

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2010.01.032

# -氯丙酸的合成及反应机理研究

陈建荣, 田文玉\*

(河北科技大学 化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

**摘要:**以丙酸酐为催化剂、氯气为氯化剂, 合成了 -氯丙酸. 研究反应温度、催化剂用量、催化剂的加入方式等因素对产品收率的影响. 结果表明, 最佳工艺条件为: 反应温度 130, 丙酐与丙酸的摩尔比  $n(\text{丙酐})/n(\text{丙酸}) = 1.6$ , 氯气的流速为 90 mL/min, 空气的流速为 15 mL/min. 产品纯度达 96%, 收率达 89%. 绘制了动力学曲线并作了理论分析, 初步探讨了其反应机理.

**关键词:** -氯丙酸; 丙酸; 丙酸酐; 工艺条件; 反应机理

**中图分类号:** O623.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-0972(2010)01-0127-04

## Synthesis of -chloropropionic Acid and Reaction Mechanism

CHEN Jian-rong, TIAN Wen-yu\*

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** The -chloropropionic acid was synthesised by propionic acid using propionic anhydride as catalyst, chlorine as chlorinating agent. The effect of temperature and amount of catalyst was investigated on the yield of product. The optimal conditions were determined to be temperature 130,  $n(\text{propionic anhydride}) : n(\text{propionic acid}) = 1.6$ , chlorine mass flow 90 mL/min and air feed 15 mL/min. The product purity reached 96% and the yield reached 89%. The kinetics curves were drawn and the reaction mechanism was studied preliminarily.

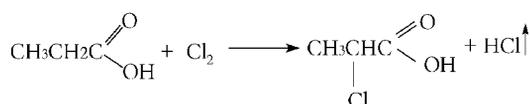
**Key words:** -chloropropionic acid; propionic acid; propionic anhydride; process condition; reaction mechanism

## 0 引言

-氯丙酸 (简称 -CPA) 是丙酸系列药物的重要中间体, 广泛用于农药、医药、染料等领域<sup>[1]</sup>. 可生产医药中间体 丙氨酸<sup>[2]</sup>, 也可用于生产杀菌剂苯霜灵, 还可用于生产除草剂禾草灵、新燕灵、茅草枯、2-甲基-4-氯丙酸、2,4-涕丙酸等. 国内外一些厂家生产 -CPA 多采用含 S 和 P 的化合物做催化剂, 会形成微溶的含 S 和 P 的树脂产物, 不得不频繁地对氯化设备进行清洗. 另外, 含 S 和 P 的树脂产物, 不仅腐蚀设备, 而且对环境造成很大程度的污染. 少量含 S 和 P 的化合物还会进入 -CPA 中, 影响 -CPA 的质量和纯度<sup>[3]</sup>. 本实验以丙酸酐做催化剂用氯气为氯化剂, 合成 -CPA, 收率达 89%, 纯度达 96%.

## 1 实验原理与步骤

### 1.1 实验原理



其反应机理是, 首先丙酐跟氯气反应生成丙酸与氯丙酸的混合酐, 然后丙酐与生成的氯化氢反应生成丙酰氯, 而丙酰氯是真正的催化剂, 丙酰氯在酸的作用下转变成它的烯醇式, 烯醇式被氯化后的中间体平行分解生成 -CPA<sup>[4]</sup>.

### 1.2 实验步骤

精确称量丙酸放入带有回流冷凝器的反应器

收稿日期: 2009-04-10; 修订日期: 2009-09-16; \* 通讯联系人, E-mail: hbwy@163.com

基金项目: 石家庄市纵向课题 (09107331A)

作者简介: 陈建荣 (1972-), 女, 河北石家庄人, 讲师, 硕士, 从事精细化学品合成及工艺研究; 田文玉 (1963-), 男, 河北井陘人, 副教授, 主要从事热熔胶黏剂方面的研究.

