

DISS. ETH Nr. 16455

Steps towards Structural Information in ESI-MS Gas Phase Investigations

A dissertation submitted to the

EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH

in partial fulfillment of the requirements

for the degree of

Doctor of Natural Science

presented by

Rolf Dietiker

Dipl. Chem., ETH Zürich

born 17.08.1975

citizen of

Bülach (ZH) and Thalheim (AG)

accepted on recommendation of

Prof. Dr. Peter Chen, examiner

Prof. Dr. Detlef Günther, co-examiner

Zürich, 2005/6

Abstract

Electrospray mass spectrometry (ESI-MS) gas phase methods were extended by the addition of structural information by ion mobility spectrometry.

In a first attempt a conventional Electrospray ionization tandem mass spectrometer (ESI-MS/MS) was used to determine collision cross sections for aniline-H⁺ and derivatives as well as for isobaric ions by applying retarding potentials at the exit of the collision cell. Literature values are reproduced, but the resolution is too low to achieve separation of analyte ions according to their collision cross sections.

A literature evaluation of different ion mobility setups was made followed by successful construction of a high pressure high field mobility cell fitting to the entry of a TSQ 700 triplequad ESI-MS. The complete hardware setup including electronic supplies was developed as well as driver software and spectra workup routines for different measurement modes.

Test measurements were performed with different analyte systems showing good performance and separation capabilities. A resolution factor of 50 ($t_d/\Delta t_{fwhm}$) was achieved as well as base line separation at the level of 6% difference in collision cross section. Literature values for o-/m-/p-phthalic acid dimethylesters are well reproduced as well as for aniline-H⁺ and derivatives.

Ion mobility measurements on different catalytic systems and organic compounds were performed. In most cases the application of ion mobility measurements was new. Collision cross sections were measured of most of these species but however in some cases the designated separation could not be achieved. Based on these (negative) results improvement proposals are made.

On serine octamer clusters up to 8 different isobaric species were detected right at the border level of successful desolvation. The species could be assigned successfully to calculated literature structures. The detection of multiple species in this case is in

contrast published results on a different measurement setup.

Investigations on ethylene polymerization by access over quenching with DCC were made. A set of model compounds was used to measure the collision cross sections of differently branched isomers. The measurements and mobility calculations are in good agreement. Size selected Branching ratios were delimited by peak form integration.

In another project reactivity studies on the ionic Ir(PHOX) complex, an asymmetrical hydrogenation catalyst, were performed using mass spectrometry gas-phase reactions. Mechanistical pathways could be explored by related complexes. The reaction indicate that the hydrogenation proceeds by an Ir^I/ Ir^{III} rather than by the previously proposed Ir^{III}/ Ir^V polyhydride route.

Additionally a new, faster method for CID threshold measurements and improvements thereof in terms of energy distribution and reproducibility was introduced. The method is currently used for investigations on a large set of Cu^I(BOX) and Cu^I(PyBOX) complexes to measure absolute metal–ligand binding constants.

Zusammenfassung

Elektrospray-Massenspektrometrie- (ESI-MS) Gasphasenmethoden wurden erweitert durch die Hinzufügung von struktureller Information mit Hilfe von Ionenmobilitätsspektrometrie.

In einem ersten Versuch wurde ein konventioneller Elektrospray-Ionisations-Tandem-Massenspektrometer (ESI-MS/MS) dazu benutzt, Kollisionsquerschnitte von Anilin-H⁺ und dessen Derivate, aber auch von isobaren Ionen mittels Bremspotentials am Ausgang der Kollisionszelle zu messen. Dabei konnten Literaturwerte reproduziert werden. Allerdings ist die Auflösung zu gering, um eine Trennung der Ionen zu erzielen.

Literatur über verschiedene Ionenmobilitäts-Messanordnungen wurde evaluiert. Anschliessend wurde erfolgreich eine Hochdruck-Hochfeld-Ionenmobilitätszelle, welche auf das Quellen-Interface eines kommerziellen TSQ 700 triplequad ESI-MS passt, konstruiert.

Testmessungen mit verschiedenen Analyten zeigten gute Performance und gutes Trennvermögen. Ein Auflösungsfaktor von 50 ($t_d/\Delta t_{fwhm}$) und eine basislinienaufgelöste Trennung im Bereich von 6% Unterschied im Kollisionsquerschnitt wurde erreicht. Literaturwerte für o-/m-/p-Phthalsäuredimethylester und Aniline-H⁺ und dessen Derivate werden gut reproduziert.

Ionenmobilitätsmessungen an verschiedenen Katalysatorsystemen und organischen Verbindungen wurden durchgeführt. In den meisten Fällen war die Applikation von Mobilitätsmessungen neu. Für die meisten Verbindungen konnten Kollisionsquerschnitte gemessen werden, leider konnte aber in einigen Fällen die erhoffte Separation nicht erreicht werden. Basierend auf diesen (negativen) Resultaten konnten wichtige Verbesserungsvorschläge gemacht werden.

Für Serin-Oktamer-Cluster wurden knapp an der Grenze von erfolgreicher Desolvation 8 verschiedene isobare Spezies detektiert. Sie konnten erfolgreich errechneten Strukturen aus der Literatur zugeordnet werden. Dieses Resultat steht im Gegensatz zu publizierten Resultaten mit einer anderen Messanordnung.

Über Quenching mit DCC konnten Untersuchungen an Ethylen-Polymerisationsprodukten durchgeführt werden. Die verschiedenen Kollisionsquerschnitte von verschieden stark verzweigten Isomeren wurde mittels einem Set von Modellverbindungen gemessen. Die Messungen und entsprechende Mobilitätsrechnungen zeigen gute Übereinstimmung. Es konnten grössenselektierte Verzweigungsraten mit Hilfe von Peakform-Integrationen bestimmt werden.

In einem weiteren Projekt wurden mit massenspektrometrischen Gasphasen-Reaktionen Reaktivitätsstudien am ionischen Ir(PHOX)-Komplex, ein asymmetrischer Hydrierungskatalysator, gemacht. Mit verwandten Strukturen konnten mechanistische Pfade aufgeklärt werden. Die Reaktionen zeigten, dass die Hydrierung eher über einen $\text{Ir}^I / \text{Ir}^{III}$ als einen vorgängig publizierten $\text{Ir}^{III} / \text{Ir}^V$ Polyhydrid-Pfad abläuft.

Des Weiteren wurde eine neue, schnellere Methode für CID-Threshold-Messungen zusammen mit Verbesserungen in Bezug auf Energieverteilungen und Reproduzierbarkeit eingeführt. Die Methode wird im Moment für Untersuchungen an einem grossen Set von $\text{Cu}^I(\text{BOX})$ - und $\text{Cu}^I(\text{PyBOX})$ -Komplexen verwendet um absolute Metall-Ligand-Bindungskonstanten zu messen.