

文章编号:1007-2780(2016)11-1046-09

烷基环己基苯类液晶的质谱裂解规律研究

王 毅*, 张 苹, 吴生秀, 权武军, 李建涛, 刘亚军, 孙媛媛, 赵 彤

(西安瑞联新材料股份有限公司, 陕西 西安 710077)

摘要:利用气相色谱质谱联用仪(GCMS)对烷基环己基苯、烷基环己基联苯两类液晶单体共 72 个化合物在 EI 离子化模式下进行分析,结果表明此两类化合物具有相同的裂解途径和裂解机理。为烷基环己基苯类衍生物的结构解析与质量监测提供参考。其裂解途径主要为与苯环连接的环己烷发生开环裂解反应,生成特征的:苯乙烯(联苯乙烯)基的奇电子离子、苯丙烯(联苯丙烯)基的偶电子离子以及卓鎗偶电子离子。当苯环部分含有乙氧基以上取代基时,分子离子及其特征离子会发生重排脱去烯烃生成对应的苯(联苯)酚离子。对于环己基联苯类化合物在特征离子生成的基础上会进一步生成质量数减少 2 的脱氢离子。

关键词:液晶;气相色谱-质谱联用分析;裂解机理;烷基环己基苯;烷基环己基联苯

中图分类号:O657.63 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163111.1046

Fragmentation modes of alkylcyclohexylbenzene derivatives and alkylcyclohexylbiphenyl liquid crystalline derivatives

WANG Yi*, ZHANG Ping, WU Sheng-xiu, QUAN Wu-jun, LI Jian-tao,
LIU Ya-jun, SUN Yuan-yuan, ZHAO Tong

(Xi'an Manareco New Materials Co., Ltd, Xi'an 710077, China)

Abstract: The EI mass spectra of two kinds of liquid crystals alkylcyclohexylbenzene derivatives and alkylcyclohexylbiphenyl derivatives were analyzed with the gas chromatogram/mass spectrometer, and the fragmentation rules of them were summarized in this paper. The EI mass spectra in analogy with the Alkylcyclohexylbenzene derivatives and alkylcyclohexylbiphenyl derivatives, abundant molecular ions are presented in all the spectra. They have three most characteristic ions, the odd electron ions at $m/z 100 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5$ [$m/z 175 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6$] and their satellites the even electron ions at $m/z 87 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5$ and $m/z 113 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5$ [$m/z 162 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6$, $m/z 188 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6$] in the mass spectra.

Key words: liquid crystals; GC/MS; fragmentation mechanism; alkylcyclohexylbenzene; alkylcyclohexylbiphenyl

收稿日期:2016-07-25;修订日期:2016-09-08.

* 通信联系人, E-mail: Orbitrap@163.com

1 引言

液晶材料作为 21 世纪平板显示器开发的热点^[1],已经被广泛应用到人们的日常生活当中^[2],具有相当大的工业价值和广阔的应用领域,以及十分可观的社会经济效益。液晶材料在液晶显示器件的发展过程中起着十分重要的作用,随着液晶显示技术水平的提高,对液晶材料的性能提出了更高的要求。人们对开发和研究液晶材料的兴趣越来越大,不断有性能优良的液晶材料被合成。

通常作为一种非常重要的分析手段,电子轰击离子化质谱在此类化合物的合成过程监控、结构表征^[3-5]、衍生杂质的解析以及液晶混合物组分的剖析中^[6]起着不可替代的重要作用。利用质谱分析液晶材料的文章已有较多文献报导^[7-11],环己基苯、环己基联苯类液晶化合物是 STN-LCD 用混晶材料的主要成分。环己基苯液晶化合物由于黏度较低,介电常数和双折射率较小,液晶相范围较宽,已然成为一类非常重要的液晶单体。但对这类重要液晶化合物的质谱研究文献报道相对较少,且涉及化合物种类比较单一,对其质谱裂解机理的研究,总结其裂解规律的总结将有助于对该类化合物的合成研究,质量控制以及混合物成分的剖析研究。

近年来,我国不断发展液晶材料产业,经过近 30 余年的技术储备和工业化生产国内液晶材料产业已经形成了一定的规模,目前我国具有一定规模的液晶材料厂商数量已经多达十几家,随着产品种类的扩大和品质的提升,离大规模的国际化占领占据市场已经很近,所以此类研究将对于推进我国液晶产业化进程具有十分重要的意义。

2 实验

2.1 主要仪器和装置

GC/MS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪;日本岛津公司产品。

2.2 主要材料和试剂

标准样品(纯度>99.99%);西安瑞联新材料股份有限公司;甲苯;色谱纯,德国 Meker 公司产品

2.3 实验条件

色谱条件 色谱柱:安捷伦 DB-1MS 石英毛细柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);升温程序:180 °C 恒温 10 min,然后以 20 °C/min 升至 300 °C,保持 5 min;载气(He)流速 1.43 mL/min,压力 48 kPa,0.5 mg 样品溶于 2 mL 甲苯中,进样量 0.5 μL;分流比为 10:1。

