

两类氟代对三联苯液晶化合物的 质谱裂解规律分析

王 毅¹, 李 敏²

(1. 渭南海泰新型电子材料有限责任公司, 陕西 渭南 714000; 2. 中国石油大学化学工程学院, 山东 青岛 266555)

摘要: 利用气相色谱-质谱联用法(GC/MS)对两类氟代对三联苯共 12 个液晶化合物进行电子轰击离子化(EI)质谱分析, 并总结其裂解规律。氟代对三联苯液晶化合物的主要裂解过程是苄基裂解失去烷基, 某些碎片离子会违背偶电子规则进一步生成 m/z 274 碎片离子。氟原子取代位置会对裂解产生一定的影响, 由于氟原子的吸电子诱导效应, 在某种程度上改变了对三联苯之间的共轭度, 碎片离子的相对丰度会有明显差异。

关键词: 液晶; 气相色谱-质谱(GC/MS); 裂解机理

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2015)03-0255-06

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2015.0001

Fragmentation Rules for Two Kinds of Fluoro-*p*-terphenyl Liquid Crystalline Compounds

WANG Yi¹, LI Min²

(1. Weinan High-Tech New Electronic Chemical Co., Ltd., Weinan 714000, China;

2. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: The EI mass spectra of two kinds of fluoro-*p*-terphenyl liquid crystalline compounds (FTPLCCs) were analyzed by gas chromatogram-mass spectrometry (GC/MS), and the fragmentation rules of FTPLCCs were summarized. The main fragmentation pathways of FTPLCCs are the loss of an alkyl from the molecular ions via benzyl cleavage. The fragmental ion at m/z 274 can be produced from some other bigger fragmental ions, which is contrary to the even electron rule. The position of fluorine atom has some influence on the fragmentation pathways of FTPLCCs. The relative abundances of the fragmental ions have obvious differences caused by the electron-withdrawing inductive effect of fluorine atom and resulting alternation of the conjugation degree of the terphenyl moieties.

Key words: liquid crystals; gas chromatogram-mass spectrometry (GC/MS); fragmentation mechanism

收稿日期: 2014-04-26; 修回日期: 2014-08-22

作者简介: 王 毅(1987—), 男(汉族), 西安人, 本科, 从事有机质谱分析测试与解析工作。E-mail: Orbitrap@163.com

网络出版时间: 2015-01-30; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20150130.1509.003.html>

液晶材料由于具有独特的物理、化学性质而广泛应用于物理、化学和电子学等研究领域。对三联苯是一类应用广泛的液晶构筑单元^[1],该液晶基元以重心位置连接于聚合物主链,并围绕主链产生“甲壳效应”,赋予了聚合物较高的热稳定性、发光性能和聚集诱导增强发光特性^[2]。负性含氟液晶材料由于具有较好的电、光、热稳定性,较高的电荷保持率,适中的负介电各向异性,适宜的黏度及良好的脂溶性,在液晶显示材料中发挥着重要的作用^[3]。含氟液晶材料的开发和成功应用不仅满足了高端显示器对液晶材料的要求,而且引领了液晶材料的发展趋势^[4]。

侧向单氟取代的液晶化合物能产生较弱或中等强度的负介电各向异性,还有可能产生较弱的正介电各向异性,这将会成为今后研究的热点。近年来,对液晶化合物的质谱分析已有陆续报道^[5-9],然而,关于侧向单氟取代对三联苯液晶的质谱分析尚未见报道。本研究拟利用气相色谱-质谱法(GC/MS)对两类常见的三联苯类液晶化合物进行电子轰击(EI)质谱分析,总结该类化合物的质谱裂解途径,并对其进行讨论、分析、比较,旨在为此类液晶化合物及其衍生物的结构鉴定提供方法参考和理论依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

GC/MS-QP2010Ultra气相色谱-质谱联用

仪;日本岛津公司产品。

1.2 主要材料与试剂

样品(纯度>99.99%):由渭南海泰新型电子材料有限责任公司合成。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:Agilent DB-1MS 石英毛细柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);升温程序:初温 180 °C,保持 7 min,然后以 20 °C/min 升至 300 °C,保持 4 min;载气(He)流速 1.43 mL/min;压力 48 kPa;将 0.5 mg 样品溶于 2 mL 甲苯中,进样量 0.5 μL;分流比为 10:1。

1.3.2 质谱条件 电子轰击离子源,电子能量 70 eV,进样口温度 300 °C,接口温度 300 °C,离子源温度 250 °C,质量扫描范围 m/z 34~600。

