3–氯 –2–羟基丙磷酸酯钠的合成影响因素

封益民[1]，张高飞[2]，张威[2]
（1. 中轻日化科技有限公司，上海，201512；
2. 上海发凯化工有限公司，上海，201505）
DOI:10.61369/CDCST.2026030001

摘　　要：通过缓慢滴加入环氧氯丙烷与磷酸二氢钠反应，合成3–氯 –2–羟基丙磷酸酯钠，考察了反应温度、pH值、投料摩尔比等影响因素对合成的影响。用红外、核磁和 LC–MS进行了表征。结果表明合成了3–氯 –2–羟基丙磷酸酯钠，较优反应条件为：反应温度为85℃，pH值为5.0，投料比摩尔比为1.2，反应时间为2h。

关　键　词：磷酸酯；合成；表征

作者简介：封益民，中轻日化科技有限公司党委书记、董事、总经理；中轻化工股份有限公司总经理；上海发凯化工有限公司执行董事；中轻化工绍兴有限公司执行董事，高级工程师。
E–mail：fengyimin@sinolight.cn。



封益民

磷酸酯类表面活性剂具有优良的乳化、去污、润湿性和热稳定性等，广泛应用于纺织、日化和金属加工等工业领域[1-3]。常用的磷酸化试剂包括三氯化磷和五氧化二磷等。然而三氯化磷化学性质不稳定，反应活性太高，制备过程会生成氯化氢腐蚀性气体[4]。五氧化二磷是高危险性化学品，在合成表面活性剂过程中不能有水，与水接触，会迅速水解成磷酸，最终产物包括磷酸单酯、磷酸双酯和磷酸三酯等混合物，且很难控制其比例[5]。3-氯 -2-羟基丙磷酸酯钠作为一类温和的磷酸化试剂，含有活性较强的卤原子氯原子，易发生季铵化、脱去和取代等反应，是一种重要的表面活性剂用磷化试剂单体[6-7]。目前3-氯 -2-羟基丙磷酸酯钠也有一些报道，但存在收率太低，后续要应用乙醇和乙酸乙酯重结晶等问题，工业化应用成本太高[8-9]。文章以环氧氯丙烷和磷酸二氢钠为原料，合成3-氯 -2-羟基丙磷酸酯钠，常压反应，对设备无特殊要求，有机氯转化率高，适合于工业化应用，具有重要的应用前景。

1 实验部分

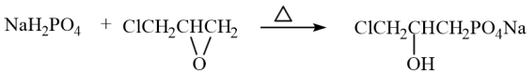
1.1 主要试剂与仪器

试剂：磷酸二氢钠，环氧氯丙烷，均为 AR，国药集团化学试剂有限公司；

仪器：V70傅里叶变换红外光谱仪、ADVANCEIII 400MHz核磁共振波谱仪，BRUKER公司；全自动电位滴定仪，瑞士万通916。

1.2 实验原理

磷酸二氢钠和环氧氯丙烷在水溶液中反应，得到3-氯 -2-羟基丙磷酸酯钠，实验原理如下：



1.3 3–氯 –2–羟基丙磷酸酯钠的合成

在带有冷凝管、温度计和搅拌器的500 mL四口烧瓶中加入一定量的去离子水和磷酸二氢钠，搅拌至其完全溶解，升温至一定温度，再缓慢加入环氧氯丙烷，反应至溶液透明并且无油滴状物，降温得到3-氯 -2-羟基丙磷酸酯钠水溶液。

1.4 有机氯测定方法

在烧杯中准确称取3-氯 -2-羟基丙磷酸酯钠水溶液 0.5~1.0 g，加 50 mL 去离子水溶解，用稀硝酸调节 pH=2~3，搅拌均匀后放入电极，用自动电位滴定仪滴定至终点，得到无机氯含量 $W_{无机氯}$。

