

文章编号:1007-2780(2017)07-0526-07

具有含氧亚甲基中心桥键的含氟液晶化合物的 质谱裂解规律研究

张 苹, 吴生秀, 王 毅*, 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)对含有侧向氟取代苯并吡喃结构和侧向氟取代萘酚(苯酚)结构的 16 个中心桥键为含氧亚甲基的醚类液晶化合物进行分析,结果表明此两类化合物的谱图具有明显的特征,化合物具有相似的裂解途径。主要是与醚键相连取代基团 β 位的氢通过四元环过渡态重排脱去中性分子,得到对应的侧向氟取代酚碎片离子;萘酚(苯酚)醚类化合物当结构中有两个烷氧基取代时,当另一个烷氧基也存在 β 氢时会再一次通过氢重排反应脱去烯烃,得到特征的侧向氟取代二酚碎片离子。对于苯并吡喃醚类化合物,当吡喃环 α 位有烷基取代时将通过 σ 键的断裂引起烷基碳碳键的裂解,脱去烷基自由基得到相应的离子;特殊的,对于苯并吡喃醚类液晶化合物其可以通过吡喃环上的氢重排引起吡喃环开环从而得到对应的离子。通过对此两类含有醚键结构的液晶化合物的质谱分析可为该类液晶化合物的杂质解析与质量监测提供依据,将有助于同类液晶衍生物物的识别,同时可为混晶的有效剖析提供参考。

关键词:液晶;气相色谱-质谱联用分析;裂解机理

中图分类号:O657.63 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173207.0526

Fragmentation modes of fluorinated liquid crystal compounds with CH_2O central-bridge-bond

ZHANG Ping, WU Sheng-xiu, WANG Yi*, SUN Yuan-yuan, ZHAO Tong

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

Abstract: The 16 kinds of Liquid crystalline (LC) compounds, with the structures of lateral fluoro-substituted benzopyran structures or naphthol (phenol), and CH_2O moiety as a linkage group, were analyzed by GCMS. The results show that the spectra of the two kinds of compounds have obvious characteristics. The cleavage pathway was similar for the two kinds of compounds, which is that the ether bond connected to the β -hydrogen through the four-membered ring transition state rearrangement of neutral molecules, to obtain the corresponding lateral fluoro-substituted phenol ions. For the two alkoxy-substituted naphthols (phenol), when the other alkoxy groups also have β -hydrogen, the olefins are removed again by hydrogen rearrangement to give the characteristic lateral fluoro-substituted diol fragment ions. For the benzopyran compounds, the cleavage of the alkyl carbon-carbon bond is initiated by the cleavage of the σ bond to give the corresponding ions when the alkyl is on the pyran α -position. Specially, the benzopyran ether-based LC compounds can cause ring-opening of the pyran ring through the hydrogen rearrangement on the pyran ring to give the corre-

收稿日期:2016-12-30;修订日期:2017-03-15.

* 通信联系人, E-mail: Orbitrap@163.com

sponding ions. Through the mass spectrometric analysis of these two kinds ether bond containing LC compounds, the basis for the analysis of impurities and quality monitoring of these LC compounds could obtained, which will help the identification of similar liquid crystal derivatives, meanwhile, it provides a reference for mixed crystal effective analysis.

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

1 引言

液晶材料在有机电致发光中的应用具有极大的研究价值和美好的应用前景,在液晶显示器件的发展过程中起着十分重要的作用。液晶分子的支链或分子骨架上有氟取代的液晶,称为含氟液晶^[1]。随着显示技术的需要,各类含氟液晶化合物的种类层出不穷。由于氟的电负性大,氟取代能增加液晶分子的侧向偶极矩,氟原子引入液晶分子中引起的性能变化将有利于增加介电各向异性,降低黏度和拓宽向列相温度等^[2]。中心桥键是指连接液晶分子体系的基团,可以增长分子长度以及增大分子的长宽比来提高液晶的相变温度,影响液晶分子的极化度和柔韧性,如产生或破坏共轭体系的形成。