2 结果与讨论

2.1 中间苯环氟代对三联苯类液晶化合物

中间苯环氟代对三联苯类液晶化合物的结构示于图 1,质谱中的重要离子峰及其相对丰度列于表 1。

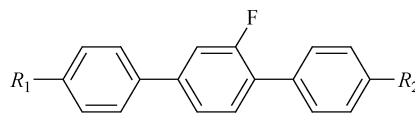


图 1 中间苯环氟代对三联苯类液晶化合物的结构

Fig. 1 Structure of 2'-fluoro-*p*-terphenyl liquid crystalline compounds

表 1 电子轰击离子源下,氟代对三联苯类液晶化合物的特征离子及其相对丰度(Class I)^a

Table 1 Characteristic ions and relative abundances of fluoro-*p*-terphenyl liquid crystalline compounds in EI mass spectra (Class I)^a

序号	R_1	R_2	分子离子峰 m/z	基峰 m/z	特征离子的相对丰度/%				
					m/z 137	m/z 183	m/z 274	m/z (260+ R_1)	m/z (260+ R_2)
A1	Et	Pr	318	289	12.34	3.19	24.49	100	4.66
A2	Et	Bu	332	289	7.20	3.20	25.60	100	3.60
A3	Et	Pe	346	289	6.87	2.57	22.65	100	2.92
A4	Pr	Pr	332	303	24.40	3.20	34.80	100	100
A5	Pr	Bu	346	346	7.60	2.40	31.60	66.40	31.20
A6	Pr	Pe	360	360	9.16	2.02	32.27	71.60	25.83

注:Et=ethyl, Pr=*n*-propyl, Bu=*n*-butyl, Pe=*n*-pentyl

从表 1 和图 1 可以看到,当苯环上的一对 π 电子被电离后,可以在游离基的诱导下发生 α

断裂(苜基断裂),失去烷基自由基,产生丰度较高的碎片离子。由于化合物高度共轭的三联苯

分子结构,分子内部形成大 π 键,降低了分子能量,使体系保持了高度的稳定性,所以此类化合物裂解产生的特征离子峰较少,分子离子峰表现出较高的丰度,其裂解主要表现出来的是苄基的 α 断裂,而因烷基不同所表现出来的丰度也具有较大的差异。 $[260+R_1]^+$ 、 $[260+R_2]^+$ 等离子均是由与苯环相连的苄基 C—C 键的 α 断裂产生。可以看到:当 R_1 为 C_2H_5 时, $[260+R_2]^+$ 表现出较低的丰度,这是失去 $\cdot CH_3$ 生成的 $[CH_2C_6H_4C_6H_3FC_6H_4R_2]^+$ 偶电子碎片离子;当 R_1 为 $n-C_3H_7$ 、 $n-C_4H_9$ 、 $n-C_5H_{11}$ 时,则表现出较高的丰度,这种情况对 R_2 来讲也是一致的。由于烷基电离能的不同,对于 CH_3 ,其电离能为 9.84 eV,而 C_2H_5 、 $n-C_3H_7$ 、 $n-C_4H_9$ 、 $n-C_5H_{11}$ 的电离能分别为 8.13、8.09、8.02、7.85 eV。按照 Stevenson 规则,2 个游离基中,电离能较低者易被电离,形成的碎片离子有较高的丰

度^[10],这可以解释为因烷基不同所产生的碎片离子丰度不同。

对于 m/z 274 碎片离子的生成方式有以下可能:

1) 分子离子的苄基通过 α 断裂后,生成偶电子离子 $[260+R_n]^+$,该离子再失去另一端的游离基,生成 m/z 274 奇电子离子,这是为数不多的逆偶电子规则的化合物之一。

2) 低质量端的 m/z 137 可能是 m/z 274 被电离失去一个电子而生成的双电荷离子 $[CH_2C_6H_4C_6H_3FC_6H_4CH_2]^{2+}$,这是许多芳香族类化合物质谱图的特征之一。 m/z 183 碎片离子是由芳环裂解所产生的,分子离子通过 α 断裂失去烷基自由基后,再失去右侧的烷基苯中性分子,得到 m/z 183 偶电子碎片离子。中间苯环氟代对三联苯类液晶化合物可能的裂解途径示于图 2。

