

月桂酸缩水甘油酯的相转移催化合成与表征

张星星¹, 胡志雄^{1,2*}, 贺军波^{1,2}, 张维农^{1,2*}, 齐玉堂¹

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 农产品加工湖北省协同创新中心, 武汉 430023)

摘要: **目的** 研究月桂酸缩水甘油酯的有效合成、纯化方法, 为食用油脂中脂肪酸缩水甘油酯的检测提供相关对照品。**方法** 以月桂酸钠和环氧氯丙烷为起始原料, 四丁基溴化铵为催化剂, 采用相转移催化法一步合成了月桂酸缩水甘油酯, 通过甲醇/正己烷为萃取溶液及重结晶的方式得到纯品。纯化后的产物经高效液相、红外光谱、元素分析、质谱等手段进行表征。**结果** 产物经表征后确证为月桂酸缩水甘油酯, 在优化条件下产物的纯度可达95%以上, 符合标准对照品的纯度要求。**结论** 该方法以环氧氯丙烷为反应物和溶剂, 原料易得、成本低廉, 反应效率高、操作简便, 为脂肪酸缩水甘油酯的合成提供了一种有效途径与方法。

关键词: 月桂酸缩水甘油酯; 合成; 纯化; 表征

Phase transfer catalytic synthesis and characterization of glycidyl laurate

ZHANG Xing-Xing¹, HU Zhi-Xiong^{1,2*}, HE Jun-Bo^{1,2}, ZHANG Wei-Nong^{1,2*}, QI Yu-Tang¹

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Hubei Collaborative Innovation Center for Processing of Agricultural Products, Wuhan 430023, China)

ABSTRACT: Objective To study the effective synthesis and purification methods of glycidyl laurate and provide standard reference products for the detection of glycidyl fatty acid ester in edible oils and fats.

Methods Glycidyl laurate has been synthesized by one-step phase transfer catalysis with sodium laurate (SL) and epichlorohydrin (ECH) as reactants and tetrabutyl ammonium bromide (TBAB) as catalyst, the resultant products were purified by liquid-liquid extraction with the mixture solvent of methanol and hexane, the residue of hexane layer was then recrystallized to prepare purified samples. The obtained products were characterized by high performance liquid chromatography (HPLC), infrared spectrum (IR), elemental analysis and mass spectrum (MS). **Results** The product was confirmed to be glycidyl laurate, and its purity could reach more than 95% under optimized conditions, which conformed to the required purity of standard reference material.

Conclusion Epichlorohydrin was used as reactants and solvents in the phase transfer catalytic synthesis of glycidyl laurate, which would guarantee many advantages such as easily obtaining of raw materials, low cost,

基金项目: 国家自然科学基金项目(31371783)、国家“十二五”科技支撑计划项目(2014BAD04B03)、国家粮食局公益性行业科研专项(2013007)、武汉轻工大学研究生教育创新计划项目(2014cx016)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31371783), National Science & Technology Pillar Program during the Twelfth Five-year Plan Period (2014BAD04B03), Public Science and Technology Research Projects of State Administration of Grain (2013007) and Wuhan Polytechnic University Graduate Research and Innovation Project (2014cx016)

*通讯作者: 胡志雄, 副教授, 主要研究方向为粮食、油脂与植物蛋白工程。E-mail: e_huzhixiong@126.com

张维农, 教授, 主要研究方向为油料资源综合开发。E-mail: zhangweinong@163.com

*Corresponding author: HU Zhi-Xiong, Associate Professor, College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, No.68, Xuefu Road, Dongxihu District, Wuhan 430023, China. E-mail: e_huzhixiong@126.com

ZHANG Wei-Nong, Professor, College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, No.68, Xuefu Road, Dongxihu District, Wuhan 430023, China. E-mail: zhangweinong@163.com

high efficiency and simple operation. Therefore, the proposed method would provide an effective approach for the synthesis of glycidyl fatty acid ester.