质谱分析法通常作为有机化合物分析中一种十分重要的分析手段,在液晶化合物的生产研究、成份剖析等领域有着极其广泛的应用,气相色谱质谱联用技术在液晶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]具有不可替代的重要作用。含有苯并吡喃、苯酚、萘酚等结构的含氟液晶化合物是一类重要的液晶化合物,利用质谱法分析液晶材料已有诸多文献报导^[7-9],而对于具有含氧亚甲基中心桥键的液晶化合物的质谱分析尚未见报道。利用气相色谱质谱联用对具有含氧亚甲基中心桥键的液晶化合物进行分析,通过该类液晶化合物的质谱裂解机理的讨论,推测可能的质谱裂解途径,总结质谱裂解规律将有助于对该类化合物的合成研究、质量控制以及未知的混晶成分的逆向剖析研究。

2 实验

2.1 主要仪器和装置

GC/MS-QP2010Plus 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

分析用标准样品(纯度>99.0%):西安瑞联新材料股份有限公司;甲苯:色谱纯,德国 Merck 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℃恒温 10 min,然后以 20℃/min 升至 300℃,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℃,色谱质谱接口温度为 300℃;离子源温度为 200℃,质量扫描范围: m/z 34~650。

3 结果与讨论

3.1 中心桥键为含氧亚甲基的含氟苯并吡喃类液晶化合物

第一类中心桥键为含氧亚甲基的侧向氟取代苯并吡喃类液晶化合物的结构通式如图 1 所示。

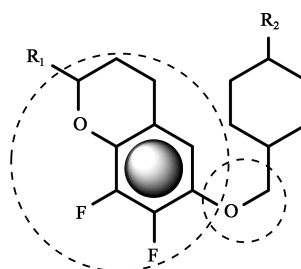


图 1 具有含氧亚甲基中心桥键的侧向氟取代苯并吡喃类液晶化合物的结构通式(Class D)

Fig.1 Schematic molecular structures of fluorochroman compounds with CH₂O Central-bridge-bond compounds(Class D)