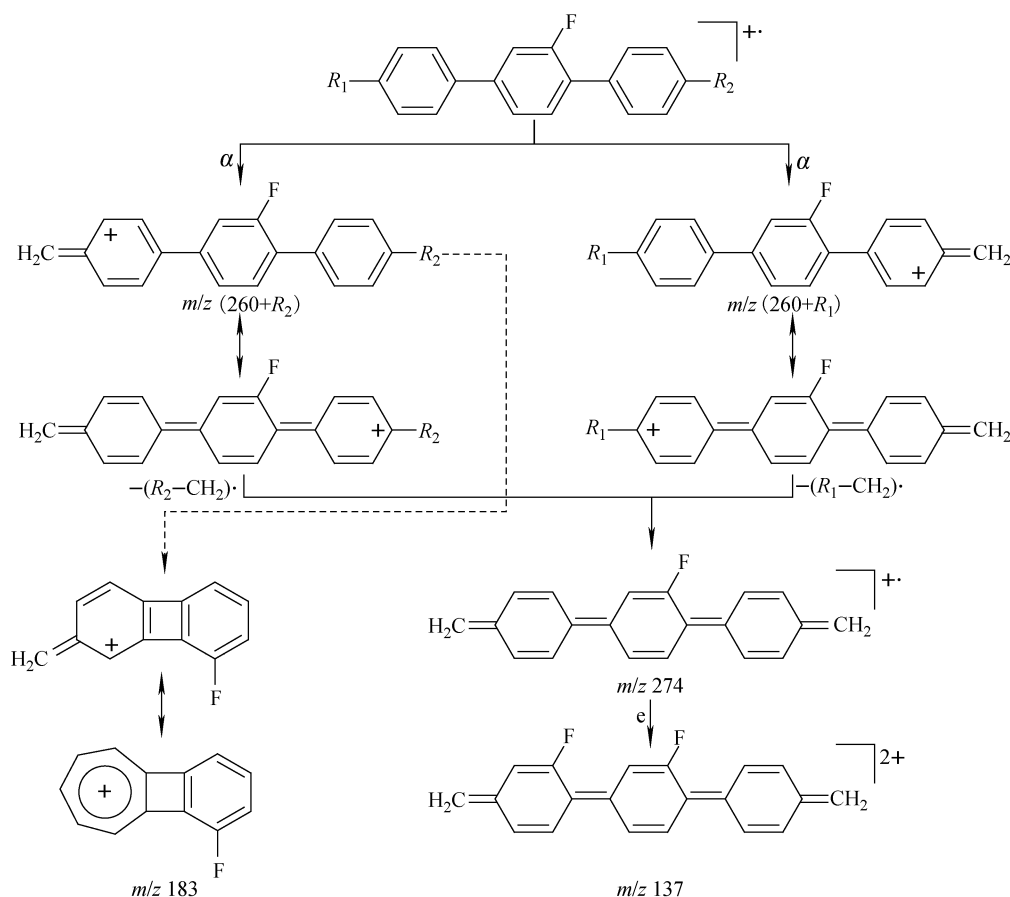


图 2 氟代对三联苯类液晶化合物可能的质谱裂解途径(Class I)

Fig. 2 Possible fragmentation pathways of fluoro-*p*-terphenyl liquid crystalline compounds (Class I)

2.2 端位苯环氟代对三联苯类液晶化合物

端位苯环氟代对三联苯类液晶化合物的结构示于图 3, 质谱中的重要离子峰及其相对丰度列于表 2。

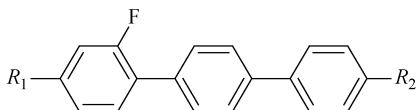


图 3 端位苯环氟代对三联苯类液晶化合物的结构

Fig. 3 Structure of 2-fluoro-*p*-terphenyl liquid crystalline compounds

对比表 1 和表 2 的数据可以看出, 由于氟原子取代位的不同, 对质谱裂解方式和丰度有

着根本性的影响。端位苯环氟代对三联苯类液晶化合物的分子离子峰为基峰, $[260 + R_2]^+$ 碎片离子丰度有明显上升的趋势, 这是因为氟原子的取代位发生变化, 而氟原子的电负性较大, 其吸引电子的能力较强, 所以对失去左侧烷基自由基的反应是不利的, 而对失去右侧烷基自由基的反应是有利的。对于化合物 5 来讲, $[260 + R_1]^+$ 碎片离子的丰度远大于 $[260 + R_2]^+$ 。理论上, $[260 + R_2]^+$ 碎片离子的丰度应大于 $[260 + R_1]^+$ 碎片离子的丰度, 因为从电离能角度讲, $I(n-C_3H_7) > I(n-C_5H_{11})$, 但是考虑到环上电负性较强的氟取代原子, 这就形成了两种竞争关系, 而氟取代的影响显然是竞争有利的一方。

