

## 氯代酸气相热消除反应的理论研究

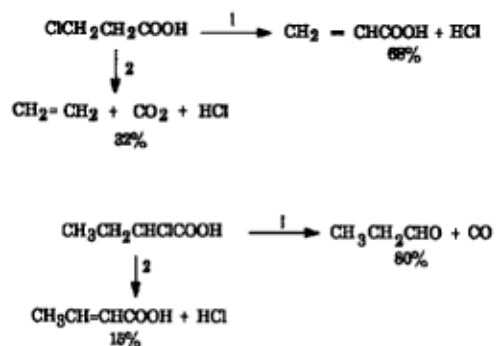
宋维平 傅孝愿 何绍仁

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

**摘要** 应用半经验分子轨道 AM1 法, 辅以 Berny 梯度优化法对 3- 氯丙酸和 2- 氯丁酸在气相中的热消除反应进行了理论研究. 计算结果表明: (1) 3- 氯丙酸在气相中的热消除反应可以通过六元环过渡态机理和四元环过渡态机理平行进行得到产物; (2) 2- 氯丁酸的热消除则可以通过五元环过渡态机理和四元环过渡态机理平行进行; (3) 对 3- 氯丙酸的热消除反应, 以四元环过渡态进行反应的活化势垒较低, 而 2- 氯丁酸的热消除反应则是五元环过渡态机理的反应活化势垒较低. 以上两种机理进行反应所得产物产率较高. 计算结果与实验一致.

**关键词:** 3- 氯丙酸, 2- 氯丁酸, 气相反应, 热消除, 反应机理

Chuchani 等人<sup>[1]</sup>对 3- 氯丙酸和 2- 氯丁酸在气相中的热消除反应进行了实验方面的研究. 反应方程式为



通过对反应产物的分析, 作者估计 3- 氯丙酸在气相中的热消除反应可以通过六元环过渡态机理或四元环过渡态机理得到产物, 而 2- 氯丁酸的热消除则可以通过五元环过渡态机理或四元环过渡态机理进行. 为了确认反应机理及过渡态(或中间体)的构型, 本文用 AM1<sup>[2]</sup>半经验分子轨道近似方法, 辅以 Berny 梯度优化方法, 首先分别优化出两种机理下的 3- 氯丙酸或 2- 氯丁酸的平衡几何构型, 然后在各自的反应势能面上对过渡态及可能存在的中间体进行了寻找, 以探讨其微观反应机理.

### 1 计算方法

1997-01-31 收到初稿, 1997-05-07 收到修改稿. 联系人: 傅孝愿.

使用 GAUSSIAN 92<sup>[3]</sup> 中的 AM1 方法, 对氯代酸热消除反应的反应物、过渡态、可能存在的中间体和产物的几何构型进行了全优化. 为了进一步确定反应的过渡态, 利用振动分析, 证实了其能量二阶导数矩阵都只有唯一负本征值, 过渡态得到确认. 以上工作都在北京师范大学化学系量化教研室的 VAX-4000, DEC-5000 工作站上完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 3- 氯丙酸热消除反应过程

#### 2.1.1 途径 1

##### 2.1.1.1 几何构型

3- 氯丙酸以六元环过渡态进行热消除反应的过程如图 1 所示. 反应物 (R) 与过渡态 1(TS1) 的原子标号相同, 过渡态 2 (TS2) 和中间体 (IM) 的原子标号相同.

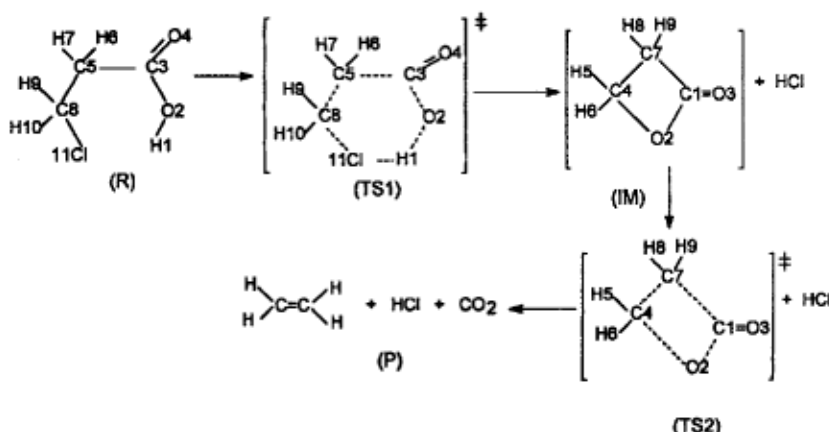


图 1 3- 氯丙酸的热消除过程 (途径 1)