KEY WORDS: glycidyl laurate; synthesis; purification; characterization

1 引言

随着对氯丙醇类物质研究的深入和检测技术的不断更新,通过对食用油脂的检测发现,许多精炼油脂中除了氯丙醇类污染物之外,还含有大量的缩水甘油酯(GEs)类物质^[1,2]。2008年,德国联邦风险评估所(BFR)就证实精炼食用油中存在着大量的GEs^[3],近年来,在一些婴幼儿食品中也检测到GEs^[2]。

GEs与食用油中的甘油三酯具有相似的结构,本身不具有致癌性,最初是以形成3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)的前体物质的形式被人们熟知^[2]。研究表明^[4],它们在体内脂肪酶的代谢下产生的缩水甘油具有基因致癌性,另外,在酸性条件下,缩水甘油易转换成3-MCPD,而3-MCPD是公认的一种致癌性污染物,具有肾脏、生殖和遗传毒性^[3]。国际癌症研究机构(IARC)^[5]将其定为人类2A级致癌物。到目前为止,虽然还没有直接证据证明其对人体的危害,但研究表明GEs作为一种潜在的食用油脂污染物,它的存在可能是引起氯丙醇类含量较高的原因^[6],已引起了油脂专家的高度关注。

在GEs的检测、控制与形成机制等基础研究中,高纯度的GEs标准品是不可或缺的。虽然目前国外已有少量供应商提供该产品,但是品种不够齐全、样品量极少且价格非常昂贵,而且合成工艺与方法受到相关知识产权的保护,使得相关研究面临众多现实困难。因此,探究一种经济、便捷的GEs的合成、纯化方法显得尤为迫切。

通常,缩水甘油酯的合成可采用相转移催化法、催化酯交换法、酯化-闭环法、选择性环氧化法、脂肪酶催化法及环氧基转移反应法等^[7-8]。这些方法中以相转移催化法较为普遍,但多数合成的产品为短碳链的脂肪酸缩水甘油酯,如游胜勇等^[9]以丙烯酸和环氧氯丙烷为原料,十六烷基三甲基氯化铵为相转移催化剂,合成了丙烯酸缩水甘油酯,收率达88%以上;王军等^[10]采用月桂酸和环氧氯丙烷,以四丁基溴化铵为催化剂,以甲苯为溶剂两步合成了缩水甘油月桂酸酯,并优化得出最佳反应条件;王念贵等^[11]

发明了一种高级脂肪酸缩水甘油酯的制备方法;周尽花等^[12]亦制备得到桐油酸缩水甘油酯,并以此为原料发明了一种桐油酸丙烯酸甘油酯的制备方法。

尽管目前对于缩水甘油酯的合成路线报道较多,但系统提供高纯度产品的高效、便捷合成方法的报道仍较为鲜见,尤其是对于产品的检测、纯化等研究尚不够系统、深入。鉴于此,本文在综合比较以上各种方法的基础上,以反应条件温和、合成效率高、后处理简单的相转移催化法,以月桂酸缩水甘油酯为例较系统地探究了中长碳链缩水甘油酯的合成工艺、纯化方法,并采用相关仪器分析方法对产品进行了表征。

2 材料与方法

2.1 试剂与仪器

月桂酸钠(SL,纯度98%)、环氧氯丙烷(ECH,纯度99%)、四丁基溴化铵(TBAB,纯度99%):上海晶纯生化科技股份有限公司;色谱级甲醇、正己烷:天津市科密欧化学试剂有限公司;月桂酸缩水甘油酯对照品:百灵威科技有限公司。

DF-1型集热式恒温磁力搅拌器:常州国华电器有限公司;RE52CS型旋转蒸发仪;HZ-III型循环水真空泵;AVTAR-370傅里叶变换红外光谱仪:美国尼高力公司;Waters高效液相色谱仪、Waters 1525二元泵、Waters 2489紫外检测器、Waters 2707自动进样器、Empower色谱工作站:美国Waters公司;LTQ Orbit rap XL液相色谱-质谱联用仪:美国Thermo Fisher公司。

2.2 实验方法

2.2.1 月桂酸缩水甘油酯的合成

在装有搅拌器、温度计及回流冷凝管(具干燥装置)的100 mL三口烧瓶中,加入适量SL和ECH(ECH既作反应物又作溶剂),同时加入适量相转移催化剂TBAB剧烈搅拌,于100~120℃下反应1.5~4 h。反应结束后,冷却至室温,抽滤除去不溶物(含NaCl、未反应的SL和TBAB)。滤液以去离子