质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV,进样口温度为 300 °C,色谱质谱接口温度为 300 °C;离子源温度为 250 °C,质量扫描范围:m/z 28~600。

3 结果与讨论

3.1 烷基环己基苯类衍生物

烷基环己基苯类衍生物的结构通式如图 1 所示。

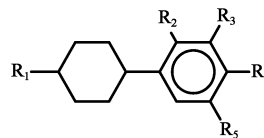


图 1 烷基环己基苯类衍生物的结构通式

Fig.1 Schematic molecular structures of alkylcyclohexylbenzene derivatives (Class I)

通过运用气相色谱质谱联用仪对第一类烷基环己基苯类衍生物 A₁~A₄₀ 共 40 个化合物在电子轰击离子源下(70 eV)进行质谱分析,质谱中的重要离子峰及其相对丰度列入表 1。

从表 1 数据可以看出此类化合物具有显著的分子离子峰,表明化合物结构具有很高的稳定性。化合物谱图具有大致相似的峰貌,低质量端为烷基环己烷裂解所生成的碎片离子,特征离子主要集中在谱图的中质量段。质谱图中具有特征的为奇电子离子 m/z[100+R₂+R₃+R₄+R₅],以及与其相差±13 个质量数的偶电子辅助碎片离子。该奇离子离子结构符合 [H₂C=CHC₅HR₂R₃R₄R₅]⁺•定义为 Ion2,其形成来自分子离子峰脱去中性碎片 R₁C₄H₇。辅助碎片离子 m/z[87+R₂+R₃+R₄+R₅],符合于卓鎰离子或苊基离子 [C₇H₃R₂R₃R₄R₅]⁺定义为 Ion1。辅助碎片离子 m/z[113+R₂+R₃+R₄+R₅]符合于(异)丙烯基联苯离子 [H₄C₃C₅HR₂R₃R₄R₅]⁺定义为 Ion3。

表 1 电子轰击离子源下烷基环己基苯类衍生物的特征离子及其丰度

Tab.1 Relative abundances of characteristic ions in the EI mass spectra of alkylcyclohexylbenzene derivatives(Class I)

ClassI (No.)	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	分子离子峰 m/z	基峰 m/z	M ⁺ •	m/z 87	m/z 100	m/z 113
									+R ₂ + R ₃ + R ₄ + R ₅	+R ₂ + R ₃ + R ₄ + R ₅	+R ₂ + R ₃ + R ₄ + R ₅
									特征离子的相对丰度/%		
A ₁	Pe	H	H	Cl	H	264	138	38.0	42.4	100	17.6
A ₂	Et	H	H	CN	H	213	129	78.8	80.4	100	45.2
A ₃	Pr	H	H	CN	H	227	129	78.4	96.8	100	46.0
A ₄	Pr	H	F	H	F	238	140	42.0	78.8	100	28.0
A ₅	Et	H	F	CN	H	231	134	83.6	100	90.4	56.0
A ₆	Pr	H	F	CN	H	245	55	68.0	95.6	77.6	54.4
A ₇	Pe	H	F	CN	H	273	55	54.8	92.0	65.6	53.6
A ₈	Pr	H	F	CN	F	263	55	37.6	52.8	36.0	44.8
A ₉	Pr	H	F	F	F	256	158	52.0	71.2	100	18.8
A ₁₀	Pr-Cy	H	H	I	H	410	410	100	9.2	32.8	46.4
A ₁₁	Pr-Cy	H	H	F	H	302	122	65.2	78.0	100	19.2
A ₁₂	Pe-Cy	H	F	F	H	348	348	100	81.2	83.6	21.2
A ₁₃	Pr-Cy	H	F	F	F	338	69	62.6	33.6	27.1	8.5
A ₁₄	Pr-Cy	H	H	OCF ₃	H	368	69	82.5	61.5	81.2	4.9
A ₁₅	Pe-Cy	H	H	OCF ₃	H	396	396	100	78.8	90.0	14.0
A ₁₆	Pe	F	F	Vinyl	H	256	130	72.8	42.4	100	60.4
A ₁₇	Propenyl	H	H	Me	H	282	118	51.2	92.8	100	33.6
A ₁₈	Butenyl	H	H	Me	H	310	118	47.4	88.9	100	30.1
A ₁₉	Pr	H	H	Pr	H	326	146	43.6	48.0	100	14.4
A ₂₀	Pr	H	H	C2PhEt	H	330	330	100	16.8	16.8	16.8
A ₂₁	Pr	H	H	C2PhBu	H	358	358	100	10.4	7.6	9.2
A ₂₂	Pr	H	F	C2PhEt	H	348	362	100	10.0	16.0	10.0
A ₂₃	Pr	H	F	C2PhPr	H	362	362	100	7.6	6.8	6.0
A ₂₄	Pr	H	F	C2PhBu	H	376	376	100	6.8	5.6	4.8
A ₂₅	Pr	H	H	OH	H	218	133	32.8	24.0	43.6	100
A ₂₆	Bu	H	H	OH	H	232	133	32.8	32.8	55.2	100
A ₂₇	Pr	H	F	OH	H	236	138	48.4	90.8	100	39.2
A ₂₈	Pr	H	H	OMe	H	232	147	31.2	27.2	34.0	100
A ₂₉	Pr	F	F	OMe	H	268	170	76.0	60.0	100	83.2
A ₃₀	Pe-Cy	H	H	OMe	H	342	134	90.0	51.0	100	86.5
A ₃₁	Vinyl	F	F	OMe	H	334	170	70.7	87.4	100	15.2

