, Aminobenzoic Acid, Protonated Molecule, Ion Mobility–Mass Spectrometry

エレクトロスプレーイオン化により気相に生成したプロトン付加 *p*-アミノ安息香酸 ( $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{H}^+$ ,  $\text{PABA}\cdot\text{H}^+$ ) をイオントラップで蓄積した後、低温イオン移動度質量分析 (IM-MS) を用いて構造同定した。溶媒に  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{COOH}$  を用いた場合、 $\text{PABA}$  の  $\text{NH}_2$  基にプロトンが付加した  $\text{PABA}\cdot\text{H}^+$  の N-protomer のみが観測された。次にイオントラップへ 0.005%  $\text{NH}_3/\text{He}$  を 10 sccm の流量で導入すると、 $\text{C}=\text{O}$  基にプロトンが付加した O-protomer が N-protomer とともに観測された。さらにイオントラップを液体窒素で冷却したところ、 $\text{PABA}\cdot\text{H}^+$  に  $\text{NH}_3$  が付加した錯体 ( $\text{PABA}\cdot\text{H}^+\cdot\text{NH}_3$ ) が観測された (図 1)。図 1 の  $\text{PABA}\cdot\text{H}^+\cdot\text{NH}_3$  の到達時間から、この錯体の He との衝突断面積は  $97.6 \text{ \AA}^2$  と決定され、O-protomer に  $\text{NH}_3$  が結合した錯体に帰属された。一方、イオントラップが室温の場合、この錯体はほとんど観測されなかった。この実験と反応経路探索計算から、この錯体は N-protomer と  $\text{NH}_3$  とのイオン分子反応により O-protomer を生成するプロトン移動反応の反応中間体であると結論した。この反応は、 $\text{PABA}\cdot\text{H}^+$  と類似した構造をもつプロトン付加ベンゾカインで観測されたのと同様のビークル機構<sup>1)</sup>により進行すると考えられる。

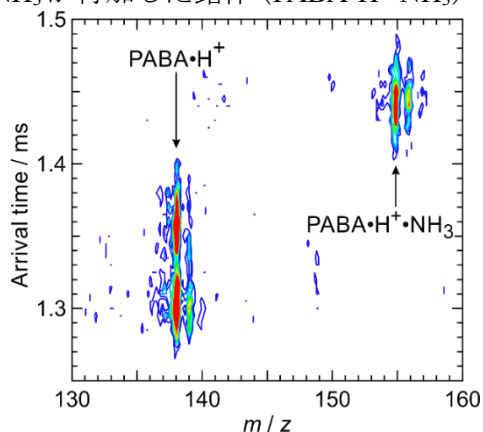


図 1. 低温 IM-MS で得られた到達時間–質量 2 次元プロット

1) K. Ohshimo, S. Miyazaki, K. Hattori, F. Misaizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 8164.