水洗涤 3 次后用无水 Na_2SO_4 干燥 4 h, 减压蒸馏回收过量的 ECH, 得到粗产品。

2.2.2 月桂酸缩水甘油酯的纯化

取上述粗产品于分液漏斗中, 加入体积比 1:3 的甲醇和正己烷, 混匀后静置分层, 弃去下层甲醇相, 上层正己烷真空旋蒸除去, 反复液液萃取 3 次, 向残留物中加入 85% 的甲醇水溶液于 40 °C 下进行溶解, 然后置于 2~8 °C 的冰箱中重结晶, 过滤弃去滤液即得产品。

2.2.3 月桂酸缩水甘油酯的产率计算

缩水甘油酯的产率通过高效液相色谱法进行测定, 流动相为甲醇/水 ($V:V$, 85:15), 色谱柱: Hisep C_{18} -T (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流速: 1.0 mL/min, 进样量: 20 μL , 柱温: 35 °C, 紫外检测波长为 220 nm; 配制月桂酸缩水甘油酯标准溶液 (浓度分别为 5.0、2.0、1.0、0.5、0.1 mg/mL), 按峰面积与浓度作标准曲线, 利用外标法定量, 确定目标物的产率。

2.2.4 月桂酸缩水甘油酯的表征

产物经分离纯化后, 使用傅里叶红外光谱、元素分析仪及质谱进行表征。样品经 KBr 压片后使用傅里叶变换红外光谱仪进行透射扫描, 扫描次数 16。取适量纯化后的样品用铝箔包好后置于样品板上, 等待样品进行元素分析。纯化后的产品经 HPLC 分析时, 对目标峰分流收集, 直接进样进行 ESI-MS (电喷雾电离质谱) 分析, 注射器流速设为 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, 喷雾电压 4.5 kV, 扫描范围为 m/z 50~500。

3 结果与讨论

3.1 月桂酸缩水甘油酯的合成与纯化

文献报道^[13]: 环氧氯丙烷结构中的环氧基具有两个活性中心, 电子云密度较高的氧原子和电子云密度较低的碳原子, 活性较强, 易与含活泼氢的化合物 (醇、酸等) 进行开环加成反应^[14]。制备目标化合物月桂酸缩水甘油酯的反应原理如图 1 所示, 在相转移催化剂 TBAB 的作用下, 脂肪酸钠中的羧基易进攻环氧基的末端碳原子, 开环而生成过渡态, 随后

在脂肪酸钠形成的碱性条件下, 脱去氯化钠而闭环形成目标化合物。本方法具有原料易得且成本低廉, 反应时间短, 操作简便的优点。

由于环氧基的活泼性, 反应除了生成目标产物之外, 副反应也比较容易发生, 研究表明^[13,15], 这些副产物的极性一般较大, 当采用甲醇/正己烷两相体系对反应后的混合物进行液液萃取时, 目标产物月桂酸缩水甘油酯疏水性较强, 主要分配于烷相中, 而极性较强的副产物则主要分配于甲醇相中, 经多次反复的液液萃取及重结晶后即可得到纯度较高的月桂酸缩水甘油酯, 本纯化方法具有操作简便, 纯化产物纯度高且所用溶剂可循环利用的优点。

3.2 产物液相色谱分析

目前, 关于缩水甘油酯的液相色谱分析方法尚未见报道, 本文根据其结构特点, 采用反相液相色谱模式, 以常见的紫外检测器对产品进行了分析。分别取适量标准品、粗产品、纯化后的产物溶解于甲醇中, 按照 2.2.3 的液相色谱方法进行分析, 其色谱结果如图 2 所示。由图 (A) 可知, 标准品的保留时间为 17.23 min, 峰形对称性好, 柱效较高。图 (B) 比较了粗产品经纯化前后的色谱结果, 结果表明, 该方法合成所得粗产品中月桂酸缩水甘油酯转化率很高, 并且杂质的极性与其差别较大 (主要出现在保留时间 2.48~5.12 min 以内和 7.52 min 处), 非常适合溶剂萃取法进行纯化。经方法 2.2.2 处理后, 2.48~5.12 min 以内的杂质基本除尽, 7.52 min 处的杂质含量也大为降低, 由面积归一化法可以得出纯化后的产品纯度可达 95% 以上, 纯化效果非常显著。

