

油脂化工

非贵金属盐催化开环反应制备脂肪酸单甘酯的研究

曹迪迪¹, 薛元强¹, 樊巧英¹, 胡志雄^{1,2}, 贺军波^{1,2}, 张维农^{1,2}

(1. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 湖北省油脂精细化工工程技术研究中心, 武汉 430023)

摘要:月桂酸缩水甘油酯在非贵金属无机盐的催化作用下,经水解开环、冷却结晶纯化,可获得高纯度的月桂酸单甘酯产品。优化月桂酸单甘酯的合成反应条件,得出最佳条件为:反应溶剂乙腈,催化剂氯化铜,催化剂用量为月桂酸缩水甘油酯摩尔量的8%,反应时间24 h。将该合成及纯化方法应用于棕榈酸单甘酯和硬脂酸单甘酯的制备,并对纯化后的产品进行了傅里叶变换红外光谱和电喷雾电离质谱表征,结果表明该制备方法具有一定的普适性。

关键词:月桂酸缩水甘油酯;开环反应;月桂酸单甘酯;制备

中图分类号:TQ22;O623

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)06-0061-05

Preparation of fatty acid monoglyceride by non-precious metal salts catalyzed ring-opening reaction

CAO Didi¹, XUE Yuanqiang¹, FAN Qiaoying¹, HU Zhixiong^{1,2},
HE Junbo^{1,2}, ZHANG Weinong^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. Engineering Research Center of Lipid-based Fine Chemicals of Hubei Province, Wuhan 430023, China)

Abstract: High-purity glycerol monolaurate was obtained by hydrolytic ring-opening of glycidyl laurate and freezing crystallization, which catalyzed by non-precious metal inorganic salts. The preparation conditions of glycerol monolaurate were optimized as follows: with acetonitrile as solvent, and CuCl₂ as catalyst, dosage of CuCl₂ 8% (based on the mole of glycerol monolaurate), reaction time 24 h. Furthermore, the method was applied to prepare glycerol monopalmitate and glycerol monostearate, and these products were characterized by FT-IR and ESI-MS, which confirmed the validity of the preparation method.

Key words: glycidyl laurate; ring-opening reaction; glycerol monolaurate; preparation

脂肪酸单甘酯(MAG),其分子结构含一个亲油的长烷基链(C16~C18)和两个亲水的羟基,是一种重要的非离子型表面活性剂^[1],具有防腐、乳化、抗菌^[2]等功能,被广泛应用于食品加工、化妆品生产、医药及洗涤剂等领域^[3-6]。因此,探索简单、高效制备高纯度脂肪酸单甘酯的方法具有重要的研究价值和应用前景。

脂肪酸单甘酯常见的合成方法有化学合成

法^[7]和酶催化合成法^[8]两种。其中,酶催化合成法虽然具有选择性高、反应条件温和、设备要求较低等优势,但是其产率相对较低,且脂肪酶的价格较高,导致生产成本较高而难以工业化制备。化学法合成脂肪酸单甘酯的方法较多,主要有油脂甘油解反应、直接酯化反应、环氧氯丙烷反应法、缩水甘油开环反应法和化学基团保护法等。环氧氯丙烷反应法是直接酯化法中的一种,该方法用于合成脂肪酸单甘酯早有研究,其合成路线需分为两步,首先是环氧氯丙烷和脂肪酸钠盐在相转移催化剂的作用下生成缩水甘油酯(Glycidyl esters, GEs),再开环反应得到脂肪酸单甘酯。通常缩水甘油酯的开环反应是在酸性^[9]或碱性^[10]条件下进行的,虽然酸或碱作催化剂时开环效率高,但酸碱会给后处理工序带来较大的

收稿日期:2017-10-09;修回日期:2018-03-23

基金项目:国家自然科学基金项目(31371783);国家粮食局公益性行业科研专项(201313007)