中,加热至反应温度时通入氯气及空气,并加入催化剂丙酸酐,反应 6 h 后关掉电源并保温 1 h,减压精馏得到  $\alpha$ -CPA。

### 1.3 产物分析方法

用气相色谱对  $\alpha$ -CPA 进行定量分析.利用东西电子技术研究所生产的 GC-4000A 型气相色谱仪采用面积归一法对产品进行分析.色谱柱为 ES-30 毛细管柱,使用氢火焰离子化检测器,载气为氮气,流量为 20 mL/min,燃气为氢气,柱温为 200,汽化室与检测器温度为 200,起始峰宽设为 3。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产品结构表征

合成的  $\alpha$ -CPA 红外谱图:3 000  $\text{cm}^{-1}$  附近是缔合羟基的伸缩振动峰;1 730  $\text{cm}^{-1}$  附近是羰基的伸缩振动峰,由于  $\alpha$ -C 原子上吸电子基 Cl 的影响,使得羰基伸缩振动峰的波数升高(丙酸的羰基伸缩振动峰在 1 720  $\text{cm}^{-1}$  附近);1 417  $\text{cm}^{-1}$  附近是羟基面内弯曲振动峰;1 210  $\text{cm}^{-1}$  附近是羧基 C—O 单键的伸缩振动峰<sup>[5]</sup>.与  $\alpha$ -CPA 的标准红外光谱一致。

### 2.2 副反应避免措施

丙酸氯化法合成  $\alpha$ -CPA 过程中,会有副产物,二氯丙酸及氯丙酸生成,影响产物收率.文献表明生成,二氯丙酸和氯丙酸的反应机理是自由基反应<sup>[6-7]</sup>,为避免副产物的生成,本反应在避光的条件下,并用空气中的氧气(采用鼓入空气的办法)作为自由基捕获剂.自由基捕获剂能抑制生成,二氯丙酸和氯丙酸的自由基反应,以减少反应的副产物<sup>[8-9]</sup>.本实验分别探讨了氧气存在与否对  $\alpha$ -CPA 收率的影响和氧气用量对  $\alpha$ -CPA 含量的影响。

在 130 时,用氯气为氯化剂合成  $\alpha$ -CPA,  $n(\text{丙酐})/n(\text{丙酸})=1.6$ ,氯气的流速为 90 mL/min,但不鼓入空气.气相色谱分析表明有多种反应产物生成,即丙酸的  $\alpha$ -H 和  $\beta$ -H 原子均被氯代, $\alpha$ -CPA 含量很低,仅为 31%。

在同样的反应条件下,鼓入空气以观察自由基捕获剂的作用.气相色谱分析表明主产物的含量大大升高.空气的流速为 15 mL/min 时, $\alpha$ -CPA 的含量可以达到 96.2%.当空气的流速降为 10 mL/min 时, $\alpha$ -CPA 的含量有所降低,只有 80% 左右。

### 2.3 反应温度对产品收率的影响

在不同反应温度下,空气的通入量为 15 mL/min,氯气的流速为 90 mL/min 每隔 1 h 从反应混合物中取样,气相色谱分析  $\alpha$ -CPA 的含量,并绘制曲线如图 1 所示。

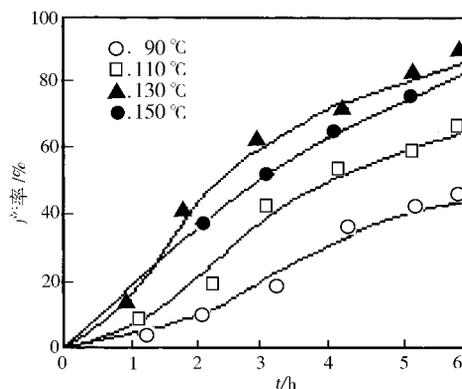


图 1 不同温度下  $\alpha$ -CPA 含量随时间的变化曲线

Fig 1 The yield of  $\alpha$ -CPA at different temperatures

由图 1 可以看出,其他反应条件相同时,随着温度的升高, $\alpha$ -CPA 的含量显著升高.但并不是温度越高,产率越高.温度超过 140 时,副反应加剧,主要产物为氯丙酸,因此确定反应温度 130。