为了对月桂酸缩水甘油酯的产率进行定量分析, 分别对 2.2.3 中稀释得到的缩水甘油酯标准溶液进行 HPLC 分析, 记录相应峰面积, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标得到标准曲线为 $Y=3.623 \times 10^6 \times X + 1.863 \times 10^5$ ($r=0.9989$)。表明在 0.1~5.0 mg/mL 浓度范围内, 线性关系良好, 完全满足定量分析要求。以月桂酸缩水甘油酯的实际生成量与理论值的比例计算

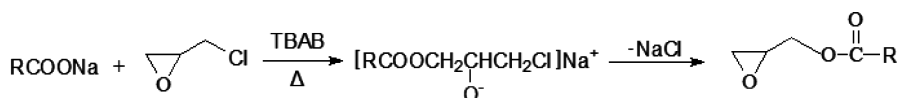


图 1 相转移催化合成脂肪酸缩水甘油酯机制图

Fig. 1 Mechanism of phase transfer catalytic synthesis of glycidyl fatty acid esters

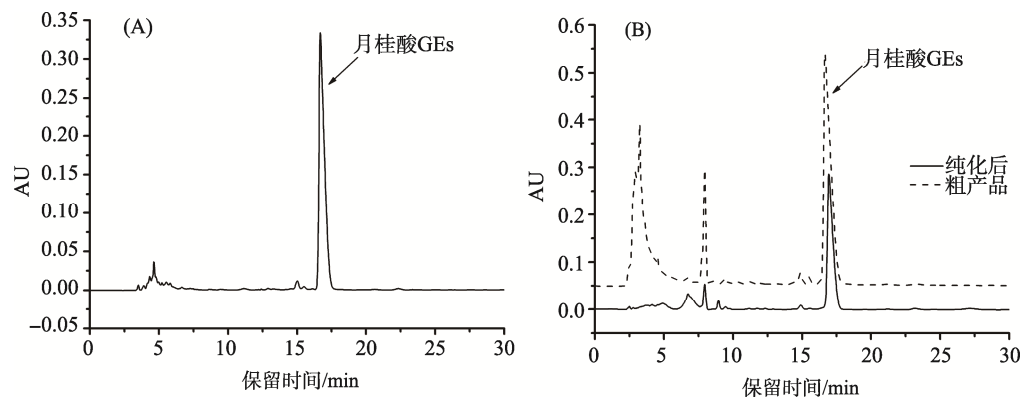


图 2 月桂酸缩水甘油酯标准品 (A) 及反应产物 (B) 的液相色谱图
Fig. 2 Chromatogram of the glycidyl laurate standard (A) and products (B)

产率, 产率百分比 W 按公式 (1) 计算:

$$W\% = \frac{C \times V}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C : 按标准曲线计算得到的月桂酸缩水甘油酯浓度(mg/mL); V : 样品稀释后的体积(mL); m : 按月桂酸钠投入量计算得出的理论产品质量(mg)。

3.3 产物的红外表征

图 3 为粗产品和纯化后的产物红外光谱比较结果。谱图显示, 粗产品在 3400 cm^{-1} 处有强吸收峰, 表明反应过程中有可能发生开环反应, 生成了含羟基的副产物, 而经液液萃取后的产物羟基吸收峰大为降低, 表明生成的副产物已基本被脱除。此外, 谱图中 1741 cm^{-1} 处为酯基特征吸收峰, 1180 cm^{-1} 是 C-O-C 的振动吸收峰, 三元醚基的特征吸收峰分别为: 903 cm^{-1} 、 850 cm^{-1} 、 729 cm^{-1} 。

