

# 芴基荧光聚合物材料合成中间体的质谱分析

袁 敏, 候 琼

(华南理工大学材料学院 高分子材料与器件研究所, 广东, 广州 510640)

**摘要:** 本文报导了新化合物 2, 7-双(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷-二基)-9, 9-二辛基芴的 EI 和 ESI 的质谱, 利用质谱-质谱(MS/MS)分析, 确认了该谱图中母离子和子离子的关系, 讨论了其碎裂途径, 为其结构鉴定提供了依据。

**关键词:** 气相色谱质谱联用 (GC-MS); 电喷雾电离(ESI); 质谱-质谱(MS/MS); 聚芴(PF)

**中图分类号:** O 657. 63, O 621. 15; **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)02-0085-04

由于在大面积平板显示等领域的潜在应用前景, 聚合物发光材料与器件是近年来的研究热点<sup>[1]</sup>, 聚芴(PF)及其衍生物是其中各方面性能相当优越的一类新型材料<sup>[2]</sup>。在其合成过程中, 2, 7-双(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷-二基)-9, 9-二辛基芴(2, 7-Bis(4, 4, 5, 5-tetraethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)-9, 9-dioctylfluorene, BTDF)是非常重要的中间单体, 该化合物的质谱尚未见报道, 我们获得了该化合物的 EI 质谱, 并采用 ESI 质谱进行 MS/MS 分析。研究了该谱图中母离子和子离子谱之间的关系, 从而确认了该化合物在 ESI 源质谱中的碎裂途径。

## 1 实验部分

### 1.1 BTDF 的化学合成

在 2, 7-二溴-9, 9-二辛基芴(2, 7-dibromo-9, 9-dioctylfluorene, 缩写为 DBDF)的四氢呋喃(THF)溶液中渐滴加微量正丁基锂催化剂(-78℃), 搅拌两小时后, 快速加入 2-异丙基-4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷(2-isopropoxy-4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolane), 使之充分反应。将混合物萃取、干燥后, 得到白色固体, 熔点 128~131℃。前驱单体

DBDF 与合成产物 BTDF 的化学结构式如图 1 所示。

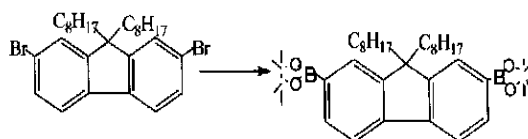


图 1 DBDF 的合成

Fig 1 Synthesis route of DBDF

### 1.2 分析仪器及测试条件

质谱分析采用美国 FNNIGAN 公司 TRACE 2000 型 GC-MS 联用仪, 色谱柱为 J&W DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)型石英毛细管柱, 色谱条件: 进样口温度 280℃; 传输线温度 250℃; 柱温从 50℃ 开始, 保留 1 min, 以 10℃/min 升温到 315℃, 保持 20 min; 载气为高纯氦气。质谱条件: EI 电离源, 电子能量 70 eV; 扫描范围 35~895 amu; 溶剂延迟 3 min。MS/MS 测试采用美国 ABI 公司 PE SCIEX API 2000 LC-MS/MS 系统。电喷雾电离源(ESI), 离子喷雾电压 5000 V, 入口电压 -8 V。

收稿日期: 2002-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号 2999253-6)

作者简介: 袁敏(1965~), 女(汉族), 河南信阳人, 工程师, 光电聚合物材料合成表征专业

## 2 结果与讨论

### 2.1 BTDF 的电子轰击质谱 (EIMS)

将所测样品经过气相色谱-质谱联用仪, 得到其相应的质谱图, 见图 2。从图 2 可知  $m/z$  642.6 (30%) 为分子离子峰,  $m/z$  529.5 (72%) 为  $[M-113]^+$  离子 (由分子离子脱一个  $C_8H_{17}$ -基团);  $m/z$  472.5 (19%) 为  $[M-170]^+$  离子 (由分子离子脱一个  $C_8H_{17}$ 、 $C_4H_9$ -基团);  $m/z$  417.3 (32%) 为  $[M-225]^+$  离子 (由分子离子脱一个  $C_8H_{17}$ 、 $C_4H_9$ 、 $C_4H_7$ -基团);  $m/z$  289 (20%) 为  $[M-353]^+$  离子 (由分子离子脱 2 个  $C_8H_{17}$ 、 $C_6H_{12}$ 、 $BO_2$ -基团)。