### 2.4 催化剂对产品产率的影响

#### 2.4.1 催化剂的量对产品产率的影响

在温度为 130 时氯化丙酸,氯气的流速为 90 mL/min,空气的流速为 15 mL/min,选用不同催化剂的量,其结果见表 1。

表 1 催化剂的用量对  $\alpha$ -CPA 产率的影响

Tab 1 Effect of catalyst on  $\alpha$ -CPA

丙酸 / kg	氯气 / (mL · min <sup>-1</sup> )	空气 / (mL · min <sup>-1</sup> )	催化剂	产率 / %
88.9	90	15	1.5	85
88.9	90	15	1.6	96
88.9	90	15	1.7	97

由表 1 可以看出,在其他反应条件相同时,随着催化剂量的增加,氯丙酸的产率随之升高,综合考虑,催化剂的适宜用量为  $n(\text{丙酐})/n(\text{丙酸})=1.6$ 。

#### 2.4.2 催化剂的加入方式对产品产率的影响

在 130 时,氯气的流速为 90 mL/min,空气的流速为 15 mL/min,催化剂的量为  $n(\text{丙酐})/n(\text{丙酸})=1.6$ ,比较一次性加入催化剂与分批次加入催化剂效果,如图 2 所示。

由图 2 可以看出,分批次地加入催化剂时,虽然初始速率比较小,但反应的速率增长较快,反应进行得较完全,明显地表现出自动催化反应的特征.反应进行 5 h 之后, $\alpha$ -CPA 的产率约为 95%.但一次性加

入催化剂时,虽然初始速率比较大,但速率增长慢,反应 6 h 之后,速率增长极其缓慢, -CPA 的产率仅有 80%。因此,分批次加入催化剂时,可缩短反应的时间,节约能耗,并且提高了产品的收率。

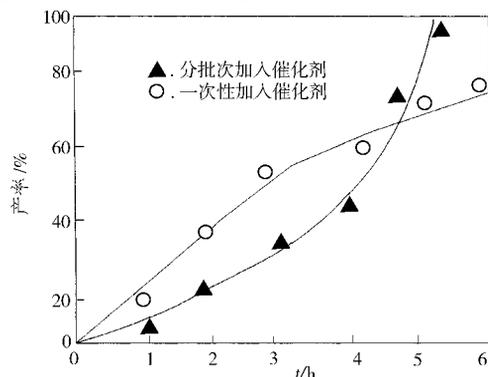
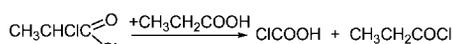
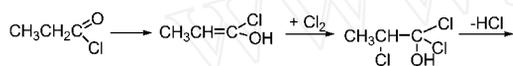


图 2 催化剂加入方式对 -CPA 产率的影响

Fig 2 The yield of -CPA at different catalyst addition

### 3 反应机理探讨

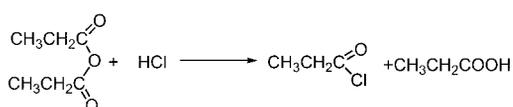
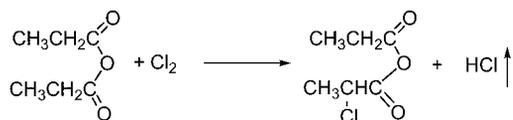
许多文献都曾经阐述过,对于 氯丙酸的反应机理有一个统一的认识<sup>[10]</sup>,即认为其反应机理为:



