

## イオン移動度質量分析装置を用いた シクロヘキセンから生成した $C_5H_7^+$ の構造

<sup>1</sup>大阪府立大院理

○岩本賢一<sup>1</sup>, 中西利基<sup>1</sup>

### Structure analysis of $C_5H_7^+$ from cyclohexene precursor using ion mobility/TOF mass spectrometer

○Kenichi Iwamoto<sup>1</sup>, Toshiki Nakanishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

**【Abstract】** We constructed a new ion mobility spectrometer (IMS) with high ion transmission efficiency using radio-frequency (RF) electric field. To measure the exact value of reduced mobility  $K_0$  at low Td ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$ ), two ion gates are installed in the IMS. The  $K_0$  values of  $O_2^+$  and  $C_6H_6^+$  ions are measured as a function of Td. In addition, the  $K_0$  of  $CH_3OCH_2^+$  fragment ions is measured. These  $K_0$  measurement results are consistent with previous results obtained using electrostatic drift tube apparatus. The structure of  $C_5H_7^+$  from cyclohexene ( $C_6H_{10}$ ) was calculated using the value of  $K_0$  measurement. The cyclic structure was obtained by the result, and consistent with the prediction of ab initio calculation.

**【序】** イオンモビリティ分析計(IMS)は、電場による加速と緩衝ガス分子との衝突による減速を繰り返すことで、イオンの速度が一定となり、この一定速度から換算移動度 ( $K_0$ ) を取得する装置である。 $K_0$  は式 (1) で示され、その値からイオンの同定と構造情報の取得が可能である。

$$K_0 = \frac{v_d N}{N_0 E} \quad (1)$$

ここで、 $v_d$  はイオンの速度、 $N$  はバッファガスの数密度、 $N_0$  は Loschmidt number ( $N_0 = 2.687 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) である。また、 $E/N$  は Td を用いた。 ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$ ) 緩衝ガスとイオンの衝突による衝突積分について、構造情報が引き出せる断面積  $\Omega$  と  $K_0$  の関係は式 (2) で表わされる。

$$K_0 = \frac{3ze}{16N_0} \left( \frac{2\pi}{\mu k T_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega(T_{\text{eff}})} \quad (2)$$

$ze$  はイオンのチャージ、 $\mu$  は換算質量、 $T_{\text{eff}}$  は有効温度を示す。

近年、高い検出感度と同定精度を有するイオン移動度装置が開発されている。本研究では、高周波電場を利用し、イオンの通過効率が低い、新規 IMS を製作し、飛行時間質量分析計(TOF-MS)と組み合わせた装置を作製した。装置全体の性能を検証するとともに、シクロヘキセンの解離イオン  $C_5H_7^+$  の構造を  $K_0$  から判別した。

**【方法 (実験)】** 開発した装置の概略図を Fig.1 に示す。本装置の構成は、メタステーブルイオン源、イオントラップ、IMS、直交加速電極と TOF-MS からなる。イオン源と TOF-MS はそれぞれ TMP で排気しており、IMS を設置したチャンバーは真空ポンプによる排気は行っていない。IMS の作動条件は、圧力 120 Pa 以下、温度は室温、

電場 5V/cm である。緩衝ガスには He を用いており、IMS のチャンバーは 1mm のスリットによって各真空チャンバーと隔離されている。IMS を用いたイオンの構造分離能力は装置の全長に依存するため、長い IMS を作製する傾向にある。今回、高周波電圧を利用し、イオンの閉じ込めを行い、高い通過効率を達成した。IMS の全長は 22.6 cm である。装置全体の性能を検証するために、 $O_2^+$ 、 $C_6H_6^+$  と  $C_2H_5O^+$  のイオンについて、換算移動度測定を Td に対して行った。 $C_2H_5O^+$  は異性体が存在する。今回、クロロエチルメチルエーテルのフラグメントイオンである  $CH_3OCH_2^+$  について換算移動度を測定した。その結果を Fig.2 に示す。過去の報告と良い一致を示したため、本装置はフラグメントイオンの構造解析を行うことが可能である。