表 2 电子轰击离子源下, 氟代对三联苯类液晶化合物的特征离子及其相对丰度 (Class II)"

Table 2 Characteristic ions and relative abundances of fluoro-*p*-terphenyl liquid crystalline compounds in EI mass spectra (Class II)"

序号	R_1	R_2	分子离子峰 m/z	基峰 m/z	特征离子的相对丰度/%					
					m/z 137	m/z 165	m/z 183	m/z 274	m/z (260+ R_1)	m/z (260+ R_2)
B1	Et	Et	304	304	25.47	2.89	1.79	20.09	72.10	72.10
B2	Pr	Et	318	318	16.77	2.30	1.57	25.96	24.26	51.26
B3	Bu	Et	332	332	6.14	2.19	1.63	24.43	17.72	49.37
B4	Pe	Et	346	346	4.88	1.74	1.10	22.82	14.59	49.42
B5	Pe	Pr	360	360	5.30	1.59	0.85	30.08	60.50	20.85
B6	Hx	Et	360	360	5.56	1.38	0.91	20.21	11.84	45.59

注: Et=ethyl, Pr=*n*-propyl, Bu=*n*-butyl, Pe=*n*-pentyl, Hx=Hexyl

对于 R_2 相同的基团, 随着 R_1 的增加, $[260 + R_1]^+$ 的丰度有降低的趋势; 而对于 R_1 相同的基团, 随着 R_2 的增加, $[260 + R_1]^+$ 的丰度有上升的趋势。

质谱图中有明显的 m/z 165 碎片离子, 这是因为氟取代位的变化对苺基联苯的形成起促进作用。在元素周期表中, 氟原子的电负性最大, C—F 键的偶极矩较大, 明显地影响了介电各向异性。

通过以上分析可以看出: 当苯环上有取代基时, 其裂解受取代基取代位的影响, 同时取代基的电负性也对裂解有一定的影响; 当苯环上有供电子基团时, 会对裂解有促进作用; 而有吸电子基团时, 则不利于裂解。

当氟取代位为端位苯环时, 各主要碎片离

子的裂解途径示于图 4。

3 结论

通过对含氟三联苯液晶化合物质谱裂解方式的研究发现, 此类化合物主要的裂解方式是通过苺基断裂失去烷基自由基, 然后由偶电子离子再次通过另一端的苺基断裂失去烷基自由基而得到奇电子离子, 这是一类很少见的违背偶电子规则的化合物, 同时在质谱图的低质量端可以观察到双电荷离子。氟取代位发生改变会影响其裂解方式, 此时失去烷基游离基的裂解方式会与氟的吸电子诱导效应形成竞争关系, 氟原子取代位的不同会对化合物的介电各向异性产生影响, 以此可为不同位的基团取代以及化合物中的同系物杂质和其他类别杂质的鉴定提供依据。