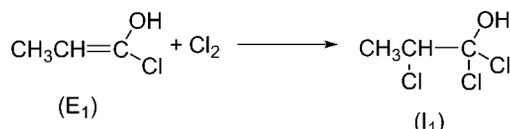
但对于 , 二氯丙酸的反应机理有两种不同的解释.其中一种认为 , 二氯丙酸是在 氯丙酸生成后通过 氯丙酰氯的烯醇式氯化而得到的<sup>[11]</sup>;而另一种则认为 氯丙酸和 , 二氯丙酸在反应中是同时生成的。

我们认为 氯丙酸和 , 二氯丙酸是同时生成的,因为在实验过程中,不管 -CPA 的收率是高还是低,两者都是同时出现的;而且 , 二氯丙酸和 -CPA 的比值为一定值,与反应温度和催化剂的量无关.因此,我们认为 , 二氯丙酸的反应机理如下:

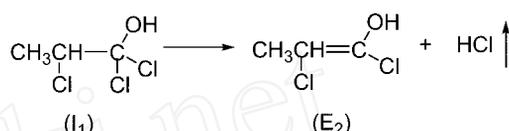
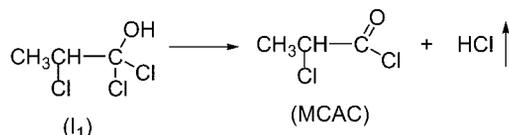
第 (1)步是丙酐被酰氯化变为丙酰氯,先是丙酐跟氯气反应生成丙酸与氯丙酸的混合酐,然后丙酐与生成的氯化氢反应生成丙酰氯,丙酰氯是真正的催化剂,其反应式如下:



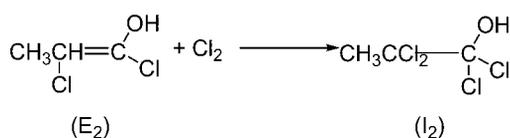
第 (2)步是丙酰氯在酸的催化作用下转变成它的烯醇式,烯醇式被氯化成中间体 I:



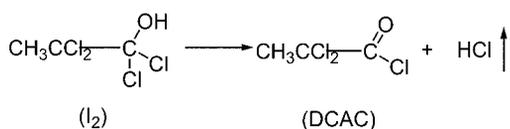
第 (3)步是中间体 I 的平行分解,一是分解为 氯丙酰氯 MCAC,二是分解为 MCAC 的烯醇式 E<sub>2</sub>,在这两个过程中均有氯化氢生成:



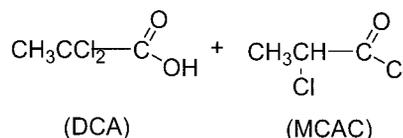
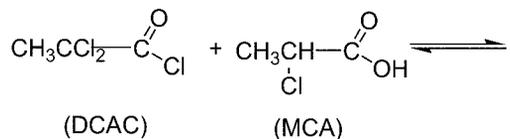
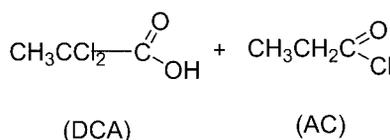
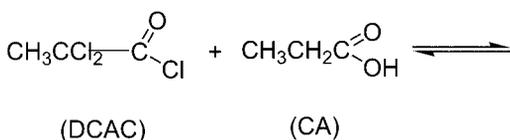
第 (4)步是 MCAC 的烯醇式被氯化成中间体 I:



第 (5)步是中间体 I 分解为 , 二氯丙酰氯和氯化氢:



最后一步是酸的氯代物 MCAC、DCAC 与酸 CA、MCA 进行氯和羟基的交换反应:



## 4 结论

用丙酐做催化剂,用氯气为氯化剂合成了  $\alpha$ -氯丙酸,收率达 89%,纯度达 96%。最佳条件确定

为:反应温度 130℃,  $n(\text{丙酐})/n(\text{丙酸})=1.6$ ,分批次地加入催化剂,氯气的流速为 90 mL/min,空气的通入量为 15 mL/min