作者简介:曹迪迪(1993),男,在读硕士,主要从事油脂质量检测与安全控制(E-mail)caodi17@163.com。

通信作者:贺军波,讲师(E-mail)junb112he@whpu.edu.cn。

麻烦,包括对设备的腐蚀及废液对环境的污染等问题,此外酸碱催化剂也会导致脂肪酸单甘酯部分水解而影响收率。因此,探索环保、高效、低成本的脂肪酸单甘酯合成方法具有重要的现实意义和广阔的应用前景。

金属催化剂具有良好的催化活性和稳定性,但贵金属催化剂的稀有性和高成本限制了未来日益增长的需求,而非贵金属催化剂催化缩水甘油酯开环制备脂肪酸单甘酯则具有更重要的研究价值。本研究初次探索了非贵金属盐催化环氧基水解开环制备脂肪酸单甘酯的方法,并通过简单的重结晶法成功获得高纯脂肪酸单甘酯,为脂肪酸单甘酯的合成提供了一条经济环保的策略,具有重要的应用价值。

1 材料与方法

1.1 实验材料

月桂酸缩水甘油酯(纯度 98%)、棕榈酸缩水甘油酯(纯度 98%)、硬脂酸缩水甘油酯(纯度 98%),实验室自制;硫酸铁、三氯化铁、硝酸铁、硫酸铜、氯化铜、硝酸铜,上海国药集团化学试剂有限公司;色谱级甲醇、乙腈、正己烷及分析纯乙醇、丙酮,天津市科密欧化学试剂有限公司;月桂酸单甘酯标准品(纯度 98%),北京百灵威科技有限公司。

电子分析天平;DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌器;SK3300LHC 型超声波清洗器;XW-80A 微型旋涡混合仪;旋转蒸发仪;循环水真空泵;Milli-Q Integral 超纯水系统,贝莱美生物科技有限公司;AVTAR-370 傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司;Agilent1260 液相色谱仪、G1311B 四元泵、G1316A 柱温箱、G1314F 紫外检测器、Open LAB 色谱工作站,美国 Agilent 公司;C18 色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm),美国 Waters 公司;LTQ Orbit rap XL 液相色谱-质谱联用仪,美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 月桂酸单甘酯的催化合成

于 10 mL 的具塞玻璃反应瓶中依次加入月桂酸缩水甘油酯 0.2 mmol(51.26 mg),超纯水 1 mmol(18 μL),溶剂 2 mL,同时加入 0.01 mmol 的非贵金属盐作为催化剂,在一定温度下加热搅拌反应。

1.2.2 月桂酸单甘酯产物的分离纯化

上述反应结束后,减压蒸馏除去溶剂,用正己烷溶解产物,抽滤除去催化剂,加入 50 °C 的 5% NaCl 溶液进行洗涤,静置至完全分层后,弃去水相,重复洗涤 3 次后,加入适量的无水 Na₂SO₄ 干燥后抽滤,滤液置于 2~8 °C 冰箱中冷却结晶 10 min,即得月桂酸单甘酯白色晶体。

1.2.3 月桂酸单甘酯产品分析

1.2.3.1 反相高效液相色谱(RP-HPLC)定量分析

色谱条件:色谱柱 C18 柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm);紫外检测波长为 212 nm;流动相为水-乙腈(体积比 15:85);流量 1.0 mL/min;进样量 20 μL。

标准曲线的绘制:配制质量浓度为 10.0 mg/mL 的月桂酸单甘酯标准溶液,将其依次稀释至 5.0、2.0、1.0、0.5、0.1 mg/mL。按上述色谱条件进行检测,记录各质量浓度月桂酸单甘酯标准溶液相应的峰面积。以月桂酸单甘酯标准溶液的质量浓度(X)为横坐标,相对应的峰面积(Y)为纵坐标绘制月桂酸单甘酯的标准曲线,得到线性回归方程为 $Y = 1.6648X + 8.0111$ ($R^2 = 0.9999$),表明在 0.1~5.0 mg/mL 范围内,有着良好的线性关系,满足月桂酸单甘酯定量分析的要求。