利用气相色谱质谱联用仪对第一类具有含氧

亚甲基中心桥键的侧向氟取代苯并吡喃结构的液晶化合物 A₁~A₆ 共 6 个化合物在 70 eV 电子轰

击离子源下进行分析,各个化合物所得质谱图及其所对应的化学结构式见图 2。

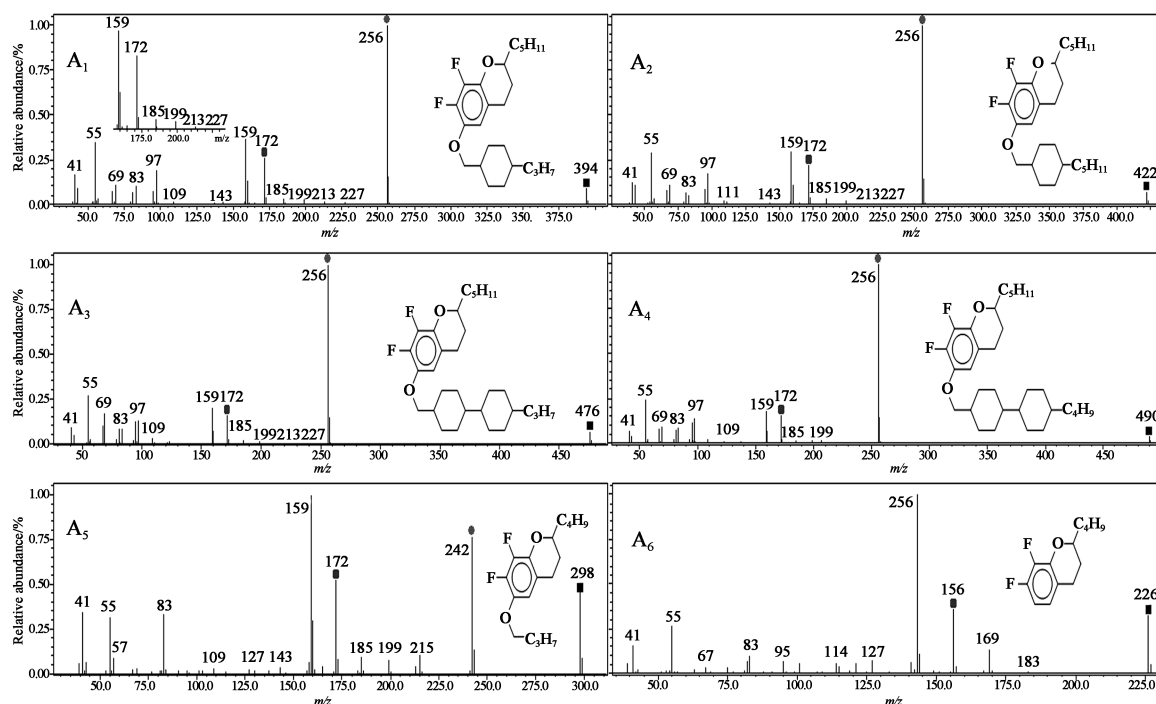


图 2 具有含氧亚甲基中心桥键的侧向氟取代苯并吡喃类液晶化合物结构及其所对应质谱图 (Class D)

Fig.2 Mass spectrum of fluorochromane compounds with CH₂O Central-bridge-bond compounds (Class D)

通过观察以上被分析化合物所得质谱图可以看到此类化合物的分子离子峰相对而言较弱,对比 A₁-A₄ 与 A₅、A₆ 发现随着取代基的复杂程度降低或数目减少,分子离子峰的强度会有所提升。化合物分子在电子轰击作用下,氧原子上的一对非成键的 n 电子优先被电离,失去一个电子生成分子离子,所得到的分子离子具有两个活泼的反应中心,即电荷中心和游离基中心。此两个活泼的反应中心将诱导分子离子进行进一步裂解,由于拆开一对配对电子的能垒较高,而离子裂解时发生键均裂的活化能也相对较高。所以分子离子优先通过异裂失去中性碎片,从而使产物离子的自旋态保持不变,而这一过程需要的能量较低,有利于反应的进行,所以重排反应将占有绝对的优势。由于醚键上的氧原子是饱和的,一般来讲,支化度较高的碳原子上的氢比较容易离去^[10],所以分子中醚键 β 位叔碳上的氢可通过四元环的过渡态重排到氧原子上,引起 CH₂-O 键的断裂脱去中性分子,得到具有侧向氟取代苯并吡喃酚结构的奇电子离子 [R₁(C₉H₆F₂O)OH]⁺,由于脱去的基团越大越有利于该反应的进行,所以在化合物

A₁-A₄ 的质谱图上该特征离子表现为基峰。该离子还会发生进一步的裂解,左侧取代烷基 R₁ 可通过 σ 键的断裂分别脱去不同的烷基自由基从而得到具有特征的质量数位移为 14 的碎片离子组 [R₁(C₉H₆F₂O)OH-C₂H₅]⁺, [R₁(C₉H₆F₂O)OH-C₃H₇]⁺, [R₁(C₉H₆F₂O)OH-C₄H₉]⁺。当化合物分子中苯并吡喃环氧原子被电离后,游离基中心定域在苯并吡喃环氧原子上,游离基中心的诱导发生 α 裂解迫使 σ 键断裂脱去 R₁ 自由基得到 [(C₉H₆F₂O)OH]⁺ 离子,而化合物 A₆ 由于其不含 OR₂ 部分结构,所以质量数有所迁移得到的离子为 [(C₉H₆F₂O)]⁺。