Fig.1 3-chloropropionic acid gas-phase elimination process (path 1)

对反应物、过渡态、中间体以及产物进行了构型优化. 主要优化结果列于表 1 和表 2.

由表中数据可以看出, (I) 反应物 (R) 与过渡态 1(TS1) 的分子骨架基本上是平面六元环 ( (R) 与 (TS1) 的二面角  $\angle\text{Cl}(11)\text{C}(8)\text{C}(5)\text{C}(3)$ 、 $\angle\text{C}(8)\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)$ 、 $\angle\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)\text{H}(1)$  都大约为  $0.0^\circ$ ); (II) 从 (R) 到 (TS1),  $\text{H}(1)\text{-O}(2)$  键拉长了  $0.07\text{nm}$ ,  $\text{Cl}(11)\text{-C}(8)$  键拉长了  $0.05\text{nm}$ , 相应两键的 Mulliken 重叠布居数分别从 (R) 的  $0.2172$  和  $0.2447$  下降到 (TS1) 的  $0.0331$  和  $0.0579$ ; 同时,  $\text{Cl}(11)\text{-H}(1)$  键长由  $0.209\text{nm}$  缩短为 (TS1) 时的  $0.136\text{nm}$ , Mulliken 重叠布居数从  $-0.0058$  改变为  $0.2258$ ; (III) 中间体 (IM) 与过渡态 2(TS2) 的分子骨架基本上是平面四元环 ( (IM) 与 (TS2) 的二面角  $\angle\text{C}(4)\text{O}(2)\text{C}(1)\text{O}(3)$ 、 $\angle\text{C}(7)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{O}(3)$  都大约是  $180.0\text{deg.}$ ); (IV) 从 (IM) 到 (TS2),  $\text{C}(4)\text{-O}(2)$  键拉长了  $0.06\text{nm}$ ,  $\text{C}(7)\text{-C}(1)$  拉长了  $0.02\text{nm}$ , 相应 Mulliken 重叠布居数分别从  $0.2203$  和  $0.2672$  下降到  $0.0350$  和  $0.1253$ .

##### 2.1.1.2 过渡态的确认

为确认过渡态的存在, 对 (TS1) 和 (TS2) 分别进行了振动分析. 过渡态 (TS1) 有且只有一个虚振动频率, 其值为  $821.3\text{icm}^{-1}$ , 证明所得的构型是势能面上的鞍点. (TS1) 的振动模式的位移向量指向中间体 (IM), 即向  $\text{O}(2)\text{-H}(1)$  和  $\text{Cl}(11)\text{-C}(8)$  的键长增大方向变化. 其反方向指向反应物 (R), 而且键长  $\text{O}(2)\text{-H}(1)$  和  $\text{Cl}(11)\text{-C}(8)$  的伸缩振动所占比重远比其它振动大, 即在

由过渡态 (TS1) 向中间体 (IM) 的转化过程中, 体系沿反应途径以 O(2)-H(1) 和 Cl(11)-C(8) 两键的变长为主. 对 (TS2) 的振动分析结果表明, 所得的 (TS2) 有且只有一个虚振动频率:  $1370.5 \text{ i cm}^{-1}$ , 证明所得的构型是势能面上的鞍点. 该振动模式的位移向量指向产物 (P), 其反方向指向 (IM). 体系沿反应途径的变化以 C(4)-O(2) 和 C(7)-C(1) 键长的拉长为主.

表 1 3- 氯丙酸热消除反应 (途径 1) 反应物和过渡态 1 构型优化参数

Table 1 The optimized data of (R) and (TS1) of 3-chloropropionic acid gas-phase elimination process (path 1) (bond length: nm; bond angle: deg.)