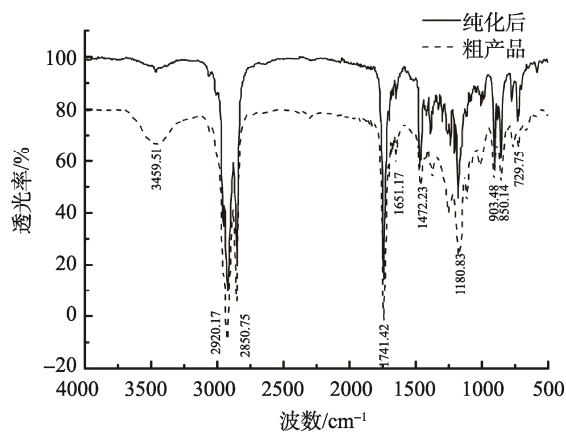


图 3 月桂酸缩水甘油酯样品的红外谱图
Fig. 3 Infrared spectrum of the glycidyl laurate product

3.4 产物的元素分析

将分离纯化后的产品按照 2.2.4 的方法进行元素分析表征。分析结果如表 1 所示。目标产物的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$, 从下表中可以得出, 合成的月桂酸缩水甘油酯中的 C、H、O 的实测含量与理论值一致。

表 1 月桂酸缩水甘油酯样品的元素分析结果
Table 1 The elemental analysis results of the glycidyl laurate product

	C(%)	H(%)	O(%)
理论值	70.22	10.92	18.73
实测值	70.33	10.90	18.77

3.5 产物质谱表征

为了对目标产物的结构作进一步的定性分析, 在纯化后的样品进行 HPLC 分析时, 对目标峰进行分流收集, 然后按照 2.2.4 的所述方法直接进样进行 ESI-MS 分析。产物的质谱如图 4 所示。

月桂酸缩水甘油酯的相对分子质量为 256.32, 参考质核比为 256。如图 (A) 所示, 在正离子模式下, 相对丰度最强的 m/z 279.20 为 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 离子峰, 相对丰度较强的 m/z 257.13 为 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 准分子离子峰, m/z 183.12 处为缩水甘油酯发生 α 断裂后产生的酰基阳离子 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}\equiv\text{O}^+$ 碎片离子峰, m/z 58.89 为环氧丙基的碎片峰。以 279.20 为母离子继续进行二级质谱分析, 结果如图 4 中 (B) 所示, 其中相对丰度最强 201.08 处为失去环氧基形成的碎片离子峰。

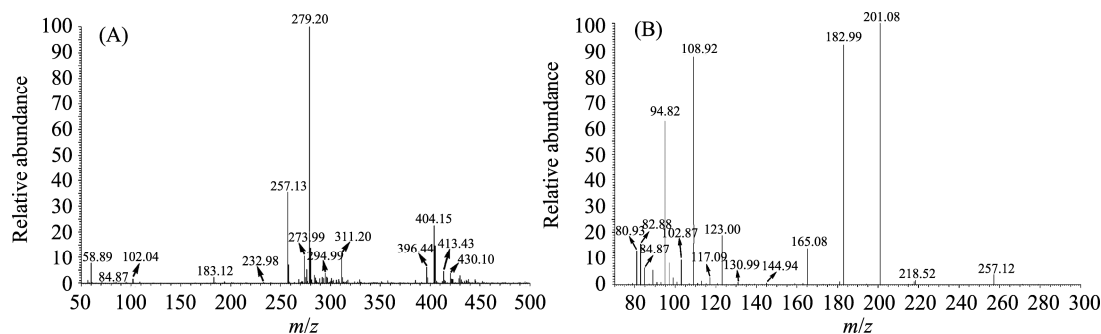


图 4 月桂酸缩水甘油酯样品的 ESI-MS 一级 (A)、二级 (B) 电喷雾电离质谱图

Fig. 4 The ESI-MS of glycidyl laurate product (A) and ESI-MS² of m/z 279.20 (B) in positive ion mode

