

# 芳香烃结构因素对麦氏重排影响的初探

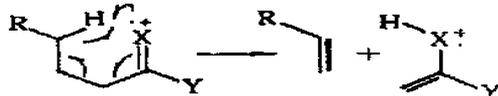
范国梁 康凯 阎颖 周维义 隋静 姜东峰  
(天津大学分析中心 天津 300072)

**[摘要]**符合麦氏重排裂解条件的有机化合物,其发生麦氏重排裂解的几率可以相差很多,甚至观察不到。本文认为产生这种差异的原因,是由于分子或碎片离子结构稳定性的不同所造成的。对麦氏重排和芳环 开裂这一对竞争断裂过程,结构上的微小差异可以对它们产生很大的影响。当结构因素有利于稳定由芳环 裂解产生的碎片离子时,有机化合物的断裂将以芳环 裂解为主,此时由麦氏重排产生的碎片离子的丰度将大大下降。根据这种影响关系我们对部分芳环位置异构体进行了有效地鉴别。

**关键词:**麦氏重排

## 1 前言

麦氏重排(McLafferty Rearrangement)是有机质谱裂解反应过程中十分重要的一种反应类型,当有机化合物不饱和基团的 位含有氢原子时,都有可能通过  $\beta$ -H 的转移,发生 位的断裂。其断裂反应过程如下<sup>[1]</sup>:



由麦氏重排反应产生的奇电子离子,对质谱解析和化合物结构研究帮助很大,许多同分异构体的识别就是根据麦氏重排进行的。例如,3-甲基-2-丁酮和2-戊酮,见图1。这两种化合物的质谱图十分相似,由于3-甲基-2-丁酮没有  $\beta$ -H 存在,不符合麦氏重排发生的条件,故其不能发生麦氏重排;而2-戊酮含有  $\beta$ -H,符合麦氏重排发生的条件,因此它可以通过麦氏重排产生质荷比为58的奇电子离子。所以它们能根据有无较弱的  $m/z$ 58 碎片离子被区分开。

但是许多有机化合物虽然都符合麦氏重排发生的条件,含有  $\beta$ -H。可是它们由麦氏重排给出的奇电子碎片离子的丰度却相差十分巨大,甚至会根本看不到由麦氏重排产生的碎片离子。这一现象说明麦氏重排发生几率的大小,同有机化合物的结构关系十分紧密。如何充分利用这一现象进行结构析是本文试图进行的工作。