Parameters	Optimized data	Parameters	Optimized data
O(2)-H(1)	0.097 (0.169)	$\angle C(5)C(3)O(2)$	125.7 (117.6)
C(3)-O(2)	0.136 (0.125)	$\angle C(8)C(5)C(3)$	125.3 (125.8)
C(5)-C(3)	0.150 (0.166)	$\angle Cl(11)C(8)C(5)$	119.6 (117.5)
C(8)-C(5)	0.151 (0.142)	$\angle C(5)C(3)O(2)H(1)$	2.0 (0.0)
Cl(11)-C(8)	0.175 (0.225)	$\angle C(8)C(5)C(3)O(2)$	0.0 (0.0)
Cl(11)-H(1)	0.209 (0.136)	$\angle Cl(11)C(8)C(5)C(3)$	0.0 (0.0)
$\angle C(3)O(2)H(1)$	110.9 (122.7)		

Note: The data in brackets are for (TS1).

表 2 3- 氯丙酸热消除反应 (途径 1) 中间体和过渡态 2 构型优化参数

Table 2 The optimized data of (IM) and (TS2) of 3-chloropropionic acid gas-phase elimination process (path1) (bond length: nm; bond angle: deg.)

Parameters	Optimized data	Parameters	Optimized data
O(2)-C(1)	0.140 (0.127)	$\angle C(7)C(1)O(2)$	93.9 (102.7)
C(4)-O(2)	0.147 (0.209)	$\angle C(4)O(2)C(1)O(3)$	180.0 (179.9)
C(7)-C(1)	0.152 (0.172)	$\angle C(7)C(1)O(2)O(3)$	180.0 (180.1)
$\angle C(4)O(2)C(1)$	91.7 (82.2)		

Note: The data in brackets are for (TS2).

### 2.1.1.3 反应活化焓

3- 氯丙酸以六元环过渡态机理进行热消除反应过程的反应物、过渡态 1、2, 中间体及产物生成焓值如下:  $\Delta H_f(R) = -0.1649$  hartrees,  $\Delta H_f(TS1) = -0.0563$  hartrees,  $\Delta H_f(IM) = -0.1257$  hartrees,  $\Delta H_f(TS2) = -0.0453$  hartrees,  $\Delta H_f(P) = -0.1493$  hartrees. 由于第一步反应脱水需要克

服比第二步反应高约  $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  的核排斥能, 故而为整个反应的速控步骤. 相应反应活化焓  $\Delta H^\ddagger = \Delta H_f(\text{TS1}) - \Delta H_f(\text{R}) = 284.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 2.1.2 途径 2

### 2.1.2.1 几何构型

3-氯丙酸以四元环过渡态进行热解消除反应的过程如图 2 所示. 反应物 (R) 与过渡态 (TS) 的原子标号相同. 对反应物、过渡态、产物进行了构型优化. 主要优化结果列于表 3. 由优化结果可以看出, 从反应物 (R) 到过渡态 (TS),  $\text{H}(7)\text{-C}(5)$  键拉长了  $0.04 \text{ nm}$ ,  $\text{Cl}(11)\text{-C}(8)$  键拉长了  $0.04 \text{ nm}$ . 同时,  $\text{Cl}(11)\text{-H}(7)$  键长也由 (R) 的  $0.291 \text{ nm}$  缩短为 (TS) 时的  $0.156 \text{ nm}$ . 相应于以上三键的 Mulliken 重叠布居数分别从 (R) 时的  $0.3608$ 、 $0.2517$ 、 $-0.0008$  改变为 (TS) 时的  $0.1102$ 、 $0.0763$ 、 $0.1426$ .