3.6 月桂酸缩水甘油酯合成条件优化

3.6.1 反应物摩尔比的影响

SL 和 ECH 作为合成月桂酸缩水甘油酯的主要原料, 其摩尔比对合成的产率影响较大, 文献报道^[9,13], 该类反应中 ECH 需大大过量, 否则反应进行不完全。为了减小纯化后处理的难度, 并保证反应的充分进行, 本实验未引入其它溶剂, 直接使用过量 ECH 作为溶剂与反应物。为了考察 SL 和 ECH 摩尔比对产率的影响, 本实验控制反应温度为 110 °C, 反应时间 4 h, 催化剂用量为 SL 用量的 5%, 改变 SL 与 ECH 在摩尔比 1:16~1:22 的范围内进行测试。影响结果如图 5 所示, 从图中可以看出, 随着 ECH 量的增加, 月桂酸缩水甘油酯的产率呈现先逐渐增加后减小的趋势, 当投料摩尔比在 1:20 的时候, 产率达到最大, 据相关类似的研究报道^[13,15,16], 这可能是因为酯化开环过程中氯醇酯中间体与过量的 ECH 发生连串副反应所致, 除此之外, 随着 ECH 量的增加, 对

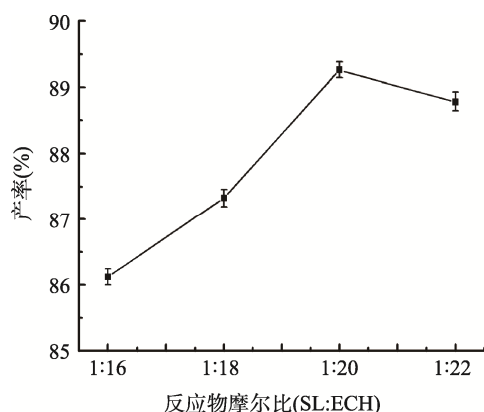


图 5 反应物摩尔比对产率的影响

Fig. 5 Effect of molar ratio of reactants on yield

过量的 ECH 回收成本也随之加大。因此, 选择 SL 和 ECH 的摩尔比为 1:20 比较合适。

3.6.2 反应温度的影响

温度不仅影响反应速率, 而且还可能影响副反应的发生。本实验控制反应时间 4 h, SL 与 ECH 摩尔比 1:20, 催化剂用量为 SL 用量的 5%, 选择 100~120 °C 范围内考察温度对酯化反应对产率的影响。影响结果如图 6 所示, 由图可以看出, 当温度为 110 °C 时, 产率为 90.28%, 产率最高, 随着温度的继续升高, 产率开始有所下降, 分析原因可能是高温下部分产物发生开环反应, 同时, 高温下 ECH 易发生开环聚合反应^[9,17], 导致产物产率明显下降, 因此, 选择在 110 °C 的温度下进行反应较合适。

3.6.3 反应时间的影响

为了考察产率随反应时间的变化规律, 实验过程中固定其他条件不变, 选取 2.5 h、3 h、3.5 h、4 h、4.5 h 五个时间点分别取适量样品按照 2.2.2 的方法处理样品, 然后作 HPLC 分析, 计算产率。结果如图 7

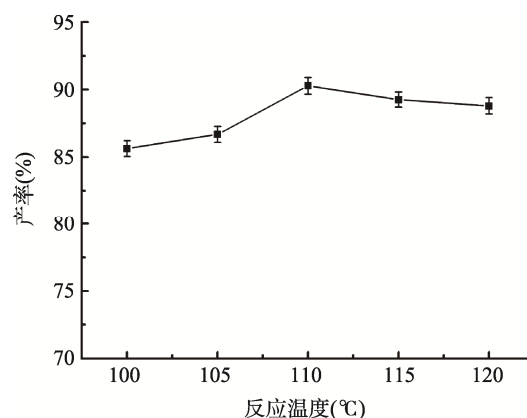


图 6 反应温度对产率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on yield

所示,从图中可以看出,反应至 2.5 h 时,产率较小,反应 2.5 h 至 3 h 左右时,产率逐渐增加,反应速度很快,反应 3 h 至 4 h 时产率增加的速度较缓慢,4 h 时产率达到最大为 90%,之后随着时间的延长,产率反而略有减小的趋势,这可能是随着时间的延长,副反应速度增加的缘故,综合考虑,选取反应时间为 4 h 为最佳反应时间。

3.6.4 催化剂用量的影响

在控制其他条件不变的情况下,我们选用 TBAB 作为催化剂,考察其用量对产品合成的影响,结果如图 8 所示。由图可以看出,随着催化剂用量的增加,3~5% 范围内产率不断升高,继续增加催化剂用量产率增加不明显,因此,选择 5% 为最佳催化剂用量。