通过观察谱图发现,化合物 A₁-A₅ 中还有另一特征重排离子 m/z 172 及偶电子离子 m/z 159,化合物 A₆ 中该离子质量数迁移到 m/z 156、m/z 143。推测该特征离子的生成途径为苯并吡喃苄基位的氢通过重排到苯并吡喃氧原子上,引起 C-O 键断裂造成吡喃环开环,氢离子后得到的游离基将诱导 α 裂解得到重排特征离子。当氢重排后,C-O 键裂解所得游离基可诱导发生 α 裂解得到偶电子特征离子。以上分析可能的质谱裂解

途径见图 3。

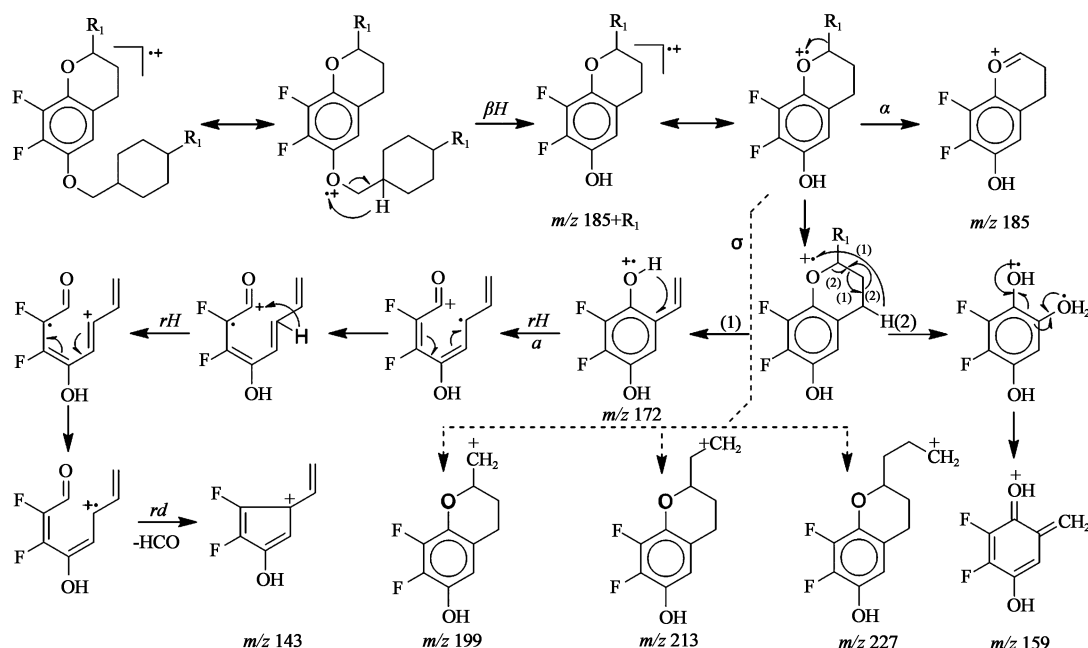


图 3 具有含氧亚甲基中心桥键的侧向氟取代苯并吡喃类液晶化合物可能的质谱裂解途径^(Class D)

Fig.3 Possible cleaving pathways of fluorochromane compounds with CH_2O Central-bridge-bond compounds^(Class D)

3.2 中心桥键为含氧亚甲基的含氟萘酚(苯酚)类液晶化合物

第二类中心桥键为含氧亚甲基的侧向氟取代萘酚(苯酚)类液晶化合物的结构通式如图 4 所示。

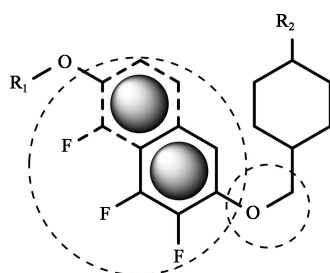


图 4 具有含氧亚甲基中心桥键的侧向氟取代萘酚(苯酚)类液晶化合物的结构通式^(Class II)