锥形瓶中准确称取3-氯 -2-羟基丙磷酸酯钠水溶液 0.5~1.0 g，依次加入50mL去离子水和5g NaOH，接上冷凝管，在水浴锅中加热至90~98 ℃，冷凝回流 6 h，冷却至室温，转移至烧杯中，用稀 HNO_3 调 pH=2~3，用自动电位滴定仪滴定至终点，得到总氯含量 $W_{总氯}$。

有机氯含量计算公式为：

$$W_{有机氯}=W_{总氯}-W_{无机氯}$$

1.5 产品表征

德国 Bruker公司 VERTEX 7型红外光谱（FT-IR）仪、核磁共振波谱仪和安捷伦 LC-MS对3-氯 -2-羟基丙磷酸钠进行表征。

中国日化科技26年2期第3卷第3期.indd 1　2026/9/29 15:32:23

2 结果与讨论

2.1 3–氯 –2–羟基丙磷酸酯钠合成影响因素

磷酸二氢钠与环氧氯丙烷反应，生成3-氯 -2羟基丙磷酸钠，主要受反应温度，pH值，投料摩尔比和反应时间的影响。

由于市面上没有3-氯 -2-羟基丙磷酸酯钠标准样品出售，实验用有机氯转化率代表3-氯 -2羟基丙磷酸钠转化率。

2.2 反应温度对有机氯转化率的影响

反应温度过低会延长反应时间，温度过高，反应物中的水分易蒸发损失，会造成产物黏稠，同时易发生副反应。磷酸二氢钠与环氧氯丙烷投料比为2 ： 1，pH值为4.0，反应时间为2h，考察了反应温度对有机氯转化率的影响。反应温度对有机氯转化率的影响如图1所示。可以看出随着反应温度的提高，有机氯转化率也逐渐提高，当反应温度为85℃，有机氯转化率最高，为97.3%，再提高反应温度时，有机氯转化率反而逐渐降低，可能是温度太高，生成的目标产物又发生了水解反应，因此较佳的反应温度为85℃。

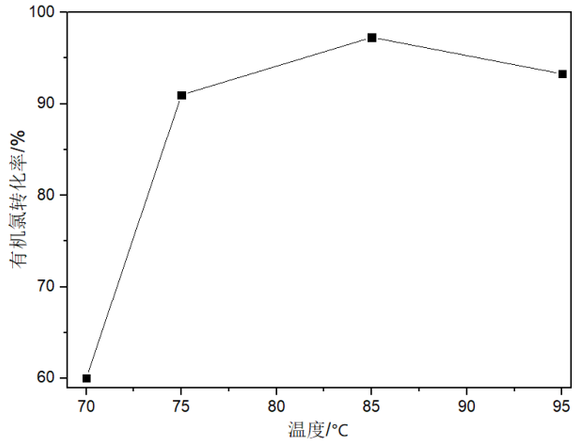


图1 反应温度对有机氯转化率的影响

2.3 pH值对有机氯转化率的影响

在低pH下，五氧氯丙烷的环氧环被质子化，变得极度活泼，但选择性差，易与多种亲核试剂反应，导致聚合和多取代副产物增多。在高pH下，OH^-是强亲核试剂和强碱，会直接引发环氧氯丙烷的水解开环（生成甘油衍生物），与磷酸根离子形成无效竞争，大幅降低酯化效率。3-氯 -2-羟基丙磷酸酯钠极易发生水解，pH值越高，水解越严重，溶液中残留更多的氧化钠，影响转化率，可能会影响产品后续的应用性能。磷酸二氢钠与环氧氯丙烷投料比为2 ： 1，反应温度为85℃，反应时间为2h，考察了pH值对有机氯转化率的影响。pH值对有机氯转化率的影响如图2所示。随着溶液pH值的降低，有机氯转化率逐渐增高，当pH值降低至5.0时，有机氯转化率最高，因此较佳的pH值为5.0。