2001-04-26 收

第一作者简介:范国梁,男,副教授,天津大学分析中心,022-27401799

通讯联系人:阎颖,助理工程师,天津大学分析中心,022-27404226

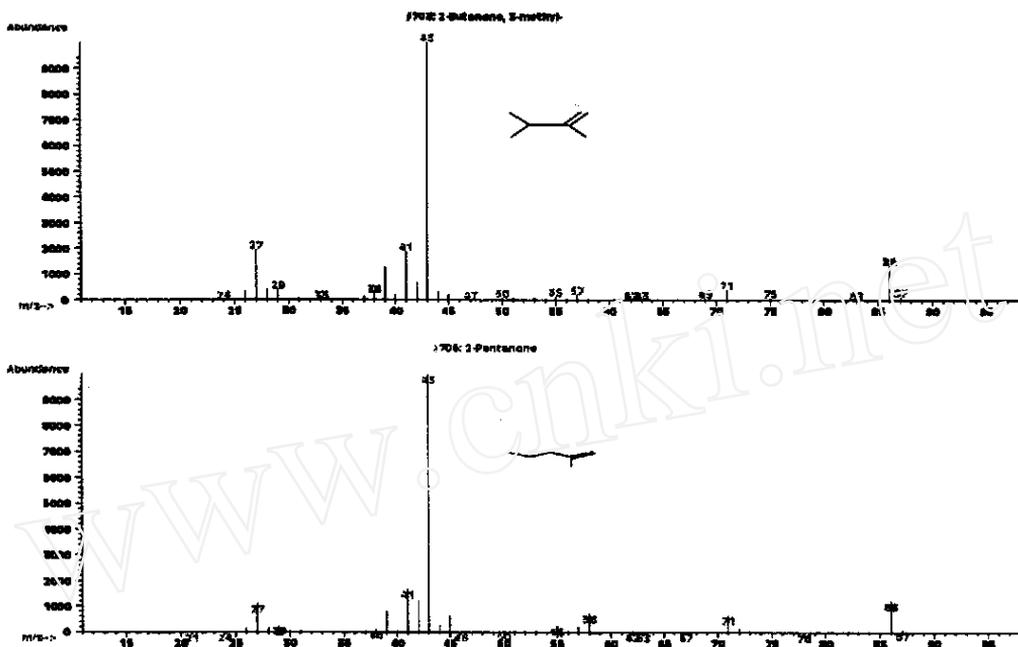


图 1 3-甲基-2-丁酮和2-戊酮的质谱图

## 2 影响麦氏重排因素的初探

在质谱解析过程中普遍认为:在芳环上取代基的位置异构,一般不会引起质谱图明显的变化,这类化合物不易于用质谱图进行鉴别。其主要原因是存在位置异构的芳香烃在断裂过程中,发生断裂的各化学键本身没有明显的差异(部分存在邻位效应的化合物除外),因此由这些键断裂而产生的碎片离子也就不会产生明显的区别。再加上芳环上的氢和碳骨架容易发生攀移,高度攀移会使一些同分异构体在断裂过程中形成结构相同的中间产物,使中间产物进一步丧失掉它们原来的结构特征,结果是它们的谱图十分相似,难以区分。

但从理论上讲任何不同的化合物都应该有它们自己独特的不同于其它化合物的质谱数据或质谱图。只是因为实际工作中仪器种类和离子源的不同,使这种差异不能被检测出或被准确的反映出;有些可观察到的差异则因为尚不能对之进行合理解释,被我们认为是无用信息而忽略掉。为了能充分利用这些细微的差异对物质结构进行研究,我们仅对芳环位置异构与麦氏重排产生的碎片离子丰度大小的关系进行了考察,结果发现不同的位置异构对麦氏重排发生的几率影响很大,并可以根据这种几率的不同对物质结构进行鉴别。

首先考察仲丁基苯和异丁基苯(图2)可以发现二者都含有 $\beta$ -H,符合麦氏重排发生的条件。它们通过麦氏重排可分别丢掉乙烯和丁烯,产生  $m/z$ 106 和 92 的奇电子碎片离子,但它们的丰度却相差很大。为什么会出现这种现象?我们认为在芳香化合物中麦氏重排裂解反应的主要竞争对象是 开裂反应,哪一种竞争反应在化合物裂解过程中能够

占据优势,关键是碳原子上的正电荷稳定与否。碳原子越容易稳定正电荷,就越容易发生游离基中心引发的开裂,而有利于反应过程复杂的麦氏重排,因为麦氏重排毕竟要经过几个键的协同断裂才能完成。异丁基苯的碳上没有甲基取代,所以不利于碳上正电荷的稳定,开裂相对困难,而有利于麦氏重排反应的发生,结果是  $m/z$ 92 碎片的相对丰度远高于仲丁基苯  $m/z$ 106 碎片的相对丰度。异丁基苯在位上的甲基取代,对麦氏重排的影响不是很大,只是增加了  $m/z$ 43 的碎片离子的丰度,这也可以被用来做仲丁基苯和正丁基苯鉴别的特征。仲丁基苯  $m/z$ 92 的丰度只略高于正丁基苯,这是因为在芳香化合物,还存在着大的取代基更容易发生麦氏重排的影响之故。