续表

ClassI (No.)	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	分子离子峰 m/z	基峰 m/z	M ⁺ ●	m/z 87	m/z 100	m/z 113
									+R ₂ + R ₃ + R ₄ + R ₅	+R ₂ +R ₃ + R ₄ +R ₅	+R ₂ +R ₃ + R ₄ +R ₅
									特征离子的相对丰度/%		
A ₃₂	Pr	H	H	OEt	H	246	161	50.4	47.6	16.4	100
A ₃₃	Pe	H	H	OEt	H	274	161	52.0	20.8	32.4	100
A ₃₄	Pr	H	H	OBu	H	274	133	30.4	2.0	5.2	24.8
A ₃₅	Pe	H	H	OBu	H	302	133	34.8	2.8	7.2	28.4
A ₃₆	Pr	F	F	OEt	H	282	156	100	12.0	58.0	71.2
A ₃₇	C ₂ H ₃	F	F	OBu	H	294	156	49.6	ND	ND	ND
A ₃₈	Vinyl	F	F	OEt	H	348	67	94.5	33.2	74.4	13.4
A ₃₉	Methylvinyl	F	F	OEt	H	362	362	100	38.7	87.2	7.5
A ₄₀	Vinyl	F	F	OBu	H	376	67	49.9	ND	ND	ND

特征碎片离子的生成主要来自环己烷开环裂解,与苯环相连的环己烷上的一个 σ 键被电离,失去一个电子, σ 键断裂后形成开环的分子离子,环状化合物的分子离子至少发生两个键的断裂方可产生碎片离子。伴随可能有两种反应路径,第一条反应路径是 γ 位氢原子通过六元环的过渡态重排反应,重排到孤电子上,旧键断裂,同时新键生成。新的自由基中心会诱导发生 α 裂解生成新键,随即得到偶电子离子 $[\text{H}_4\text{C}_3\text{C}_5\text{HR}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5]^+$, 该离子的 γ 位氢通过麦氏重排氢转移至苯环上,孤电子的

强烈成对倾向诱导 α 裂解,脱去乙炔分子得到苜基离子 $[\text{C}_7\text{H}_3\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5]^+$, 进一步形成卓鎗离子,通过苜基与卓鎗离子共轭而致使体系趋于一种稳定的程度。第二条反应路径是被电离后的孤电子的成对倾向诱导 α 裂解先脱去乙烯,后断键的孤电子再一次诱导 α 裂解反应生成奇电子离子 $[\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_5\text{HR}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5]^+$, 该离子的生成可能还有另外的一种途径,即与 R_1 相连接一侧环己烷上的 σ 键被电离,经过 α 裂解脱去乙烯,一对电子转移电荷迁移生成奇电子离子。可能的裂解途径见图 1。