转化率与纯度的计算:将反应后的产物定容稀释至约 5.0 mg/mL,作为待测液,过 0.22 μm 的滤膜,进行液相色谱检测,根据峰面积计算月桂酸单甘酯实际质量浓度,以其实际质量浓度与理论质量浓度的比值计算目标产物的转化率。将纯化后的产品配制成约 5.0 mg/mL 作为待测液,按相同方法进行液相色谱检测,并根据结果计算月桂酸单甘酯纯度。

1.2.3.2 电喷雾电离质谱(ESI-MS)定性分析

取适量纯化后的产物经反相高效液相色谱分离,收集目标峰对应的流出液,并氮吹浓缩。甲醇溶解稀释后进行电喷雾电离质谱分析,采用正离子模式,电离电压为 4.8 kV,注射流速设为 10 μL/min,毛细管温度为 120 °C,扫描质荷比(m/z)50~500。

1.2.3.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)扫描分析

取适量纯化后的月桂酸单甘酯产品经 KBr 压片后用傅里叶变换红外光谱仪进行透射扫描,设定的扫描范围为 500~4000 cm⁻¹,扫描次数为 16。

1.2.4 几种脂肪酸单甘酯合成与表征

根据月桂酸单甘酯的合成方法和条件优化研究结果,改变缩水甘油酯上脂肪酰基链种类,即可开环得到其他不同种类的脂肪酸单甘酯。为确证该方法的普适性,选取棕榈酸缩水甘油酯和硬脂酸缩水甘油酯为原料合成另外两种较为常见的脂肪酸单甘酯。产物通过分离纯化后,分别进行傅里叶变换红外光谱和电喷雾电离质谱表征。

2 结果与分析

2.1 月桂酸单甘酯的合成

月桂酸缩水甘油酯分子中的三元环氧结构具有

较大的环张力,易被亲核试剂进攻开环,生成相应的化合物^[11-12],其反应过程如图1所示。本实验选用非贵金属盐为催化剂,水为亲核试剂,对月桂酸缩水甘油酯开环反应进行了深入研究。

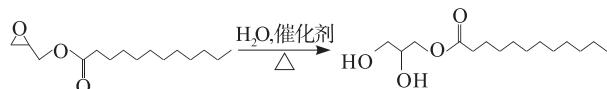


图1 月桂酸缩水甘油酯的开环反应合成月桂酸单甘酯的路线

2.2 月桂酸单甘酯合成条件的优化

2.2.1 反应溶剂的选择

有机化学的合成反应多数是在溶剂中进行的,选用合适的溶剂对整个反应体系有着很大的影响^[13]。本研究以月桂酸缩水甘油酯和水在非贵金属盐的催化作用下进行开环反应,由于催化剂为非贵金属无机盐,因而选择极性溶剂作为反应的溶剂。本实验分别用甲醇、无水乙醇、乙腈和丙酮作为反应溶剂,硫酸铁作催化剂,硫酸铁用量为月桂酸缩水甘油酯摩尔量的10%,体系在油浴温度为80℃的条件下加热搅拌反应24h,待反应完成后,通过反相高效液相色谱检测产物的转化率,结果如表1所示。

表1 反应溶剂对转化率的影响

溶剂	转化率/%
甲醇	4.69 ± 0.86
无水乙醇	21.03 ± 2.66
乙腈	78.18 ± 1.86
丙酮	20.83 ± 2.18

由表1可知,甲醇作溶剂时,月桂酸缩水甘油酯开环,得到极少量的月桂酸单甘酯,主要原因是甲醇的甲氧基亲核攻击环氧结构生成了大量的副产物;无水乙醇作溶剂时,生成了少量的目标产物,但转化率相对甲醇作溶剂时要高,这是因为无水乙醇的极性相对甲醇弱,乙氧基亲核攻击环氧结构的能力不如甲氧基强,因而乙氧基进攻开环得到的副产物相对减少;乙腈作溶剂时,月桂酸缩水甘油酯开环生成了月桂酸单甘酯,副产物较少,且转化率比其他溶剂的要高,因而选取乙腈作为开环反应的溶剂。

