

文章编号: 1004-1656 (2008) 10-1332-03

对环芳烷二氯化产物组成的 GC-MS 表征

王 晃*, 廖俊生, 仲敬荣

(中国工程物理研究院, 919 信箱 71 分箱, 四川 绵阳 621900)

关键词: 对环芳烷; 气相色谱-质谱法; 异构体; 表征
中图分类号: O657.7 文献标识码: A

对环芳烷 ([2, 2]-Paracyclophane, 简称 PCP) 是指苯环对位桥联的化合物, PCP 及其氯代 PCP 的重要用途是通过升华、裂解、聚合等步骤沉积于物体表面形成聚合膜, 该聚合膜具有透湿和透气小、抗化学腐蚀和抗辐射等优良性能^[1, 2]。它们在微电子、医疗器械、航天科学和文物保护等高新技术领域内有较广阔的研究和应用^[3]。在用 PCP 与氯气反应合成二氯对环芳烷化合物过程中, 因受工艺和环境等因素的影响, 会产生 PCP 的一系列化合物, 其中 PCP、一氯和三氯 PCP 是不可避免的, 由于 PCP 立体构象复杂, PCP 二氯化产物、三氯化产物必然存在异构体^[4], 异构体的差异影响形成聚合膜的性能, 因此研究氯代 PCP 氯化产物的组成, 对合成工艺的改善、聚合膜性能预测具有重要意义。GC-MS (色谱-质谱联用) 是有机物定性分析的有效手段之一, 它可以提供物质分子的分子、离子碎片峰信息。仪器的特点不仅表现在混合物中每一组分可以直接导入质谱离子器而且需要的样品量非常少, 质谱仪器检测的各组分的总离子流也可以作为半定量的依据^[5], 它适合于有机物的快速分离和结构非常相似化合物的鉴定^[6]。本工作用 GC-MS 分析了 PCP 氯化产物的组成, 鉴定了不同氯代 PCP 的异构体, 以期对氯代 PCP 合成研究和产物质量控制提供实验依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Satum 2200 GC/MS (VARIAN), 仪器配备可分流的 1079 进样口, 毛细管柱 (DB-5MS,

0.32mm × 25m); 丙酮 (99.9%), 10μL 注射器, PCP 二氯化产物 (自行合成)。

1.2 GC-MS 条件

GC 条件: 1079 进样口温度 300, 炉温 210, 分流比 20:1; MS 条件: 传输线温度 270, 歧管温度 45, 离子阱温度 150, 0~3 min 为溶剂, 不检测; 电离模式: 电子轰击 (EI); 最大离子化时间 25 ms; 分子量检测范围 60~400。

1.3 分析方法

按照上述分析条件设定仪器, 取 3 mg PCP 氯化产物溶解于 1 mL 丙酮中, 取样 1 μL; 进行分析检测, 得到总离子流图。对离子流程图进行质谱分析和解析。

2 结果与讨论

2.1 二氯化产物的 GC-MS 分析结果

PCP 二氯化产物总离子流图如图 1 所示。

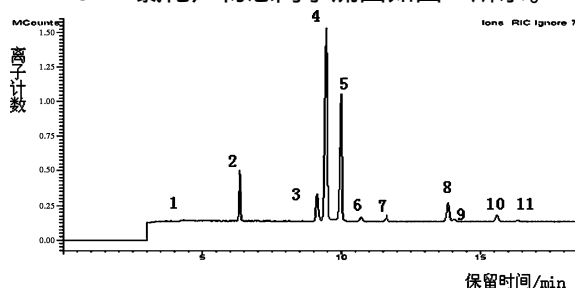


图 1 PCP 二氯化产物总离子流图

Fig. 1 Total ion current of di-chlorinated products of PCP

图 1 显示, PCP 二氯化总离子流图出现 11 个

收稿日期: 2007-11-05; 修回日期: 2008-01-26

联系人简介: 王晃 (1967-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为分子光谱。Email: wanghuang@msn.com

明显的峰,对 11 个峰进行质谱解析,得到如下的信息。

2.2 谱峰的质谱解析

(1) 1号谱峰的质谱解析

1号谱峰的质谱图如图 2所示。

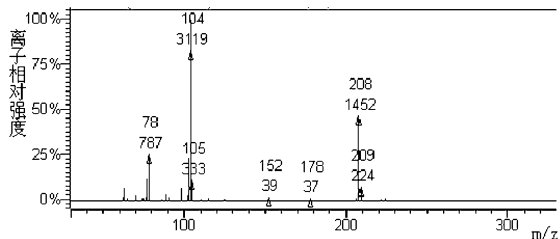
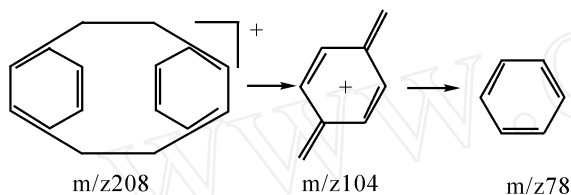