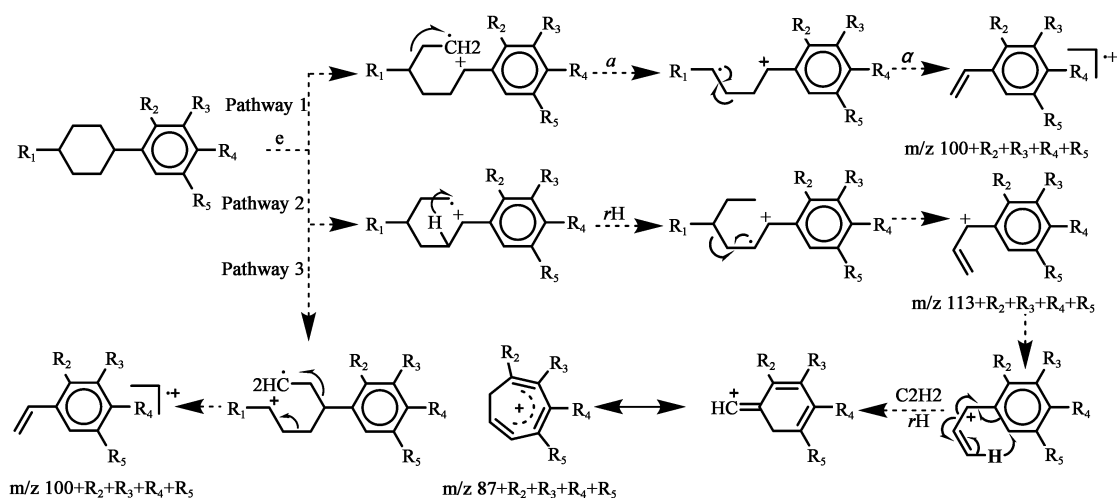


图 2 烷基环己基苯类衍生物可能的质谱裂解途径

Fig.2 Possible cleaving pathways of alkylcyclohexylbenzene derivatives(Class I)

化合物 $A_{20} \sim A_{24}$ 结构中由于炔键两侧连接苯环, 炔键由两个 π 键和一个 σ 键(sp 杂化)构成, 所以共轭效应提高了分子离子的稳定性, 在谱图中均表现为基峰, 从而致使所讨论的特征离子在质谱图中丰度相对较低, 低质量端由烷基环己烷裂解生成的碎片离子极弱。右侧苯环上的 π 电子被电离后, 在游离基中心的诱导下发生 α 裂解产生丰度很高的偶电子离子 $[R_1C_6H_{10}C_6H_3R_3C_2C_7H_6]^+$, 经过 β 氢重排得到结构符合 $[C_6H_4R_3C_2C_7H_6]^+$ 的偶电子离子。

谱图的中质量段还有较强的可能由特征离子 Ion 1、Ion 2、Ion 3 脱去烷基自由基生成的结构符合 $[C_7H_6R_3C_2C_7H_6]^+\bullet$ 的奇电子离子、结构符合 $[C_2H_3C_6H_3R_3C_2C_7H_6]^+$ 的偶电子离子和结构符合 $[C_3H_4C_7H_6R_3C_2C_7H_6]^+\bullet$ 的奇电子离子以及由以上离子进一步裂解生成的 $M-2$ 脱氢离子。因为整个裂解过程是受热力学和动力学所控制的, 部分碎片离子形成过程可能是违背热力学角度所讲的偶电子规则^[12]。这些离子的生成可能历经如图 3 的路径。

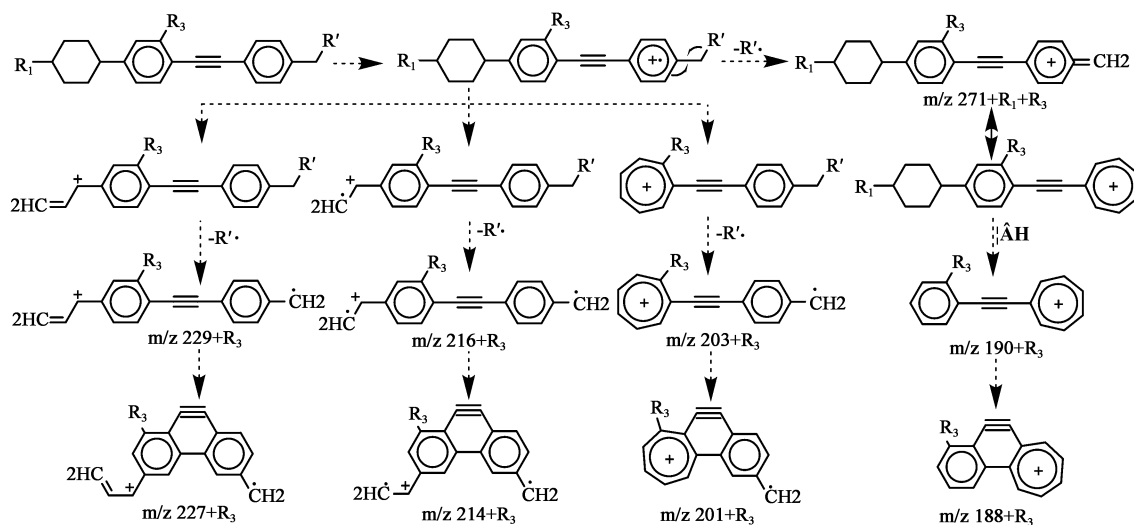


图 3 化合物 $A_{20} \sim A_{24}$ 可能的质谱裂解途径

Fig.3 Possible cleaving pathways of compounds $A_{20} \sim A_{24}$

化合物 $A_{32} \sim A_{40}$ 在质谱图中呈现出了强度较高的脱去中性分子乙烯/丁烯生成的奇电子离子 $m/z(172+R_1+R_2+R_3+R_5)$, 离子结构符合 $[R_1C_6H_{10}C_5HR_2R_3R_5OH]^+\bullet$ 定义离子为 $M'^+\bullet$ 。