### 参考文献:

- [1] Ogata Y, Wataabe S. Kinetics of the chlorosulfonic acid promoted  $\alpha$ -iodination of propanoic acid[J]. J Org Chem (S0022-3264), 1979, 44: 2768-2770.
- [2] Ogata Y, Adachi K, Sahni T. Monoacyl sulfates as intermediate for  $\alpha$ -halogenation of aliphatic acids[J]. J Org Chem (S0022-3264), 1982, 47: 1182-1184.
- [3] 崔小明. 国内外丙酸生产、消费与市场 [J]. 现代化工, 1999 (6): 38-39.
- [4] Ogata Y.  $\alpha$ -chlorination of long-chain aliphatic acid by molecular chlorine[J]. J Org Chem (S0022-3264), 1975, 40 (20): 2960-2962.
- [5] 陈培榕. 现代仪器分析实验技术 [M]. 北京:清华大学出版社, 1999: 103-105
- [6] 申桂英.  $\alpha$ -氯丙酸 [J]. 精细与专用化学品, 2005, 13 (13): 19-20.
- [7] Martikainen E.  $\alpha$ -chlorination of long-chain aliphatic acids[J]. J Chem Soc (S0002-7863), 1980 (5): 662-665.
- [8] Sahni T, Paatero P. Kinetic model for the synthesis of monochloroacetic acid[J]. Chem Eng Sci (S0009-2509), 1988, 43 (5): 1143-1151.
- [9] Sahni T, Makin P. Kinetics of the chlorination of acetic acid[J]. Ind Eng Chem Res (S0888-5885), 1994, 33: 2073-2083.
- [10] Sahni T, Fagerstølt K, Paatero E. Kinetic model for the synthesis 2-chlorocarboxylic acids[J]. Chem Eng Sci (S0009-2509), 1993, 48: 735-751.
- [11] 范崇光,高复兴,马峰,等.  $\alpha$ -氯丙酸法制备甲基丙二酸二乙酯 [J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2000, 13 (3): 343-345.

责任编辑:张建合

(上接第 126 页)

- [10] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells[J]. Science (S0036-8075), 2002, 295: 2425-2427.
- [11] Wang H, Li Z, Jiang Z, et al. Synthesis and properties of new orange red light-emitting hyperbranched and linear polymers derived from 3,5-dicyano-2,4,6-trisubstituted pyridine[J]. J Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (S0887-624X), 2005, 43: 493-504.
- [12] Kim J H, Lee H. Synthesis, electrochemistry, and electroluminescence of novel red-emitting poly(*p*-phenylenevinylene) derivative with 2-pyran-4-ylidene-malononitrile obtained by the Heck reaction [J]. Chem Mater (S0897-4756), 2002, 14: 2270-2275.
- [13] Daoud W A, Tumery M L. Efficient synthesis of 1,4-dialkoxy and 1,4-dialkyl substituted 2,5-divinylbenzenes via the Stille reaction[J]. Bull Chem Soc Jpn (S0009-2673), 2005, 78: 367-369.
- [14] Detert H, Sugiono E. Synthese substituierter 1,4-divinylbenzole durch doppelte Heck-Reaktion mit ethen unter druck[J]. J Prakt Chem (S1436-9966), 1999, 341: 358-362.
- [15] Shao P, Li Z, Luo J, et al. A convenient synthetic route to 2,5-dialkoxyterephthalaldehyde[J]. Synth Comm (S0039-7911), 2005, 35: 49-53.
- [16] Kaj V A, Geerte B, Gerrit L, et al. Photochemical generation of highly destabilized vinyl cations: The effects of  $\alpha$ - and  $\beta$ -trifluoroethyl versus  $\alpha$ - and  $\beta$ -methyl substituents[J]. J Org Chem (S0022-3262), 2005, 70: 179-190.

责任编辑:张建合