图 2 1号谱峰的质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of peak 1

经过质谱图库检索,1号谱峰所对应的物质为 [2, 2] Paracyclophane ([2, 2]对环芳烷),来源于未氯化的原料,分子结构和主要离子质谱峰的解释如下。



从上面可知,[2, 2]对环芳烷以两个亚甲基断裂为主,m/z 78为二次离子。

(2) 2号谱峰的质谱解析

2号谱峰的质谱图如图 3所示。

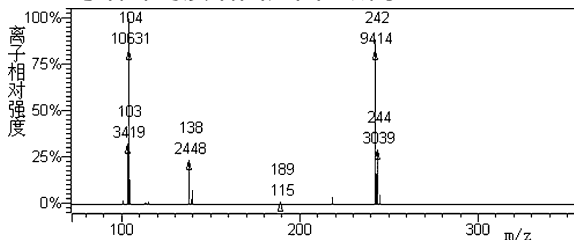
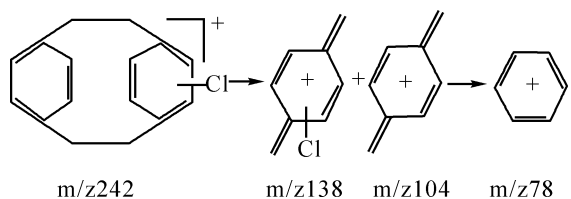


图 3 2号谱峰的质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of peak 2

在谱图库中未检索到相应的物质,根据质谱图中各碎片离子峰,解释为一氯 PCP,其分子和主要离子碎片结构如下所示。



从总离子流图和质谱图可以看出,一氯 PCP

没有异构体。

(3) 3,6号谱峰的质谱解析

3,6号谱峰的质谱图出现相同的离子碎片,但强度不同,其质谱图如图 4所示。

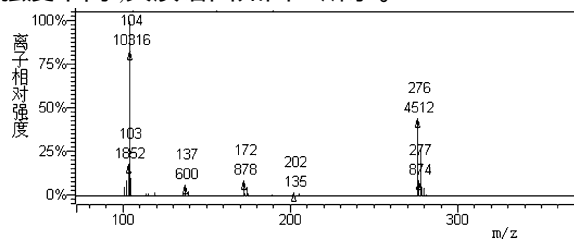
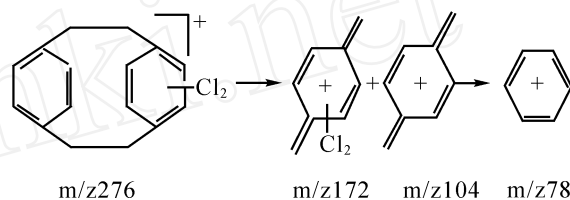


图 4 3,6号谱峰的质谱图

Fig. 4 Mass spectrum of peak 3, 6

在谱图库中未检索到相应的物质,根据质谱图中各碎片离子峰,解释为 [2, 2]对环芳烷的同一苯环的二氯代 PCP的两种异构体,其分子离子和主要离子碎片结构如下所示。



(4) 4,5,7号谱峰的质谱解析

4,5,7号谱峰的质谱图出现相同的离子碎片,但强度不同,其质谱图如图 5所示。

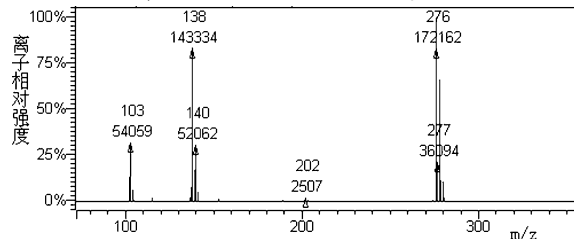
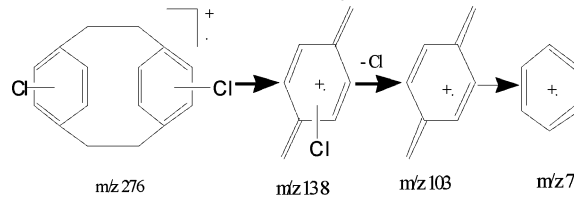