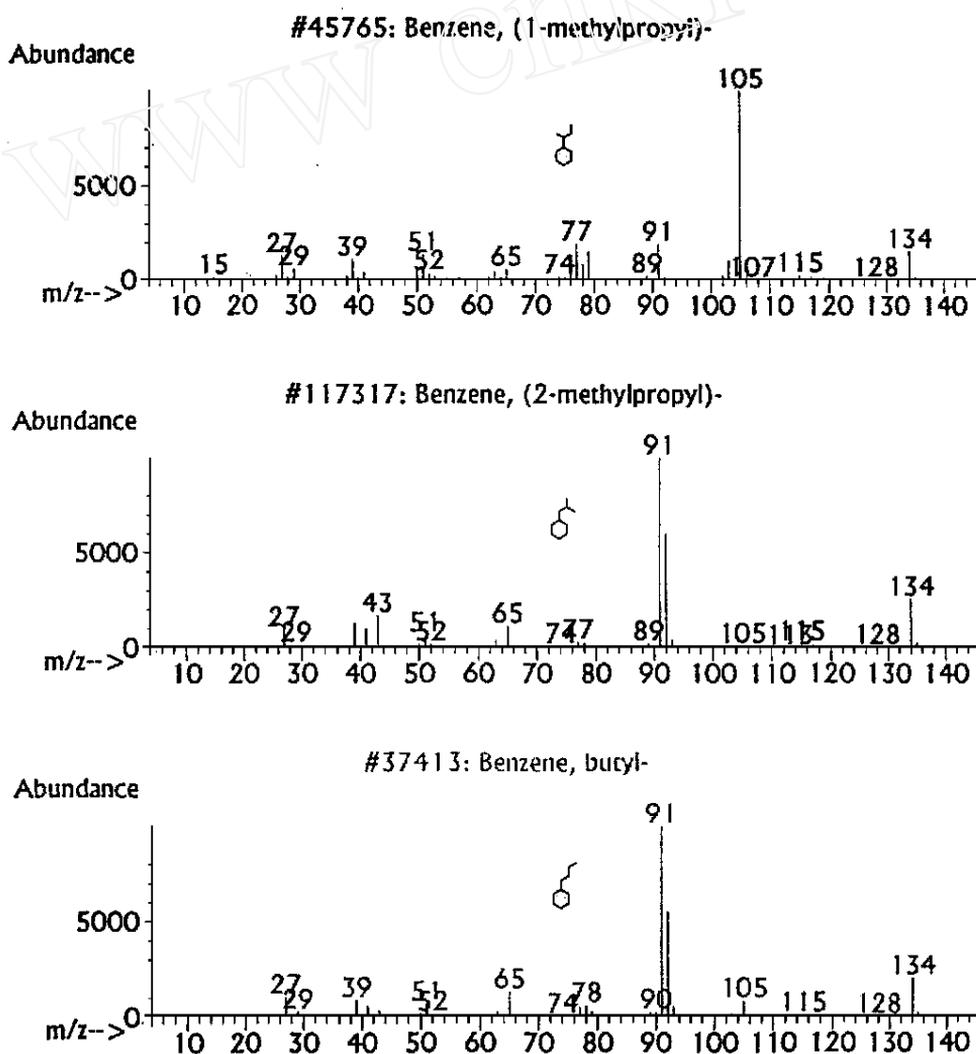


图 2 仲丁基苯、异丁基苯正丁基苯的质谱图

### 3 对部分芳环位置异构体的鉴别

仲丁基苯和异丁基苯的鉴别实际上不通过麦氏重排反应,也可通过其产生碎片离子的质荷比和丰度的大小完成。但由此提出的利用竞争反应进行的几率不同,通过对由它们产生的碎片丰度进行考察,进而推测化合物分子结构的方法是可行的。对芳香烃的麦氏重排而言,稳定碳原子正电荷的因素很多,不仅局限于在碳原子上的烷基取代,也可以是其他稳定因素,其中就包括苯环上的烷基或其他基团的取代对碳原子正电荷稳定性的影响。芳环上的烷基被认为是第一类供电取代基,它可以使烷基的邻、对位电子云密度增加,使邻、对位上的碳原子得到稳定,结果更有利于发生游离基中心引发的开裂,使麦氏重排发生的几率下降。同样的第一类供电取代基对间位的影响要远小于对邻、