Fig.4 Schematic molecular structures of fluoronaphol (fluorophenol) compounds with CH_2O Central-bridge-bond compounds^(Class II)

利用气相色谱质谱联用仪对第二类具有含氧亚甲基中心桥键的侧向氟取代萘酚(苯酚)结构的液晶化合物 B_1 - B_{10} 共 10 个化合物在 70 eV 电子轰击离子源下进行分析,各个化合物所得质谱图及其所对应的化学结构式见图 5。

通过观察图 5 分析所得质谱图可以看到,该类具有含氧亚甲基中心桥键的侧向氟取代萘酚(苯酚)类液晶化合物的质谱图峰貌明晰,该类化合物的分子离子峰都相对较弱,碎片离子主要集中在低质量端,主要来自取代基烷基环己基的裂解所产生,所有化合物均含有特征的奇电子离子,除了化合物 B_1 是形成一个特征峰外,其他化合物均为两个,且在谱图上均表现为基峰。这表明化合物由分子离子发生的进一步裂解过程中伴随着重排反应进行,且重排反应表现出极强的竞争力。

由于杂原子氧具有较低的电离能,当化合物被电离时,优先被电离的是醚键上杂原子氧原子上的一对未成键电子,由于以上化合物均含有两个醚键,所以两个氧原子均可能被电离生成分子离子峰,而由此两个位点诱导发生的进一步裂解主要受重排反应历程的控制。化合物被电离形成分子离子峰后,与醚键相连的环己基叔碳上的 β 氢通过四元环过渡态重排到氧原子上,引起碳氧单键的断裂脱去中性分子烷基环己基,形成含有酚羟基结构的侧向氟取代萘酚(苯酚)醚奇电子碎片离子 $[\text{R}_1\text{O}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)\text{OH}]^+$,当该离子的取代基烷氧基上存在 β 氢时,将通过第二次的四元环氢过渡态重排脱去相应的烯烃,形成含有两个酚羟基