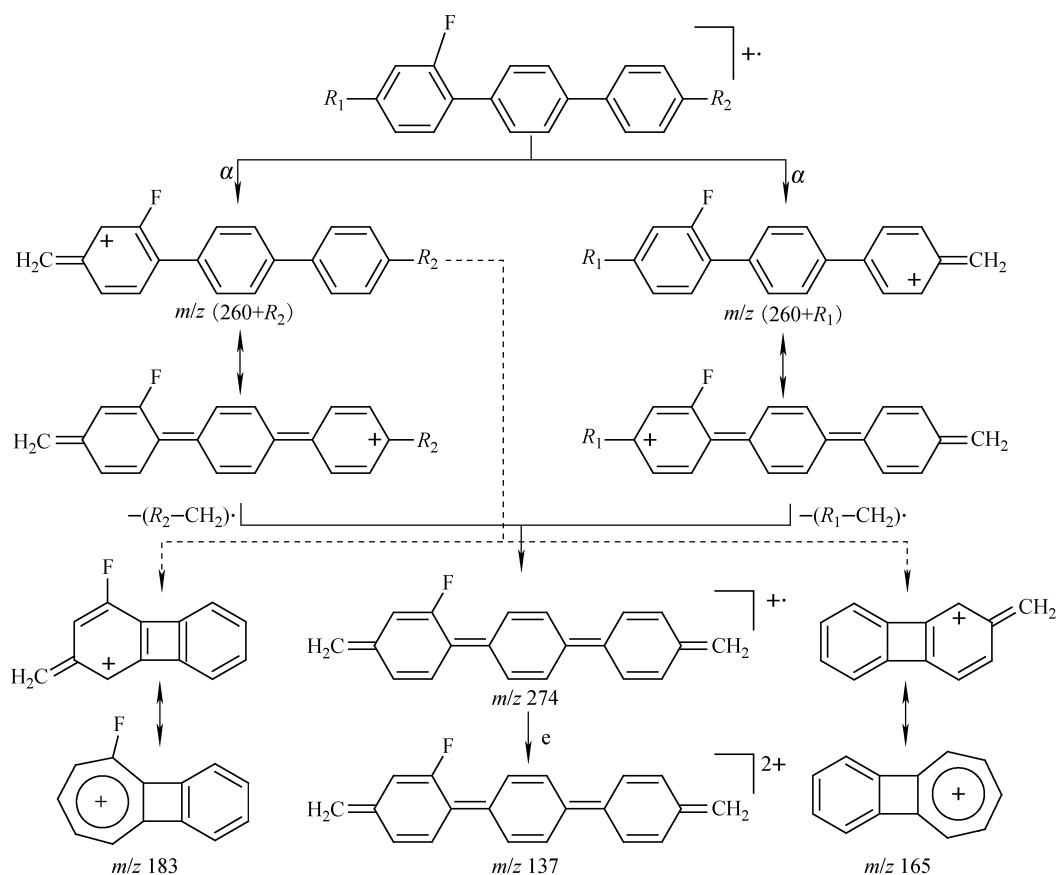


图4 氟代对三联苯类液晶化合物可能的质谱裂解途径(Class II)

Fig. 4 Possible fragmentation pathways of fluoro-*p*-terphenyl liquid crystalline compounds (Class II)

参考文献:

- [1] 于振宁,涂慧琳,宛新华,等. 一类新型对三联苯液晶化合物的合成与表征[J]. 厦门大学学报:自然科学版,2000,39(增刊1):3-4.
YU Zhenning, TU Huilin, WAN Xinhua, et al. Synthesis and characterization of a series of novel liquid crystalline compounds 4, 4''-dialkoxy-2'-methyl-*p*-terphenyl[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 2000, 39(Suppl. 1): 3-4(in Chinese).
- [2] 谌烈,孔欢玲,陈义旺,等. 含手性三联苯腰接型液晶聚乙炔的合成及其“甲壳效应”[J]. 应用化学,2012,29(11):1 231-1 239.
CHEN Lie, KONG Huanling, CHEN Yiwang, et al. Synthesis of liquid crystalline polyacetylene containing chiral terphenyl and its “Jacket Effect” [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2012, 29(11): 1 231-1 239(in Chinese).
- [3] 李建,安忠维,杨毅. TFT LCD用液晶显示材料进展[J]. 液晶与显示,2002,17(2):104-113.
LI Jian, AN Zhongwei, YANG Yi, et al. Progress of liquid crystal materials for TFT LCD [J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2002, 17(2): 104-113(in Chinese).
- [4] 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 Aiai, ZHENG Yuanyang, DU Weisong, 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).
- [5] 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 Min, SUN Lixia, WEI Junfa, 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).
- [6] 傅桂香,元伟年,俞璐,等. 新型含氟液晶类化合物

- 物的质谱研究[J]. 有机化学, 1995, 15(2): 150-160.
- FU Guixiang, QI Weinian, YU Lu, et al. Mass spectra of some new fluorinated liquid crystals [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 1995, 15(2): 150-160(in Chinese).
- [7] 苏学辉, 霍学兵, 铃秀丽, 等. 一种含氟液晶材料及其掉氟杂质的质谱分析[J]. 液晶与显示, 2010, 25(3): 316-319.
- SU Xuehui, HUO Xuebin, QIAN Xiuli, et al. Analysis of fluorinated liquid crystal and its de-fluorinated impurity by mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2010, 25(3): 316-319(in Chinese).
- [8] 闫凌, 杨增家, 唐洪. 负性含氟液晶材料的电子轰击质谱分析[J]. 液晶与显示, 2007, 22(2): 146-150.
- YAN Ling, YANG Zengjia, TANG Hong, et al. EI mass spectra of negative fluorinated liquid crystal compounds[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2007, 22(2): 146-150(in Chinese).
- [9] 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 Min, SUN Lixia, SHI Zhen, et al. 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).
- [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.