图 5 4,5,7号谱峰的质谱图

Fig. 5 Mass spectrum of peak 4, 5, 7

在谱图库中未检索到相应的物质,根据质谱图中各碎片离子峰,解释为 [2, 2]对环芳烷的不同苯环的二氯代 PCP的三种异构体,其分子离子和主要离子碎片结构如下所示。



从总离子流图和以上的解析,可以看出,[2, 2]对环芳烷的二氯代 PCP有 5种异构体,其中 2个氯在一个苯环上的异构体为 2种,2个氯分别在 2个苯环上的异构体有 3种。

(5) 8, 9, 10, 11号谱峰的质谱解析

8, 9, 10, 11号谱峰的质谱图出现相同的离子碎片,但强度不同,其质谱图如图 6所示。

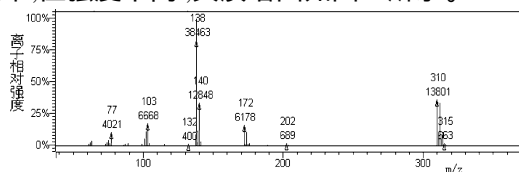
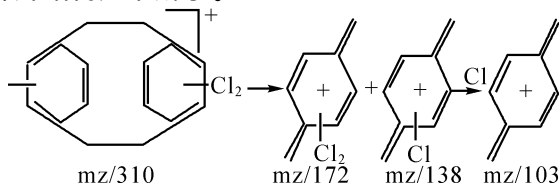


图 6 8, 9, 10, 11号谱峰的质谱图

Fig. 6 Mass spectrum of peak 8, 9, 10, 11

在谱图库中未检索到相应的物质,根据质谱图中各碎片离子峰,解释为[2, 2]对环芳烷的三氯代 PCP的 4种异构体,其分子离子和主要离子碎片结构如下所示。



参考文献:

- [1] Beach W F, Lee C, Bassett D R, et al. Xylylene polymers encyl. of poly. Sci. engi. (second edition), New York: John Wiley & Sons. 1989, 17-99.
- [2] Gotham F. Dip-xylylenes [P]. U S P 3221068.
- [3] Galley A. [2, 2]-paracyclophane and derivatives thereof [P]. U S P 5302767.
- [4] 廖俊生, 王晃, 郑文良, 等. 毛细管气相色谱法研究对环

芳烷二氯化产物的组成 [J]. 分析试验室, 2000, 19 (6): 21-23.

3 结论

(1)通过 GC-MS对 [2, 2]对环芳烷的氯化产物的分析,和总离子流图中离子计数的多少,得到了产物的大致组成:其中含有微量的未氯化的原料 PCP,少量的一氯及三氯 PCP。主要成分是二氯 PCP,含量在 85%以上;

(2)二氯 PCP含有两种形态的异构体,二个氯在一个苯环上的异构体有两种,二个氯在两个苯环上的异构体为三种;

(3)三氯 PCP含量较少,得到四种异构体,其中一个氯在一个苯环上,另外二个氯在另一个苯环上;

(4)每种异构体的空间构象,还有待开展进一步的研究工作。

[5]北京大学化学系仪器分析教研室. 仪器分析技术 [M].北京:北京大学出版社,1997.

[6]刘刚. 材料结构表征及应用 [M].北京:化学工业出版社,2002.

Determination of the chlorinating reaction products of [2, 2]-Paracyclophane by GC-MS

WANG Hunag*, LIAO Jun-sheng, ZHONG Jing-rong

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China)

Abstract: Gas chromatography with ion-trap mass spectrometric detector (GC-MS) was used to determine the chlorinating reaction products of [2, 2]-paracyclophane (PCP). Results with mass chromatogram analysis indicates the chlorinating reaction products of PCP are chloro-[2, 2]-paracyclophane mixtures, and different compound has a few kinds of isomers respectively. Chloro-[2, 2]-paracyclophane mixture consists of one-chloro-[2, 2]-paracyclophane (one-chloro-PCP) with single structure, two-chloro-[2, 2]-paracyclophane (two-chloro-PCP) with five types of isomers, and three-chloro-[2, 2]-paracyclophane (three-chloro-PCP) with four types of isomers. In fact, there are three isomers with two Cl on two benzenes respectively and two isomers with two Cl on a benzene simultaneity in two-chloro-PCP compound, there are four isomers with a Cl on a benzene and two Cl on the other benzene in three-chloro-PCP compound. The two-chloro-PCP compound is determined to be the main component and the others are subsidiary substances from RIC of the chlorinating products of PCP.

Key words: [2, 2]-Paracyclophane; gas chromatography-mass spectrometry; isomer; determination

(责任编辑 李 方)