谱图中还有由 Ion 1、Ion2、Ion3 脱去乙烯/丁烯后生成的产物离子, 离子结构符合 $[H_4C_3C_5HR_2R_3R_5OH]^+$ 的偶电子离子定义离子为 Ion 1'、离子结构符合 $[H_2C=CHC_5HR_2R_3R_5OH]^+\bullet$ 的奇电子离子, 定义离子为 Ion 2'、以及离子结构符合 $[C_7H_3R_2R_3R_5OH]^+$ 的偶电子离子定义离子为 Ion3'。其生成途径是取代基 R_4 的 β 碳上的氢通过四元环过渡态重排到氧上, 发生 α 断裂脱去烯烃随得到苯酚离子, 可据此来判断烷基氧基的类型。对于离子 Ion1'、Ion2'、Ion3' 其生成还有一种途径为 $[R_1C_6H_{10}C_5HR_2R_3R_5OH]^+\bullet$ 离子通过环己烷开环裂解生成, 对应离子数据信息见表 2。

表 2 电子轰击离子源下烷基环己基苯类化合物的特征离子及其丰度 ($A_{32} \sim A_{40}$)

Tab.2 Relative abundances of characteristic ions in the EI mass spectra of alkylcyclohexylbenzene derivatives ($A_{32} \sim A_{40}$)

Class I (No.)	$M'^+\bullet$	Ion1'	Ion2'	Ion3'
特征离子的相对丰度/%				
A_{32}	ND	24.4	20.0	47.6
A_{33}	ND	28.0	22.4	44.4
A_{34}	12.4	30.4	48.4	100
A_{35}	11.6	38.0	56.0	100
A_{36}	10.4	53.2	82.4	64.4
A_{37}	34.0	33.6	100	25.2
A_{38}	1.9	80.2	57.4	20.3
A_{39}	1.9	81.3	51.2	14.7
A_{40}	16.0	84.4	84.9	12.5