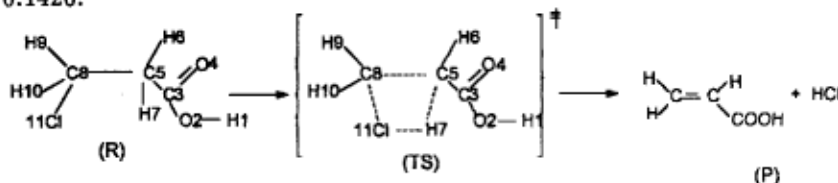


图 2 3-氯丙酸热消除反应过程 (途径 2)

Fig.2 3-chloropropionic acid gas-elimination process (path 2)

### 2.1.2.2 过渡态确认

为确认所得的过渡态 (TS) 是位于正确的反应途径上, 对该过渡态进行了振动分析, 得到了唯一的虚频率, 其值为  $1967.2 \text{ icm}^{-1}$ , 证明其能量二阶导数矩阵 Hessian 矩阵有唯一负本征值. 该振动模式的位移向量指向产物, 其反方向指向反应物, 说明所得的过渡态是正确的, 且  $\text{H}(7)\text{-C}(5)$  和  $\text{Cl}(11)\text{-C}(8)$  两键的伸缩振动所占的比重比其它振动大得多, 即在由过渡态 (TS) 向产物 (P) 的转化过程中, 体系沿反应途径以  $\text{H}(7)\text{-C}(5)$  和  $\text{Cl}(11)\text{-C}(8)$  两键的键长变化为主.

表 3 3-氯丙酸热消除反应 (途径 2) 反应物和过渡态构型优化参数

Table 3 The optimized data of reactant (R) and (TS) of 3-chloropropionic acid gas-phase elimination process (path 2)(bond length: nm; bond angle: deg.)

Parameters	Optimized data	Parameters	Optimized data
$\text{C}(5)\text{-C}(3)$	0.149 (0.145)	$\angle\text{C}(8)\text{C}(5)\text{C}(3)$	112.6 (118.9)
$\text{H}(7)\text{-C}(5)$	0.112 (0.154)	$\angle\text{Cl}(11)\text{C}(8)\text{C}(5)$	110.9 (113.8)
$\text{C}(8)\text{-C}(5)$	0.151 (0.141)	$\angle\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)\text{H}(1)$	179.9 (180.6)
$\text{Cl}(11)\text{-C}(8)$	0.175 (0.213)	$\angle\text{H}(7)\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)$	-121.4 (90.4)
$\text{Cl}(11)\text{-H}(7)$	0.291 (0.156)	$\angle\text{C}(8)\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)$	0.9 (187.0)
$\angle\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)$	115.4 (114.1)	$\angle\text{Cl}(11)\text{C}(8)\text{C}(5)\text{C}(3)$	179.9 (120.4)
$\angle\text{H}(7)\text{C}(5)\text{C}(3)$	107.6 (104.7)		

Note: The data in brackets are for (TS).

### 2.1.2.3 反应活化焓

对 3-氯丙酸以四元环机理进行热解除反应过程的反应物、过渡态、产物进行优化。所得各驻点的生成焓值如下： $\Delta H_f(R) = -0.1853$  hartrees,  $\Delta H_f(TS) = -0.0956$  hartrees,  $\Delta H_f(P) = -0.1770$  hartrees. 那么反应活化焓  $\Delta H^\ddagger = \Delta H_f(TS) - \Delta H_f(R) = 234.385$  kJ·mol<sup>-1</sup>, 此值比途径 1(六元环过渡态机理)的速控步骤的  $\Delta H^\ddagger$  小, 参看表 7.

### 2.1.3 结论

通过以上计算结果分析, 可以得到如下结论: 3-氯丙酸在气相中的热解除反应可以通过六元环过渡态(两步反应, 途径 1)和四元环过渡态(协同反应, 途径 2)两种机理平行进行。四元环过渡态机理消除 HCl 得到丙烯酸。六元环过渡态机理第一步消除 HCl 形成一个不稳定的四元环中间体, 此中间体经历一个四元环过渡态分解为乙烯和二氧化碳。其中第一步反应为速控步骤。从两种反应机理的活化焓来看, 以四元环过渡态机理进行反应的活化焓较低, 预计以此种机理进行反应所得产物的产率较高。