【結果・考察】シクロヘキセン( $C_6H_{10}$ ) から生成したフラグメントイオン  $C_5H_7^+$  は、5 員環構造であると質量分析の結果と解離経路から推定されている。[2] 解離イオンは生成経路が多数存在するため、構造を決定することは困難である。今回、移動度測定によって  $C_5H_7^+$  の構造を解析した。 $C_5H_7^+$  の有効温度( $T_{eff}$ ) に対する換算移動度( $K_0$ ) の測定結果を Fig.3 に示す。実線は MOBCAL を用いた直線構造と環状構造の  $K_0$  の値を示している。 $C_5H_7^+$  の実験結果は MOBCAL の計算結果と完全に一致していないが、環状構造に近いことから、5 員環構造であると判別できる。合計 4 種類の  $C_5H_7^+$  の異性体についても換算移動度を計算した。5 員環構造が最安定構造であり、断面積が最も小さいという結果が得られた。このことから、今回測定した  $C_5H_7^+$  は文献 2 で提案されている解離機構によって生成していると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] P. W. Harland *et al.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 2039 (1986).  
 [2] J. Chen, *et al.* *J. Mass Spectrom.*, **51**, 169 (2016).

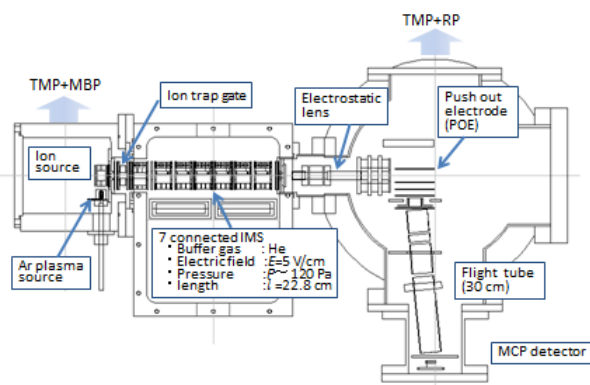


Fig. 1. Schematic diagram of the IMS/oa TOF-MS.

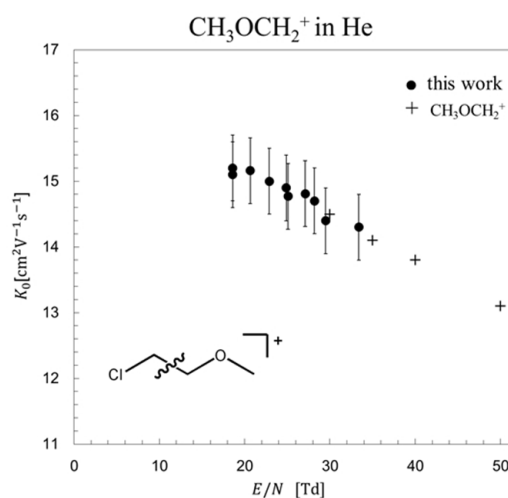


Fig.2.Reduced mobilities  $K_0$  of  $C_2H_5O^+$  ( $m/z$  45) in He buffer gas at 293 K as a function of  $E/N$ . The  $C_2H_5O^+$  ions are produced from 2-methoxyethyl chloride.

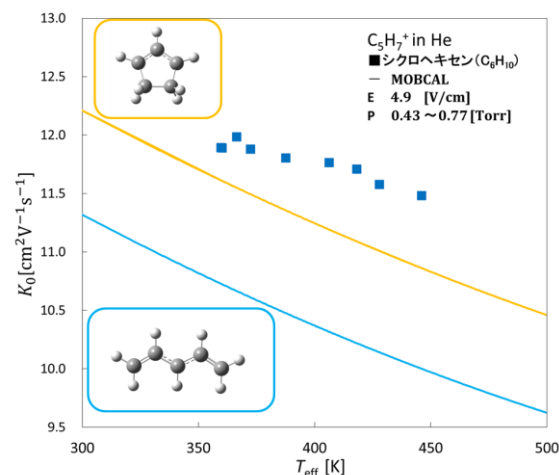


Fig. 3. Comparison of measured and calculated mobilities  $K_0$  of  $C_5H_7^+$  in He at 297K.