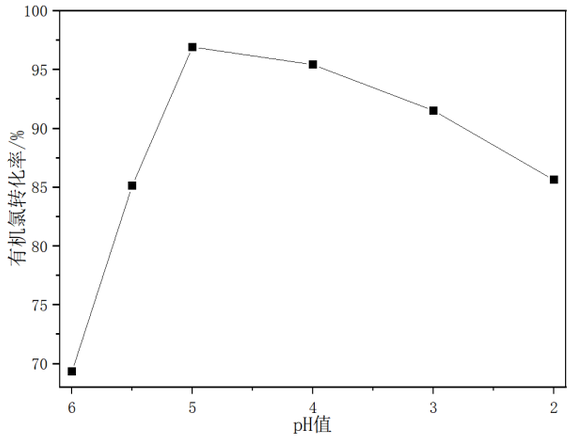


图2 pH值对有机氯转化率的影响

2.4 投料摩尔比对有机氯转化率的影响

磷酸二氢钠与环氧氯丙烷反应温度为85℃，pH值为5.0，反应时间为2h，考察了磷酸二氢钠与环氧氯丙烷投料摩尔比对有机氯转化率的影响。如图3所示，随着投料摩尔比的增大，有机氯转化率逐渐提高，当增大到1.2为最高，有机氯转化率为99.4%，继续增大投料摩尔比有机氯转化率反而降低了，因此较佳的投料摩尔比为1.2。磷酸二氢钠过量太多，反应后有大量的磷酸二氢钠和产物混合存在，会造成分复杂，纯度偏低。

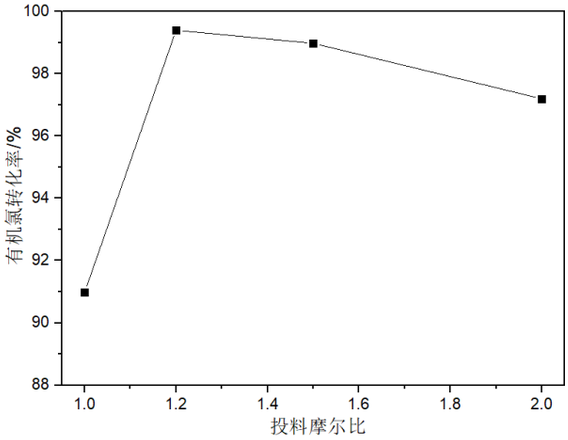


图3 投料摩尔比对有机氯转化率的影响

2.5 反应时间对有机氯转化率的影响

磷酸二氢钠与环氧氯丙烷投料摩尔比为1.2，反应温度为85℃，pH值为5.0，考察了反应时间对有机氯转化率的影响。如图4所示，随着反应时间的增大，有机氯转化率

中国日化科技26年2期第3卷第3期.indd 2 2026/9/29 15:32:23

逐渐提高，当增大到2h为最高，继续增大投料摩尔比有机氯转化率反而降低了，主要由于3-氯-2-羟基丙磷酸酯钠极易发生水解，反应时间过长，溶液中的3-氯-2-羟基丙磷酸酯钠又发生水解，因此较佳的反应时间为2h。

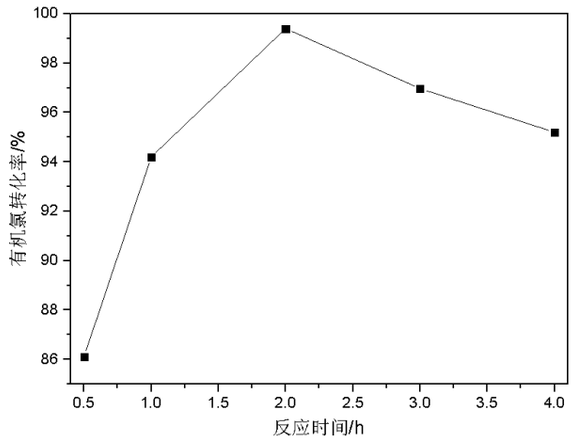


图4 反应时间对有机氯转化率的影响

以磷酸二氢钠与环氧氯丙烷为原料，考察了反应温度，pH值，投料摩尔比和反应时间单因素对有机氯转化率的影响，得到了较优反应条件：反应温度为85℃，pH值为5.0，投料比摩尔比为1.2，反应时间为2h。