## 2.2 2-氯丁酸热解除反应过程

### 2.2.1 途径 1

#### 2.2.1.1 几何构型

2-氯丁酸热解除反应过程(途径 1)如图 3 所示, 反应物(R)与过渡态 1(TS1)原子标号相同, 过渡态 2(TS2)与中间体(IM)原子标号相同。

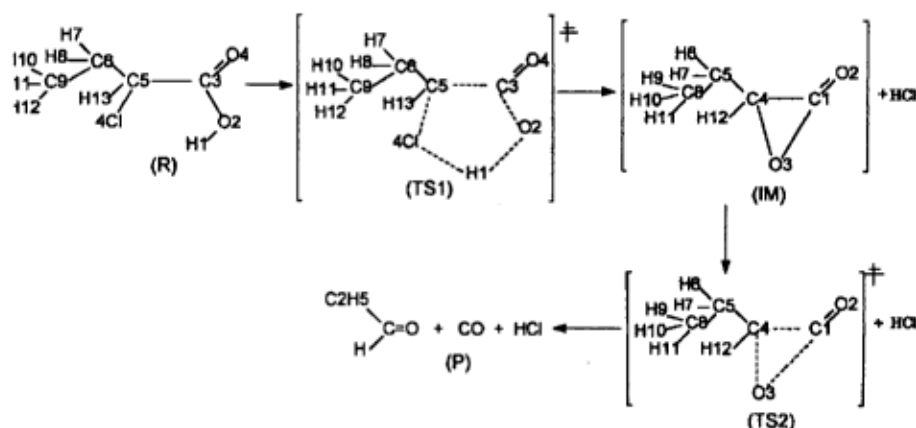


图 3 2-氯丁酸热解除反应过程(途径 1)

Fig.3 2-chlorobutyric acid gas-phase elimination process (path 1)

对该反应的反应物、过渡态 1, 2、中间体以及产物进行构型优化。反应体系原子标号见图 3. 主要优化结果列于表 4、表 5.

由优化结果可以知道, (I) 从反应物(R)到过渡态 1(TS1), H(1)-O(2) 键拉长了 0.12nm, Cl(14)-C(5) 键拉长了 0.09nm, 而同时 H(1)-Cl(14) 键由 0.236nm 缩短到 0.131nm, 缩短了约 0.1nm, 和这三个键相当的 Mulliken 重叠布居数也分别从 0.2163、-0.0007、0.2507 改变到(TS1)时的 0.0051、0.2692、0.0122; (II) 从三元环中间体(IM)到过渡态 2(TS2), 键 C(2)-O(1) 拉长了约 0.04nm, 相应的 Mulliken 重叠布居数从 0.2040 下降到 0.0451.

### 2.2.1.2 过渡态的确认

对过渡态 1、2 进行了振动分析。(TS1) 和 (TS2) 分别有且仅有一个虚频率:  $64.6 \text{ cm}^{-1}$  和  $655.8 \text{ cm}^{-1}$ , 证明所得的过渡态位于正确的反应途径上。其中 (TS1) 的振动模式的位移向量指向中间体 (IM), 键 H(1)-O(2) 和 Cl(14)-C(5) 的伸缩振动所占的比重较大, 说明第一步反应沿两键的键长变化最大。(TS2) 的振动模式的位移向量指向产物, 其反方向指向中间体, 第二步反应主要沿 C(2)-O(1) 的键长变化。

### 2.2.1.3 反应活化焓

对 2-氯丁酸以五元环过渡态机理进行热消除反应过程的反应物、过渡态 1、2, 中间体以及产物进行了全优化。所得各驻点的生成焓值如下:  $\Delta H_f(\text{R}) = -0.1793 \text{ hartrees}$ ,  $\Delta H_f(\text{TS1}) = -0.0751 \text{ hartrees}$ ,  $\Delta H_f(\text{IM}) = -0.1015 \text{ hartrees}$ ,  $\Delta H_f(\text{TS2}) = -0.0716 \text{ hartrees}$ ,  $\Delta H_f(\text{P}) = -0.1254 \text{ hartrees}$ 。由于第一步反应需要克服比第二步反应高约  $10000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  的核排斥能, 故而为速控步骤。那么反应活化焓  $\Delta H^\ddagger = \Delta H_f(\text{TS1}) - \Delta H_f(\text{R}) = 274.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表 4 2-氯丁酸热消除反应 (途径 1) 反应物和过渡态 1 构型优化参数

Table 4 The optimized parameters of (R) and (TS1) of 2-chlorobutyric acid gas-phase elimination process (path 1)(bond length: nm; bond angle: deg.)