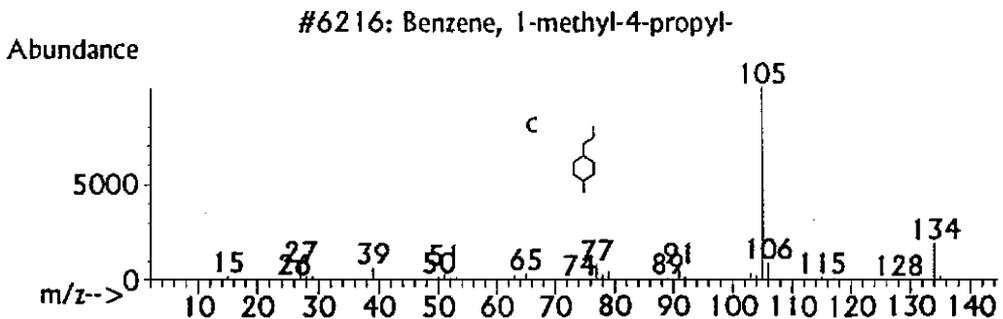
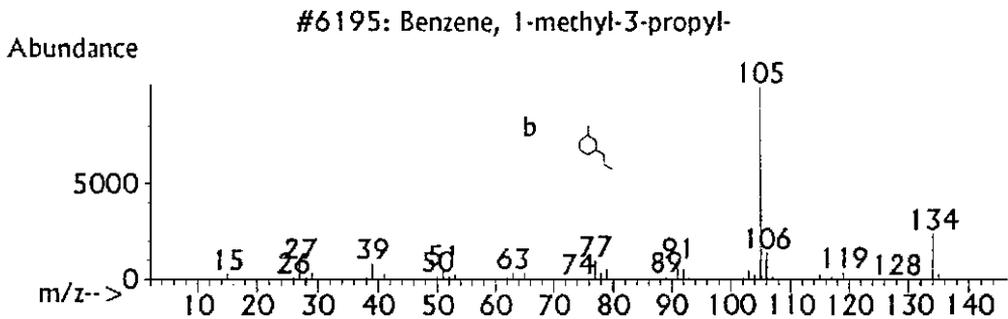
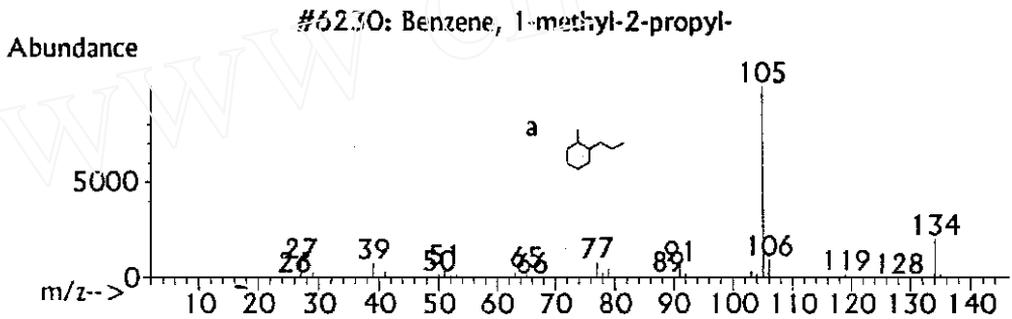


图 3 甲基正丙苯三种异构体的质谱图

对位对影响,所以间位异构体发生麦氏重排的几率要大于邻、对位异构体。利用此特点就可以完成对间位异构体的识别,图 3 是甲基正丙苯的邻、间、对三种异构体( $m/z$ 106 的碎片离子丰度分别是 9.49、13.61、9.01),根据  $m/z$ 106 碎片离子的丰度可以方便的识别出图 3 - b 是间位异构体。因邻、对位取代基对 碳原子正电荷稳定性的影响基本相似,其变化幅度已经在分析误差范围之内,很难根据麦氏重排产生碎片离子的丰度进行准确鉴别。

当芳香烃化合物存在邻位效应时,利用邻位效应和麦氏重排则能非常方便地对邻、间、对异构体进行区分,例如甲基苯乙醇的三种同分异构体,见图 4, $m/z$ 106 碎片丰度最强的是间甲基苯乙醇,能够通过邻位效应产生  $m/z$ 118 脱水碎片峰的是邻甲基苯乙醇,剩下者是对甲基苯乙醇。