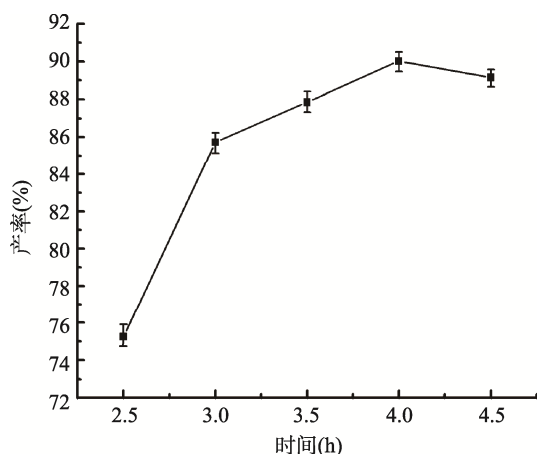


图 7 反应时间对产率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on yield

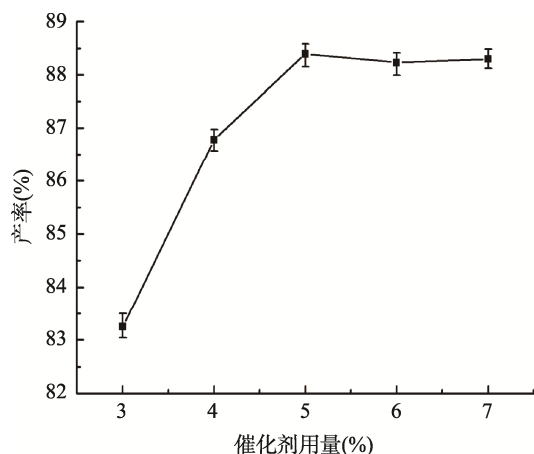


图 8 催化剂用量对产率的影响

Fig. 8 Effect of catalyst amount on yield

4 结论

本研究采用相转移催化合成法,以 SL 和过量的 ECH 为原料, TBAB 为催化剂制备得到月桂酸缩水甘油酯,以甲醇/正己烷体系液液萃取、85%的甲醇水溶液重结晶的方法进行纯化,可方便高效地获得高纯度月桂酸缩水甘油酯产品,该产品经高效液相、红外光谱、元素分析、质谱等手段进行了表征与确证。在此基础上,确定了反应最佳条件:反应物摩尔比为 1:20,反应温度为 110 °C,反应时间为 4 h,催化剂用量为 SL 用量的 5%,该优化条件下月桂酸缩水甘油酯的产率可达 88.4%,与相关研究结果^[18-19]较为相近。该反应具有原料易得、成本低廉,反应效率高、操作简便等特点,为脂肪酸缩水甘油酯的检测与控制等基础研究提供了原料支撑,具有一定的科研意义和实用价值。

参考文献

- [1] Rudiger Weibhaar. Determination of total 3-chloropropane-1,2-diol(3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2008, 110(2): 183-186.
- [2] 石贞, 李昌模, 柴佳, 等. 食用油中缩水甘油酯检测方法的研究[J]. *中国食物与营养*, 2011, 17(11): 5-8.
Shi Z, Li CM, Chai J, *et al.* Study on determination methods of glycidyl esters in edible oils and fats [J]. *China Food Nutr*, 2011, 17(11): 5-8.
- [3] Becalski A, Feng SY, Lau BPY, *et al.* Glycidyl fatty acid esters in food by LC-MS/MS: method development [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 403(10): 2933-2942.
- [4] 陈华勇, 唐小红, 王永华, 等. GC-MS 定性分析食用油中缩水甘油酯有害物[J]. *中国油脂*, 2012, 37(3): 66-68.
Chen HY, Tang XH, Wang YH, *et al.* Qualitative analysis of glycidyl esters in edible oils with GC-MS [J]. *China Oils Fats*, 2012, 37(3): 66-68.
- [5] McDonald A. Some industrial chemicals: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans [J]. *J Occup Environ Med*, 1995, 52(5): 360.
- [6] Their H, Zeumer H. Manual of pesticide residue analysis. DFG S19: pesticides amenable to gas chromatography [M]. VCH, New York, 1987, 71(78): 383-400.
- [7] Maerker G, Saggese EJ, Port WS. Glycidyl esters II. synthesis of esters of commercial and pure fatty acids [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1961, 38(4): 194-197.
- [8] 石贞. 食用油脂中缩水甘油酯检测方法的开发[D]. 天津: 天津科技大学, 2012.