Parameters	Optimized data	Parameters	Optimized data
H(1)-O(2)	0.097 (0.210)	$\angle \text{O(4)C(3)O(2)}$	113.7 (134.3)
O(2)-C(3)	0.136 (0.123)	$\angle \text{C(5)C(3)O(2)}$	122.8 (129.8)
C(5)-C(3)	0.151 (0.150)	$\angle \text{Cl(14)C(5)C(3)}$	112.4 (97.9)
Cl(14)-C(5)	0.177 (0.258)	$\angle \text{O(4)C(3)O(2)H(1)}$	180.6 (189.5)
Cl(14)-H(1)	0.236 (0.131)	$\angle \text{C(5)C(3)O(2)H(1)}$	0.1 (8.1)
$\angle \text{C(3)O(2)H(1)}$	110.4 (100.1)	$\angle \text{Cl(14)C(5)C(3)O(2)}$	-3.0 (-8.2)

Note: The data in brackets are for (TS1).

表 5 2-氯丁酸热消除反应 (途径 1) 中间体和过渡态 2 构型优化参数

Table 5 The optimized data of (IM) and (TS2) of 2-chlorobutyric acid gas-phase elimination process (path 1)(bond length: nm; bond angle: deg.)

Parameters	Optimized data	Parameters	Optimized data
O(2)-C(1)	0.137 (0.178)	$\angle \text{O(3)C(1)O(2)}$	133.2 (111.7)
O(3)-C(1)	0.121 (0.118)	$\angle \text{C(4)O(2)C(1)}$	60.9 (54.8)
C(4)-O(2)	0.149 (0.136)	$\angle \text{C(4)O(2)C(1)O(3)}$	180.3 (179.9)

Note: The data in brackets are for (TS1).

## 2.2.2 途径 2

### 2.2.2.1 几何构型

2-氯丁酸热消除反应过程(途径2)如图4所示,反应物与过渡态原子标号相同.

对该反应过程中的各驻点进行构型优化.将主要优化结果列于表6.从优化结果可以看出,从反应物(R)到过渡态(TS),Cl(7)-C(5)键拉长了0.04nm,H(14)-C(8)键拉长了0.04nm.同时,Cl(7)-H(14)键长也由(R)的0.291nm缩短为(TS)时的0.163nm.相应于以上三键的Mulliken重叠布居数分别从(R)的0.3608、0.2516、-0.0007改变为(TS)的0.1101、0.0762、0.1426.

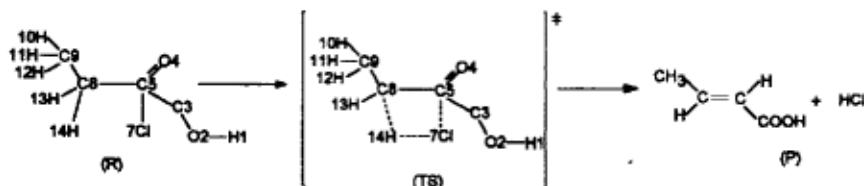


图4 2-氯丁酸热消除反应过程(途径2)

Fig.4 2-chlorobutyric acid gas-phase elimination process(path 2)

### 2.2.2.2 过渡态的确认

对该过渡态进行了振动分析.该(TS)有且仅有唯一的虚频率,其值为 $2326.4\text{ cm}^{-1}$ .它振动模式的位移向量指向产物(P),证明所得过渡态位于正确的反应途径上.键Cl(7)-C(5)和键H(14)-C(8)的伸缩振动占了较大比重,说明反应沿两键的键长变化最大.

表6 2-氯丁酸热消除反应(途径2)反应物和过渡态构型优化参数

Table 6 The optimized parameters of reactant (R) and (TS) of 2-chlorobutyric acid gas-phase elimination process(path 2)(bond length: nm; bond angle: deg.)