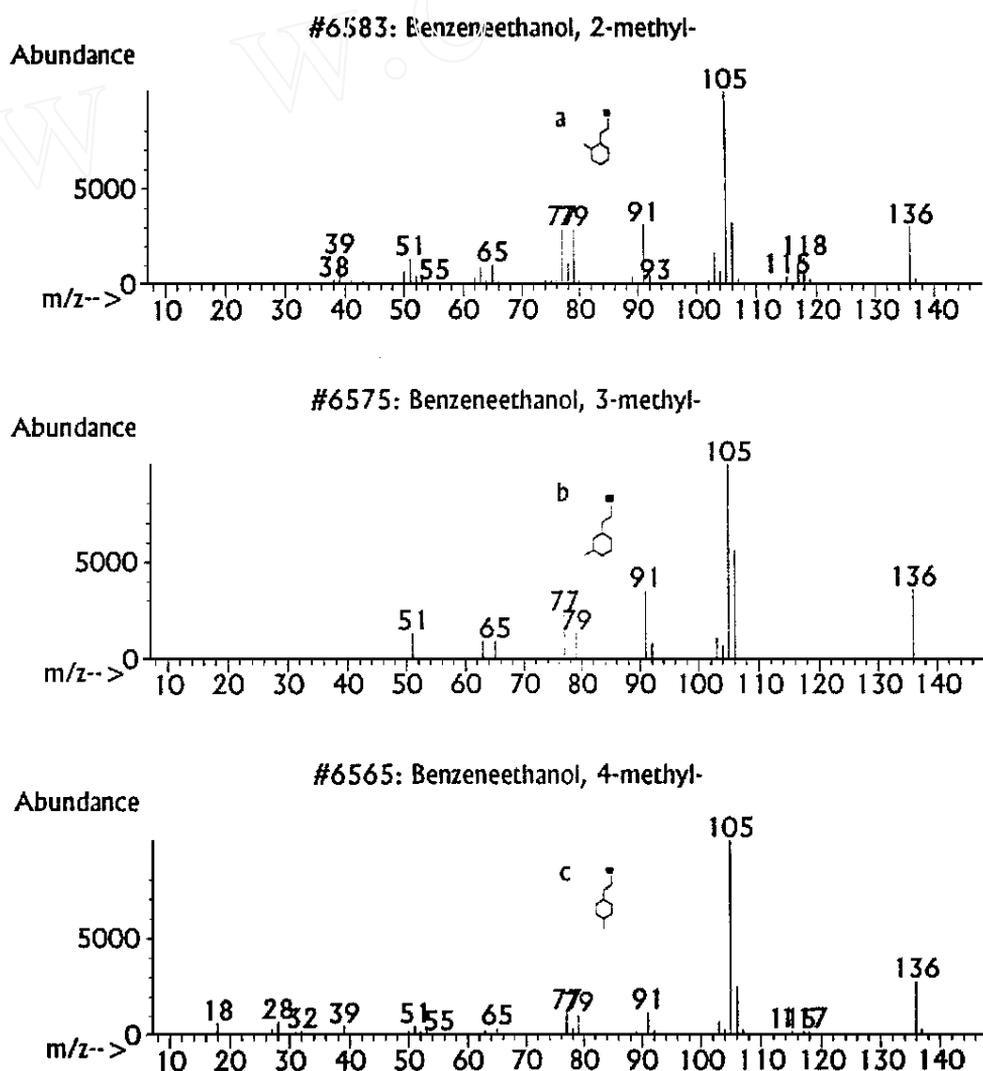


图 4 甲基苯乙醇三种异构体的质谱图

#### 4 结论

对于大多数可发生麦氏重排和芳环裂解的芳香化合物,根据其对于碳原子稳定作用的不同,可以预测它们产生碎片离子丰度的大小,并由此可进行芳环位置异构体的鉴别。但当麦氏重排和芳环裂解产生的不同碎片离子丰度差异十分微小时,仅根据这些进行化合物结构的分析和确认,必须十分慎重,以免出现失误。由于质谱图受仪器操作状态的影响较大,在进行比较时,最好避免在不同操作条件下进行。另外影响化合物裂解过程的因素十分复杂,上面只是对芳环上碳原子正电荷的稳定性进行了初步探讨,未涉及其他影响因素,因此得到的结论虽然适用于大多数此类化合物,但不可避免会出现一些例外,应该具体问题具体分析。

#### 参 考 文 献

- 1 F W McLafferty 著. 质谱解析, 化学工业出版社出版, 1987

## The Affect of Different Structure Factor in the Aromatic Compound for McLafferty Recomposition was Discussed

Fan Guoliang, Kang Kai, Yan Ying, Zhou Weiyi, Sui Jing, Jiang Dongfeng  
(Analysis Center, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Received 2001 - 04 - 26

#### Abstract

The competitive reaction of McLafferty rearrangement and cleavage is existence when aromatic compounds are ionized by electron. The abundance of fragment ion can be changed with difference of structure of aromatic compounds. When the structure of fragment ion can not be stabilized causing cleavage, the main reaction will be McLafferty rearrangement. According to the these we can identify some position isomer of aromatic compounds.

Key Words: mclafferty recomposition