2.6 结构表征

2.6.1 红外表征

图5为3-氯-2-羟基丙磷酸钠的红外表征图谱，可以看出1240cm^{-1}附近为P=O伸缩振动峰，1038cm^{-1}附近是C-O伸缩振动峰，957cm^{-1}附近为P-O-C弯曲振动吸收峰，与3-氯-2-羟基丙磷酸酯钠官能团相符。

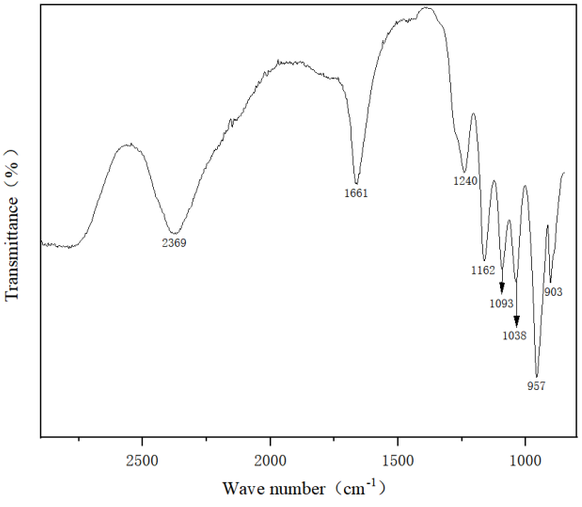


图5 3-氯-2-羟基丙磷酸酯钠的FT-IR表征

2.6.2 核磁共振氢谱

以D_2O为溶剂对3-氯-2-羟基丙磷酸酯钠进行核磁共振氢谱表征，如图6所示，^{1}H NMR (400 MHz, Deuterium Oxide) δ 4.10 (d, 2H), 3.94 (m, 2H), 3.76 (d, 2H), 3.67 (d, 2H)。δ 4.1，来自磷酸酯基邻位-CH_2的化学位移；δ 3.94来自-CHOH上质子的化学位移，δ 3.76来自-CH_2Cl上-CH_2的化学位移，出峰与目标产物的分子结构相符，表明合成了目标产物。