Parameters	Optimized data	Parameters	Optimized data
C(5)-C(3)	0.150 (0.148)	$\angle\text{H}(14)\text{C}(8)\text{C}(5)$ ( $\angle\text{H}(14)\text{C}(7)\text{C}(5)$ )	109.2 (61.8)
Cl(7)-C(5)	0.176 (0.213)	$\angle\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)\text{H}(1)$	178.5 (177.8)
C(8)-C(5)	0.152 (0.141)	$\angle\text{H}(6)\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)$	168.3 (176.6)
H(14)-C(8)	0.112 (0.145)	$\angle\text{Cl}(7)\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)$	-77.5 (-82.4)
H(14)-Cl(7)	0.291 (0.163)	$\angle\text{C}(8)\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)$	45.8 (12.2)
$\angle\text{C}(5)\text{C}(3)\text{O}(2)$	115.4 (115.6)	$\angle\text{C}(9)\text{C}(8)\text{C}(5)\text{C}(3)$	68.1 (153.9)
$\angle\text{Cl}(7)\text{C}(5)\text{C}(3)$	108.7 (97.4)	$\angle\text{H}(14)\text{C}(8)\text{C}(5)\text{C}(3)$ ( $\angle\text{H}(14)\text{C}(7)\text{C}(5)\text{C}(3)$ )	189.1 (120.8)
$\angle\text{C}(8)\text{C}(5)\text{C}(3)$	112.4 (122.2)		

Note: The data in brackets are for (TS).

### 2.2.2.3 反应活化焓

对2-氯丁酸的四元环机理进行热消除反应过程的反应物、过渡态以及产物进行全优化,所得各驻点的生成焓值如下: $\Delta H_f(\text{R}) = -0.1872\text{ hartrees}$ , $\Delta H_f(\text{TS}) = -0.0800\text{ hartrees}$ , $\Delta H_f(\text{P}) =$

-0.1770 hartrees. 那么该反应的活化焓为  $\Delta H^\ddagger = \Delta H_f(\text{TS}) - \Delta H_f(\text{R}) = 282.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 这个值比五元环过渡态机理的活化焓略高一些, 参看表 7.

表 7 各速控步骤的活化焓值

Table 7 The activation enthalpy $\Delta H^\ddagger$ of rate-determining step ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		
	3-chloropropionic acid gas-phase elimination	2-chlorobutyric acid gas-phase elimination
path 1	284.8	274.6
path 2	234.4	282.5

### 2.2.3 结论

通过对以上计算结果进行分析, 可以得到如下结论: 2-氯丁酸在气相中的热解消除反应可以通过五元环过渡态机理(两步反应, 途径 1)和四元环过渡态机理(协同反应, 途径 2)两种机理平行进行. 五元环过渡态机理消除 HCl 形成一个三元环中间体, 然后再经过一个三元环过渡态消除 CO, 形成产物. 在途径 2 中, 四元环过渡态消除 HCl 后得到产物丁烯酸. 从两种机理的活化焓来看, 以途径 1 五元环过渡态机理进行反应的活化焓较低, 即以此种机理进行反应所得产物  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  的产率较高.

### 参 考 文 献

- 1 Chuchani G, Martin I, Rotinov A, et al. *J. Phys. Org. Chem.*, 1995, 8:133
- 2 Michael J S Dewar, Eve G Zoebisch, Eamonn F Healy, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107:3902
- 3 Frisch M J, Binkly J A, Schlegel H B, et al. *GAUSSIAN92* Carnegie-Mellon Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1984

## Theoretical Studies on the Mechanism of Chloro-carboxylic Acids Gas-phase Elimination Process

Song Weiping Fu Xiaoyuan He Shaoren

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

**Abstract** 3-chloropropionic acid and 2-chlorobutyric acid elimination processes have been studied by semi-empirical MO theory AM1 method. The calculated results are consistent with the experimental reports and can be summed up as the following two points: (1) 3-chloropropionic acid gas-phase elimination is a parallel pyrolytic process and occurs *via* a concerted process with a four-membered cyclic transition state or *via* a two-step process with a six-membered and a four-membered cyclic transition states. The former is easier to proceed. (2) 2-chlorobutyric acid elimination proceeds in terms of a four-membered cyclic transition state or a five-membered transition state. The former is a concerted process. The five-centred transition state forms an intermediate and eliminate CO further. It is more favored than the four-centered transition state in a dehydrochlorination process.

**Keywords:** 3-chloropropionic acid, 2-chlorobutyric acid, Gas-phase elimination, Reaction mechanism