从表 2 数据可以看出以上所讨论的离子具有较高的丰度,所以导致对应的部分化合物 Ion1、Ion2、Ion3 未被检测到,随着烷氧基碳数

增加供电子能力增强由分子离子脱去烯烃的反应将更易进行。其可能的裂解途径见图 4 所示。

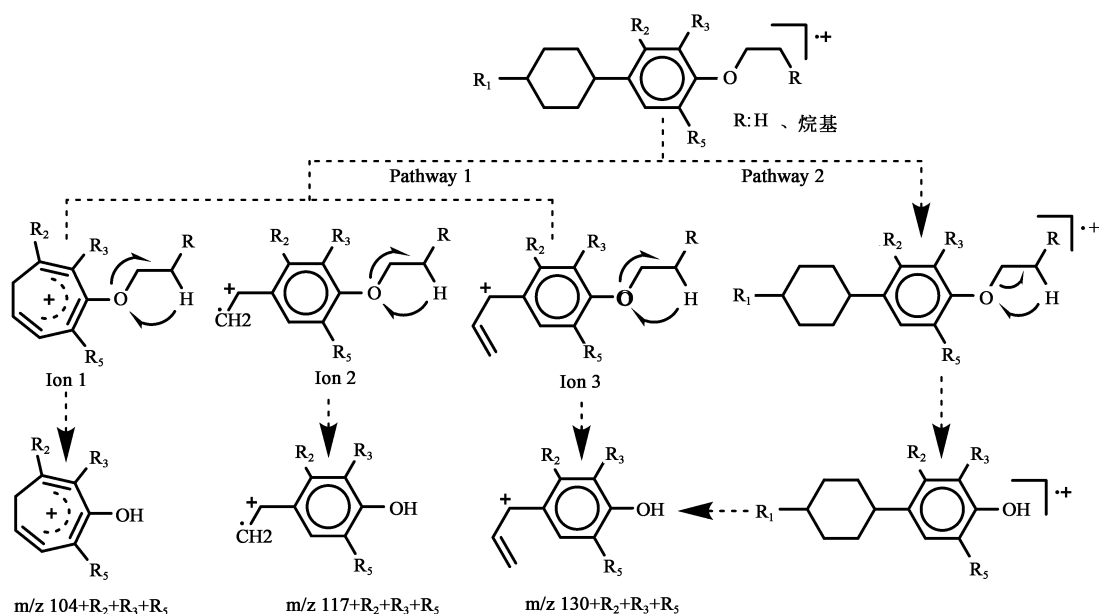


图 4 化合物 $A_{32}-A_{40}$ 可能的质谱裂解途径

Fig.4 Possible cleaving pathways of compounds $A_{32}-A_{40}$

3.2 烷基环己基联苯类衍生物

烷基环己基联苯类衍生物的结构通式如图 5 所示。

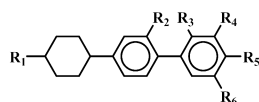


图 5 烷基环己基联苯类衍生物的结构通式

Fig.5 Schematic molecular structures of alkylcyclohexylbiphenyl derivatives (Class II)

通过运用气相色谱质谱联用仪对第二类烷基环己基联苯类衍生物 $B_1 \sim B_{32}$ 共 32 个化合物在电子轰击离子源下 (70 eV) 进行质谱分析,质谱中的重要离子峰及其相对丰度列入表 3。

从表 3 数据可以看出此类化合物的分子离子峰极其稳定。除个别化合物外,在谱图中分子离子峰均为基峰,从而使得低质量端由烷基环己烷裂解生成的碎片离子丰度较弱。这是因为结构中两个苯环的共轭效应,增强了体系的稳定性。质

表 3 电子轰击离子源下烷基环己基联苯类衍生物的特征离子及其丰度

Tab.3 Relative abundances of characteristic ions in the EI mass spectra of alkylcyclohexylbiphenyl derivatives (Class II)

Class II (No.)	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	分子离子峰 m/z	基峰 m/z	M ⁺ ●	m/z 162	m/z 175	m/z 188
										+R ₂ + R ₃ + R ₄ + R ₅ + R ₆	+R ₂ +R ₃ + R ₄ +R ₅ + R ₆	+R ₂ +R ₃ + R ₄ +R ₅ + R ₆
										特征离子的相对丰度/%		
B ₁	Pr	F	H	H	Et	H	324	324	100	18.0	32.8	16.8
B ₂	Pe	H	H	H	H	H	306	306	100	64.4	86.4	68.6
B ₃	Et	H	H	H	F	H	282	282	100	31.2	61.2	74.4

续表

Class II (No.)	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	分子离子峰 m/z	基峰 m/z	M ⁺ •	m/z 162	m/z 175	m/z 188
										+R ₂ + R ₃ + R ₄ + R ₅ + R ₆	+R ₂ +R ₃ + R ₄ +R ₅ + R ₆	+R ₂ +R ₃ + R ₄ +R ₅ + R ₆
										特征离子的相对丰度/%		
B ₄	Pr	H	H	H	F	H	296	296	100	33.2	59.6	68.4
B ₅	Pe	H	H	F	H	H	324	324	100	41.2	85.6	61.2
B ₆	Pe	H	H	H	F	H	324	324	100	25.6	48.4	45.6
B ₇	Pe	H	H	H	CN	H	331	205	91.6	38.4	100	40.8
B ₈	Et	H	H	F	H	F	300	300	100	33.6	95.6	64.8
B ₉	Et	H	H	F	F	H	300	300	100	28.8	68.8	66.4
B ₁₀	Pr	H	H	F	F	H	314	314	100	40.0	90.8	71.2
B ₁₁	Pe	H	H	F	F	H	342	342	100	45.2	89.6	56.4
B ₁₂	Bu	H	H	F	Cl	H	344	344	100	33.1	75.8	25.9
B ₁₃	Pe	H	H	F	F	F	360	234	89.6	43.6	100	38.4
B ₁₄	Pr-Cy	H	H	F	F	H	396	396	100	42.8	60.8	9.2
B ₁₅	Pe-Cy	H	H	F	F	H	424	424	100	40.0	48.8	8.0
B ₁₆	Pr-Cy	H	H	F	F	F	414	414	100	41.6	57.6	8.0
B ₁₇	Pe-Cy	H	H	F	F	F	442	442	100	42.8	54.4	7.2
B ₁₈	Pr	H	H	H	CF ₃	H	346	346	100	40.0	95.6	57.6
B ₁₉	Et	H	H	H	OCF ₃	H	348	348	100	28.0	58.8	55.6
B ₂₀	Pr	F	H	H	Me	H	310	310	100	23.2	48.4	31.6
B ₂₁	Pe	F	H	H	Me	H	338	338	100	30.0	50.0	26.4
B ₂₂	Pr	H	H	H	Et	H	306	306	100	24.8	32.0	39.6
B ₂₃	Pr	F	H	H	Et	H	324	324	100	18.0	32.8	16.8
B ₂₄	Pe	H	H	H	Et	H	334	334	100	21.6	26.0	28.8
B ₂₅	Et	H	H	H	OEt	H	308	308	100	11.2	10.0	25.6
B ₂₆	Pr	H	H	F	OEt	H	340	340	100	14.4	21.6	28.0
B ₂₇	Pe	H	F	F	OEt	H	386	386	100	12.4	17.6	14.8
B ₂₈	Pr	H	F	Cl	OEt	H	374	374	100	14.0	10.0	12.4
B ₂₉	Pe	H	F	Cl	OEt	H	402	402	100	18.4	14.0	12.8
B ₃₀	Pr	H	Cl	Cl	OEt	H	390	390	100	20.4	14.0	9.6
B ₃₁	Pe	H	Cl	Cl	OEt	H	418	418	100	16.4	15.2	10.4
B ₃₂	Et	H	F	F	OBu	H	372	372	100	ND	ND	ND