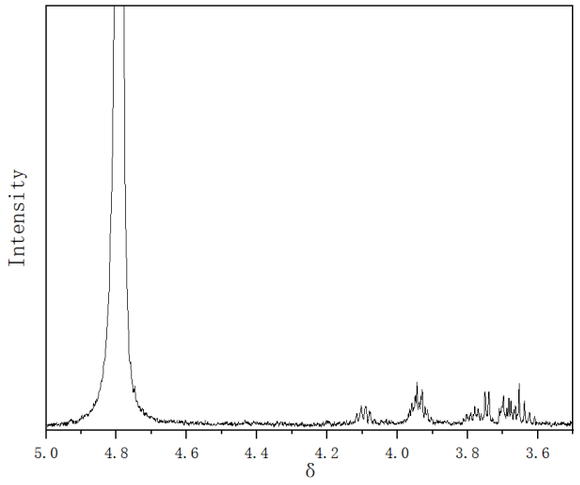


图6 3-氯-2-羟基丙磷酸酯钠的核磁共振氢谱表征

2.6.3 LC-MS谱图

图7是3-氯-2-羟基丙磷酸酯钠的LC-MS图谱，可以看出ES^+ 0.98min时，*m/z* 213为目标产物。

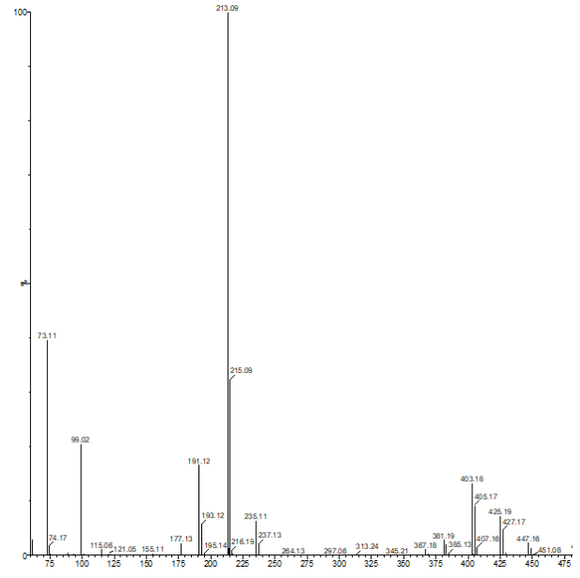


图7 3-氯-2-羟基丙磷酸酯钠的LC-MS表征

3 结论

（1）以磷酸二氢钠与环氧氯丙烷为原料，考察了反应温度，pH值，投料摩尔比和反应时间影响因素对3-氯-2-

中国日化科技26年2期第3卷第3期.indd 3 2026/9/29 15:32:23

羟基丙磷酸酯钠合成的影响，得到了较优反应条件：反应温度为85℃，pH值为5.0，投料比摩尔比为1.2，反应时间为2h。

（2）反应对设备无特殊要求，有机氯转化率高，适合于工业化应用，作为一种重要的表面活性剂用磷化试剂单体，具有较好的应用前景。

（3）用红外光谱、核磁共振氢谱和LC-MS对3-氯-2-羟基丙磷酸酯钠结构进行了表征，表明合成了目标产物。

参考文献

[1]刘佩，陈贝，史利梅，等．烷基磷酸酯钾盐碳链长度对油剂及涤纶短纤维性能的影响 [J]. 合成纤维工业，2025, 48(1): 7−12.
[2]赵亭，武江红，赵永红．脂肪醇醚磷酸酯钾盐在水基1060铝合金切削液中的作用 [J]. 应用化工，2022, 51(7): 1911−1915.
[3]Shi L, Chen Y, Gong X, et al. Synthesis and characterization of quaternary ammonium salt tertiary amide type sodium hydroxypropyl phosphate asphalt emulsifier[J]. Research on Chemical Intermediates, 2019, 45(10):5183−5201.
[4]李正军．磷酸酯表面活性剂的基本合成方法进展 [J]. 西部皮革，2006, 28(12):26−30.
[5]乔子航，徐超，王娜娜，等．一种耐高温双酚A聚氧乙烯醚磷酸酯的合成及性能研究 [J]. 应用化工，2025, 54(5):1124−1131.
[6]WANG M, YANG X, HAN B, et al. Design and propertiesof natural rosin−based phosphoester functional surfactants[J]. Molecules, 2023, 28(7):3091.
[7]一类磷酸酯两性表面活性剂的合成及其性能研究 [D]. 江南大学，2020.
[8]李明勇，陈正国．3−氯−2−羟基丙磷酸钠的合成研究 [J]. 精细化工中间体，2011, 41(5):3.
[9]刘杰凤，农兰平．微波辐射合成2−羟基−3−氯丙磷酸酯 [J]. 茂名学院学报，2004, 14(3):10−13.

Synthesis Influence of Sodium 3-chloro-2-hydroxypropane Phosphate

Feng Yi-min[1], Zhang Gao-fei[2], Zhang Wei[2]
(1.Sinolight Daily Chemical Technology Co., Ltd.,Shanghai 201505, China;
2.Shanghai Finechemical Co., Ltd., Shanghai 201505, China)

Abstract： Sodium 3-chloro-2-hydroxypropyl phosphate was synthesized using epichlorohydrin and sodium dihydrogen phosphate as raw materials. The effects of reaction temperature, pH, molar feed ratio, and reaction time on the synthesis were investigated. The product was characterized by IR, NMR, and LC-MS. The results confirmed the successful synthesis of the target compound. The optimal reaction conditions were determined as follows: reaction temperature of 85°C, pH of 5.0, molar ratio (epichlorohydrin to sodium dihydrogen phosphate) of 1.2, and reaction time of 2 h.

Keywords： **phosphate ester; synthesis; characterization**



中国日化科技26年2期第3卷第3期.indd 4 2026/9/29 15:32:23