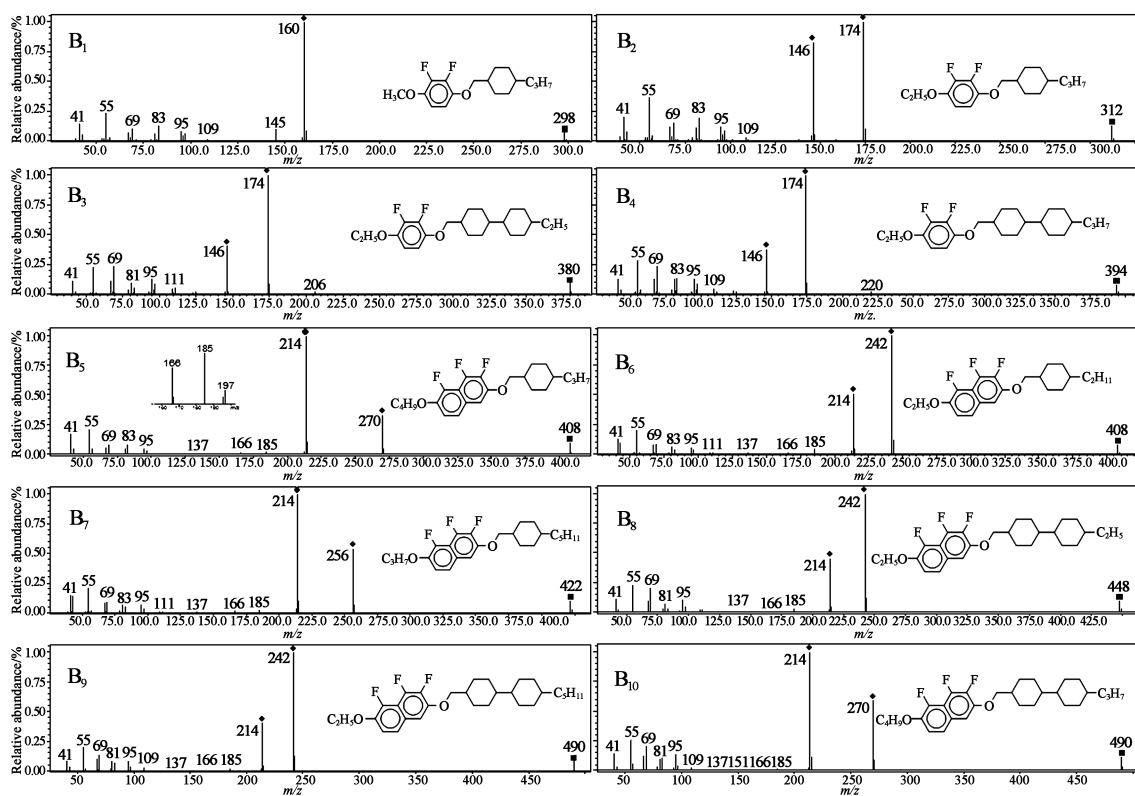


图 5 具有含氧亚甲基中心桥键的侧向氟取代萘酚(苯酚)类液晶化合物结构及其所对应质谱图 (Class II)

Fig.5 Mass spectra of fluoronaphthol(fluorophenol) compounds with CH₂O Central-bridge-bond compounds (Class II)

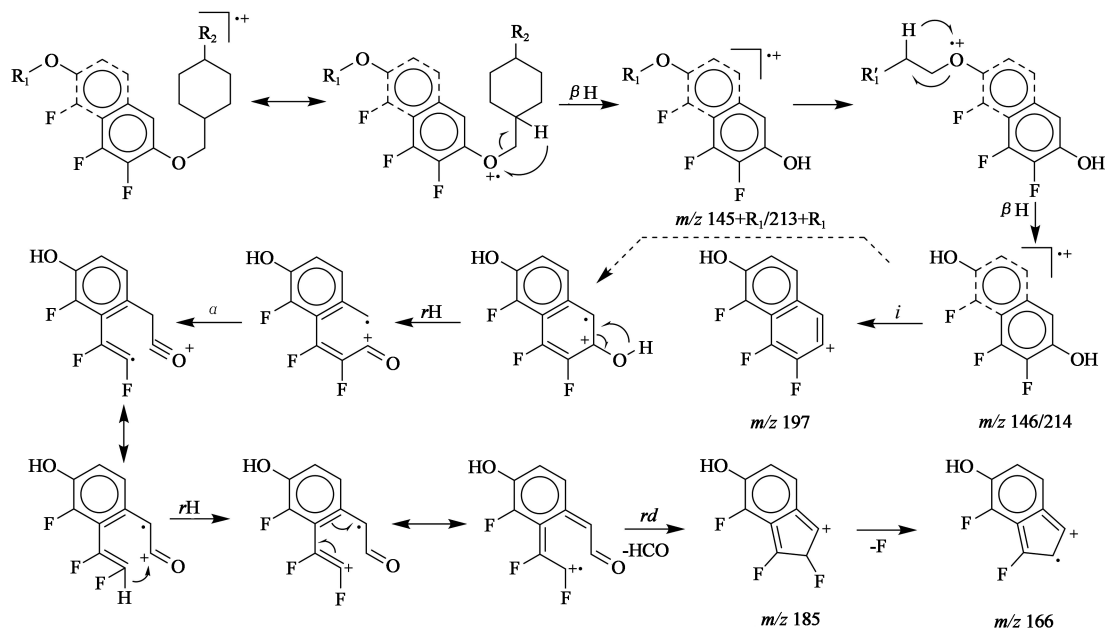


图 6 具有含氧亚甲基中心桥键的侧向氟取代萘酚(苯酚)类液晶化合物可能的质谱裂解途径 (Class II)

Fig.6 Possible cleaving pathways of fluoronaphthol(fluorophenol) compounds with CH₂O Central-bridge-bond compounds (Class II)