谱图中具有一定特征的为奇电子离子 m/z 175 + R₂ + R₃ + R₄ + R₅ + R₆, 结构符合 [H₂C=CHC₆H₃R₂C₆HR₃R₄R₅R₆]⁺•, 以及与其相差 ±13 个

质量数的偶电子辅助离子。辅助碎片离子 m/z [162 + R₂ + R₃ + R₄ + R₅ + R₆]、m/z [188 + R₂ + R₃ + R₄ + R₅ + R₆] 其结构分别符合卓鎘离子/苕

基离子 $[C_7H_5R_2C_6HR_3R_4R_5R_6]^+$ 、丙烯基联苯离子 $[H_4C_3C_5HR_2R_3R_4R_5]^+$ 。以上离子的生成途径与裂解机理与烷基环己基苯类衍生物的质谱裂解过程一致。

谱图中还有以上离子对应的 M-2 特征碎片离子峰,认为是在特征离子的基础上脱去一分子氢生成的,其可能的裂解途径见图 6 所示。

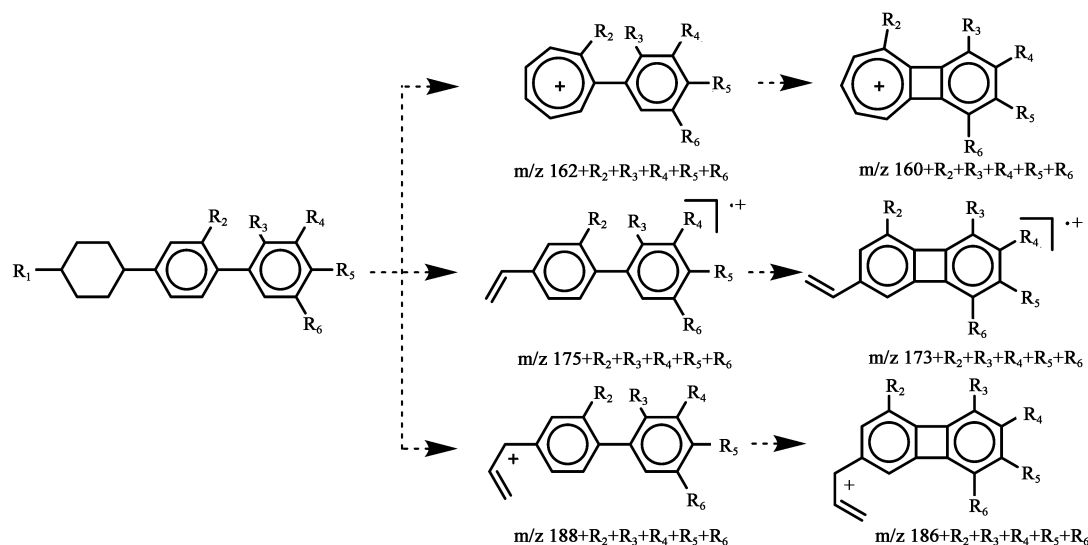


图 6 烷基环己基联苯类化合物可能的质谱裂解途径

Fig.6 Possible cleaving pathways of alkylcyclohexylbiphenyl derivatives(Class II)

衍生物 $B_{22} \sim B_{24}$ 在质谱图有弱的 M-15 离子,为分子离子脱去甲基后的自由基。其生成途径是苯环上一对 π 电子被电子轰击电离后游离基中心诱导苯基发生 α 裂解,脱去甲基自由基。谱图中质量段显示弱的由特征离子 $m/z [175 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6]$ 及 $m/z [162 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6]$ 脱去甲基自由基生成的离子 $m/z [160 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6]$ 和 $m/z [147 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6]$,以及以上离子脱氢生成的离子 $m/z [158 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6]$ 和 $m/z [145 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6]$ 。