- Shi Z. Development of analytical methods for the quantification of glycidyl esters in edible oils and fats [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2013.
- [9] 游胜勇, 戴润英, 陈衍华, 等. 相转移催化法一步合成丙烯酸缩水甘油酯[J]. 应用化工, 2014, 43(2): 245–247.
- You SY, Dai RY, Chen YX, *et al.* Synthesis of glycidyl acrylate by one-step and phase-transfer catalysis [J]. Appl Chem Ind, 2014, 43(2): 245–247.
- [10] 王军, 周晓微. 催化合成缩水甘油月桂酸酯的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2007, 25 (3): 24–27.
- Wang J, Zhou XW. Preparation of glycidyl laurate [J]. J Shaanxi Univ Sci Technol, 2007, 25 (3): 24–27.
- [11] 王念贵, 柳毅. 一种高级脂肪酸缩水甘油酯及其制备方法[P]. CN101906086A, 2012-12-08.
- Wang NG, Liu Y. Higher fatty acid of glycidyl ester and its preparation method [P]. CN101906086A, 2012-12-08.
- [12] 周尽花, 孙汉州, 麻文杰, 等. 桐油酸丙烯酸甘油酯及其制备方法[P]. CN103936589A, 2014-07-23.
- Zhou JH, Sun HZ, Ma WJ, *et al.* Eleostearic acrylate glyceride and its preparation method [P]. CN103936589A, 2014-07-23.
- [13] 吴梦圆. 对苯二甲酸二缩水甘油酯的合成与工艺优化[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- Wu MY. The synthesis and process optimization of diglycidyl terephthalate [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [14] Bukowski A, Bukowski W. A highly regioselective catalyst of epichlorohydrin acidolysis [J]. J Chem Technol Biot, 1998, 73(4): 341–344.
- [15] 杨佩佩. 偏苯三甲酸三缩水甘油酯的合成与工艺优化[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- Yang PP. The synthesis and process optimization of 1,2,4-benzenetricarboxylic acid, tris(2,3-epoxypropyl) ester [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [16] 蔡亚, 张震宇, 黄丽. 对苯二甲酸二缩水甘油酯的合成[J]. 应用化工, 2008, 37 (12): 1446–1471.
- Cai Y, Zhang ZY, Huang L. Synthesis of terephthalic acid diglycidyl ester [J]. Appl Chem Ind, 2008, 37(12): 1446–1471.
- [17] 王福玲, 杨瑞娜, 王建莉, 等. 六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯的合成[J]. 河南科学, 2013, 31 (9): 1350–1351.
- Wang FL, Yang RN, Wang JL, *et al.* Synthesis of diglycidyl 1,2-cyclohexanedicarboxylate [J]. Henan Sci, 2013, 31(9): 1350–1351.
- [18] 杨雪梅, 崔艳艳, 洪鹏, 等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成[J]. 广东工业大学学报, 2010, 27 (4): 24–27.
- Yang XM, Cui YY, Hong P, *et al.* Research on synthesis of glycidyl methacrylate [J]. J Guangdong Univ Technol, 2010, 27 (4): 24–27.
- [19] 魏铭, 陈林, 刘晓芳, 等. 酯化闭环法合成甲基丙烯酸缩水甘油酯的研究[J]. 热固性树脂, 2015, 30 (2): 22–25.
- Wei M, Chen L, Liu XF, *et al.* Study on the synthesis of glycidyl methacrylate by esterification and ring-closing reaction [J]. Thermosetting Resin, 2015, 30 (2): 22–25.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



张星星, 硕士研究生, 主要研究方向为油脂质量与安全控制。
E-mail: zhangxixing@126.com



胡志雄, 副教授, 主要研究方向为粮食、油脂与植物蛋白工程。
E-mail: e_huzhixiong@126.com



张维农, 教授, 主要研究方向为油料资源综合开发。
E-mail: zhangweinong@163.com