的侧向氟取代萘酚(苯酚)奇电子碎片离子 $[\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)\text{OH}]^+$,当烷氧基为甲氧基时离子将无法发

生二次的氢重排反应(对应为化合物 B₁),所以得到的特征重排离子只有一个,该碎片离子会进一

步裂解引起烷氧基的断裂从而脱去甲基自由基得到碎片离子 $[\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{O}_2]^+$ 。

对于侧向氟取代萘酚类液晶化合物,裂解所得到的侧向氟取代萘酚羟基上的氢易离去重排到芳环上,随后发生 α 裂解,引起开环。进一步通过氢重排和置换反应脱去甲醛自由基得到 m/z 185碎片离子,该离子进一步脱去氟自由基得到奇电子离子 m/z 166。由于正电荷的诱导侧向氟取代萘酚碎片离子可通过发生 i 裂解,脱去羟基自由基得到离子 m/z 197。

通过观察质谱图可以发现,对于具有含氟萘酚结构碎片离子的化合物 $\text{B}_1\text{-B}_4$ 不能进一步发生裂解脱去甲醛自由基,而生成侧向氟取代萘酚碎片离子的化合物可以发生该反应,这表明该裂解反应与环数相关且随着芳环数增加而逐渐增强。

通过以上分析我们可以通过利用两个重排特征离子之间的质量位移来判别取代基的类型及数目,通过所得侧向氟取代萘酚(苯酚)碎片离子的质量数则可以判别其他官能团取代的同类化合物杂质或掉氟后的残基化合物等杂质。此类化合物可能的质谱裂解途径分析见图6。

4 结 论

通过对含有侧向氟取代苯并吡喃结构和侧向

氟取代萘酚(苯酚)结构的16个具有含氧亚甲基中心桥键的醚类液晶化合物的质谱分析,结果表明此两类化合物最主要的裂解途径为氢重排反应,当与醚键相连基团的 β 位上存在氢时,其可通过四元环过渡态重排脱去中性的取代基分子,得到对应的侧向氟取代酚碎片离子。对于萘酚(苯酚)醚类化合物,当其结构中含有两个烷氧基取代时,当另一个烷氧基也存在 β 氢时会再一次通过氢重排反应脱去烯烃,得到特征的侧向氟取代二酚碎片离子。对于含有苯并吡喃结构的醚类液晶化合物,当吡喃环 α 位有烷基取代时将通过 σ 键的断裂引起烷基碳碳键的裂解,脱去烷基自由基得到相应的离子。特殊的,对于含有苯并吡喃结构的醚类液晶化合物其可以通过吡喃环上的氢重排引起吡喃环开环从而得到对应的离子。通过以上分析可以利用裂解所产生的特征碎片离子的质量位移对不同的取代基类型加以判别,对合成过程中所衍生杂质可以作出初步的确认。该项针对含有侧向氟取代苯并吡喃结构及侧向氟取代萘酚(苯酚)结构的具有含氧亚甲基中心桥键的醚类液晶化合物的气相色谱质谱联用分析将有助于此两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骨架液晶衍生物的结构剖析。

参 考 文 献:

- [1] 高鸿锦.液晶化学[M].北京:清华大学出版社,2011.
GAO H J. *Liquid Crystal Chemistry*[M].Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [2] 高媛媛,郑远洋,杜渭松,等.含氟液晶的性能、应用与合成进展[J].液晶与显示,2014,29(2):159-171.
GAO A A, ZHENG Y Y, DU W S, *et al.* Fluorinated liquid crystal properties, application and synthetic progress [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(2): 159-171. (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 methoxygroup[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] 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.
- [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] 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.
- WANG G H, XIONG S X. *Organic Mass Spectrometry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 21-22. (in Chinese)

作者简介: 张苹(1977—), 女, 陕西西安人, 工程师, 从事有机质谱分析。E-mail: fuping2800@163.com

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