衍生物 $B_{24} \sim B_{31}$ 在质谱图中基本均检测到由分子离子经过氢重排脱去烯烃的碎片离子峰,以及特征离子经过氢重排脱去烯烃的碎片离子,裂解过程与烷基环己基苯类衍生物相一致。

4 结 论

通过对烷基环己基苯及烷基环己基联苯类衍生物的质谱裂解方式的研究发现,此类化合物主要的裂解方式是与苯环相连的环己基开环裂解反应,生成具有苯乙烯(联苯乙烯)的奇电子离子,苯丙烯(联苯丙烯)的偶电子离子以及卓鎓离子离子。当苯环取代基部分中有乙氧基或更长的烷氧基取代基时,会发生重排反应脱去烯烃,其生成的特征离子也同样会发生此重排反应,从而会降低特征离子的强度。该项针对烷基环己基苯或联苯类衍生物的气质联用研究将有助于此类液晶化合物的合成制备生产监测、衍生杂质解析以及指导具有此类骨架液晶衍生物的结构剖析。

参 考 文 献:

- [1] 章于川,方胜阳,沈金平.一类烷基环己基苯甲酸酯类液晶的合成[J].安徽大学学报(自然科学版),2007,31(1): 66-69.
ZHANG Y C, FANG S Y, SHEN J P. Synthesis of 4-cyano-3-fluorophenyl 4-(4-alkylcyclohexyl) benzoate [J].

- Journal of Anhui University (Natural Science Edition)*, 2007, 31(1): 66-69. (in Chinese)
- [2] 沈曼,郭丽丽,刘建军.液晶的研究进展[J].河北师范大学学报(自然科学版),2005,29(2):154-157.
SHEN M, GUO L L, LIU J J. Study progress of liquid crystals [J]. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*, 2005, 29(2): 154-157. (in Chinese)
- [3] TRAVADI J J, VADODARIA M S, LADVA K D, *et al.* Dependence of mesomorphism on tail group in combination with a lateral methoxy group [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2016, 625(1): 63-71.
- [4] VINAYAKA A C, MANJUNATH R, KUMAR S M, *et al.* Synthesis, characterization, crystal structure, and hirshfeld surface analysis of (2Z)-3-(methylsulfanyl)-2,3-diphenylprop 2-enenitrile [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2015, 609(1): 140-154.
- [5] 陈然,安忠维,陈新兵,等.含乙撑桥键二苯炔四环液晶的合成及性能[J].高等学校化学学报,2014,35(7): 1433-1438.
CHEN R, AN Z W, CHEN X B, *et al.* Syntheses and properties of four-ring liquid crystals with ethylene and internal alkyne bridge [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 35(7): 1433-1438. (in Chinese)
- [6] 张敏,孙莉霞,魏俊发,等.SCL-1 型液晶的质谱法剖析[J].现代仪器,2003,9(6):15-17.
ZHANG M, SUN L X, WEI J F, *et al.* Analysis of a another kind of SCL liquid crystal by the mass spectra method [J]. *Modern Instruments*, 2003, 9(6): 15-17. (in Chinese)
- [7] 张敏,孙莉霞,史真.苯甲酸酯类液晶的 CI,EI 质谱研究及比较[J].质谱学报,2004,25(3):169-171.
ZHANG M, SUN L X, SHI Z. Comparison of the chemical ionization and electroionization mass spectra for liquid crystal of phenyl benzoate [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2004, 25(3): 169-171. (in Chinese)
- [8] 王毅,李敏.两类氟代对三联苯液晶化合物的质谱裂解规律分析[J].质谱学报,2015,36(3):255-260.
WANG Y, LI M. Fragmentation rules for two kinds of fluoro-p-terphenyl liquid crystalline compounds [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2015, 36(3): 255-260. (in Chinese)
- [9] 傅桂香,元伟年,俞璐,等.新型含氟液晶类化合物的质谱研究[J].有机化学,1995,15(2):150-160.
FU G X, QI W N, YU L, *et al.* Mass spectra of some new fluorinated liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 1995, 15(2): 150-160. (in Chinese)
- [10] 张敏,史真.2-(4'-正烷基苯)-4,6-二羟基-5-烷基嘧啶类液晶的 EI 质谱研究[J].液晶与显示,2006,21(3):218-221.
ZHANG M, SHI Z. Mass spectra of liquid crystals of 2-(4'-alkylbenzyl)-5-alkyl-4, 6-dihydroxyl-pyrimidine derivatives [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2006, 21(3): 218-221. (in Chinese)
- [11] 王光辉,熊少祥.有机质谱解析[M].北京:化学工业出版社,2005:21-22.

作者简介:王毅(1987—),男,陕西西安人,理学学士,助理研究员,从事有机质谱分析。E-mail: Orbitrap@163.com