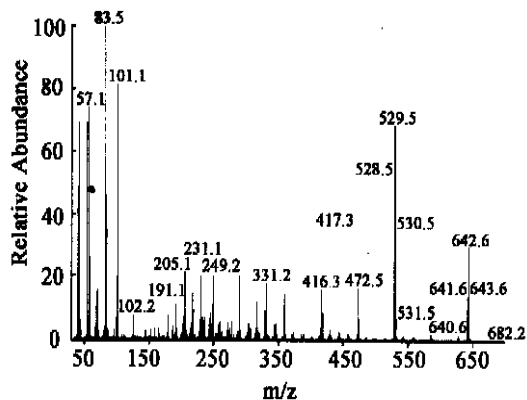


图 2 BTDF 对应质谱图

Fig 2 Mass spectrograph of BTDF

### 2.2 BTDF 在 EIMS 条件下的碎裂途径<sup>[3]</sup>如图 3

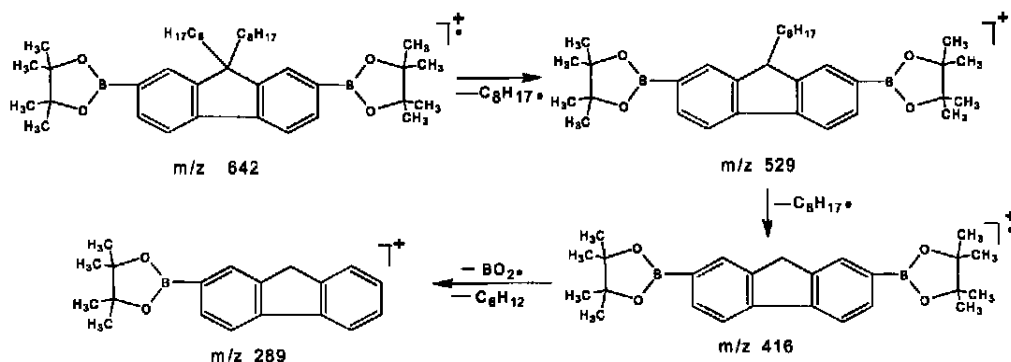


图 3 BTDF 在 EIMS 条件下的碎裂途径

Fig 3 Fragmental route of BTDF under EIMS condition

### 2.3 BTDF 的电喷雾电离质谱 (ESI-MS)

为进一步验证所得碎片对应结构, 又对此样品进行了 MS/MS 分析, 得到该化合物在 ESI 下的全扫描质谱图,  $m/z$  644 (仪器允许误差范围为 0.7 amu) 为  $[M+H]^+$  准分子离子,  $m/z$  665.9 为  $[M+Na]^+$  离子;  $m/z$  529.7 为  $[M-113]^+$  离子 (由分子离子脱一个  $C_8H_{17}$ -基团);  $m/z$  473.6 为  $[M-170]^+$  离子 (由分子离子脱一个  $C_8H_{17}$ 、 $C_4H_9$ -基团);  $m/z$  417.2 为  $[M-226]^+$  离子 (由分子离子脱 2 个  $C_8H_{17}$ -基团)。

### 2.4 BTDF 在 ESI-MS 条件下的碎裂途径

根据该化合物主要碎片离子的亚稳数据 (表 1), 可推出其在 ESI-MS 条件下的碎裂途径, 如图 4。

表 1 化合物主要碎片离子的亚稳数据

Table 1 Quasi-stable data of the main fracture ions from the compound

化合物	子离子	母离子
BTDF	473.6	643.9
	417.3	643.6
	83.0	473.6, 643.9

### 参考文献

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al, Nature, 1990, 347: 539
- [2] Grell M, Bradley D D C, Ungar G, et al, Macromolecules, 1999, 32: 5810
- [3] F.W 麦克拉弗蒂 质谱解析[M], 第三版, 王光辉等译 北京: 化学工业出版社, 1990, 51~ 83

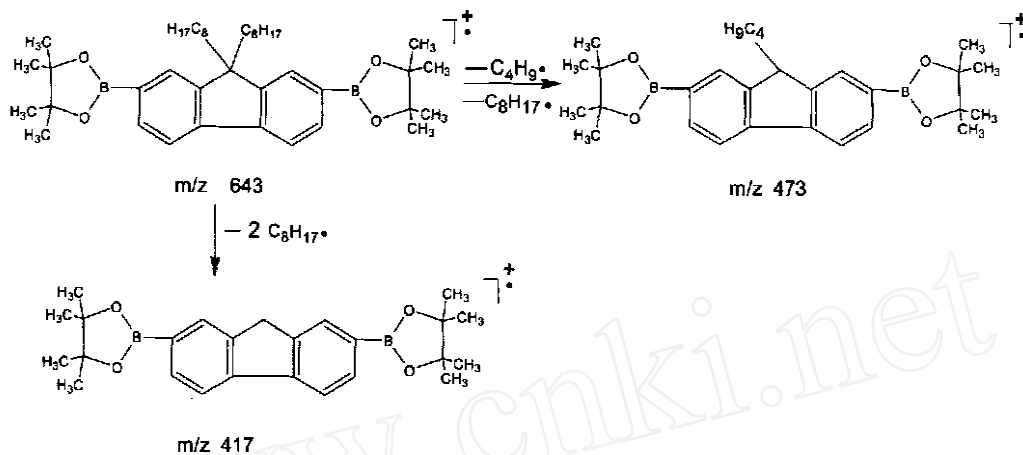


图 4 B1DF 在 ESIMS 条件下的碎裂途径

Fig 4 Fragmental route of B1DF under ESIMS condition

## MS Analysis on Intermediate during the Synthesis of Fluorene-based Electroluminescent Materials

YUAN Min, HOU Qiong

(Faculty of Material Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract** EI and ESI mass spectrograph of a novel compound, 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene is reported. Relationship between the daughter ions and the parent ion was verified by tandem mass spectrometry (MS/MS) analysis and the fragmental route is discussed. This provides a firm base for its structure identification.

**Key words:** gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); electronic spray ionization (ESI); tandem mass spectrometry (MS/MS); polyfluorene (PF)