2.2.2 催化剂的筛选

非贵金属盐催化剂具有原料易得、易与产品分离、可重复利用、对环境的污染小等优点。为了考察不同种类的催化剂对月桂酸缩水甘油酯开环反应转化率的影响,本实验选取硫酸铁、三氯化铁、硝酸铁、硫酸铜、氯化铜和硝酸铜6种无机盐作为月桂酸缩水甘油酯开环反应的催化剂,乙腈为溶剂,固定反应温度为80℃,反应时间24h,催化剂的用量为月桂酸缩水甘油酯摩尔量的10%,研究不同种类的催化

剂对转化率的影响,结果如表2所示。

表2 几种催化剂对转化率的影响

催化剂	转化率/%
硫酸铁	78.18 ± 1.86
三氯化铁	56.12 ± 1.41
硝酸铁	76.92 ± 2.03
硫酸铜	3.38 ± 0.46
氯化铜	82.88 ± 1.53
硝酸铜	73.56 ± 3.40

由表2可知,氯化铜催化开环反应的效果最为显著,且氯化铜在乙腈中的溶解性较好,从转化率考虑,最终选择氯化铜作为开环反应的催化剂。

2.2.3 催化剂用量的确定

控制其他反应条件不变,选用氯化铜作为开环反应的催化剂,在2%~10%范围内考察其用量对开环反应转化率的影响,结果如图2所示。

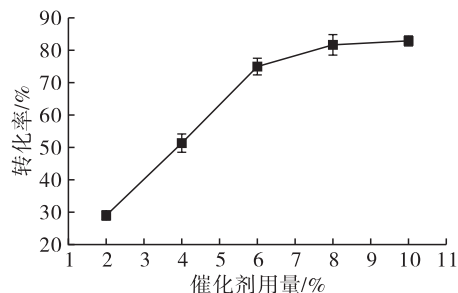


图2 催化剂用量对转化率的影响

由图2可知,氯化铜用量在2%~8%范围内,随着氯化铜用量的增加,月桂酸单甘酯的转化率也随之增加,当氯化铜用量继续增加时,转化率增加不显著。因此,综合考虑转化率与生产成本,选择8%为最佳的催化剂用量。

2.2.4 反应时间的确定

固定其他反应条件不变,选择氯化铜作为开环反应的催化剂,催化剂用量为月桂酸缩水甘油酯摩尔量的8%,选取6、12、18、24、30、36h6个时间点分别取样进行液相色谱检测,计算其转化率,结果如图3所示。

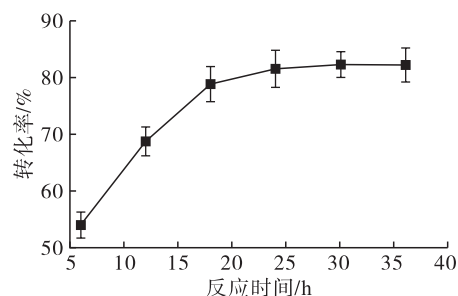


图3 反应时间对转化率的影响

由图3可知,在24h之前,随着反应时间的延长,转化率不断增加,反应时间超过24h后,随着反

应时间的延长,开环反应的转化率增加不明显。因此,选择反应时间为 24 h。

2.3 月桂酸单甘酯产物分析

2.3.1 产物的反相高效液相色谱分析

脂肪酸单甘酯的定量方法有很多,最为经典的方法是高碘酸氧化法^[5],此外还有薄层色谱定量法^[14]、气相色谱分析法^[15]等。本研究采用反相高效液相色谱法对产品进行定量分析。

根据 1.2.3.1 中的液相色谱方法分别对标准品、纯化前后的反应产物进行分析,其色谱结果如图 4 所示。

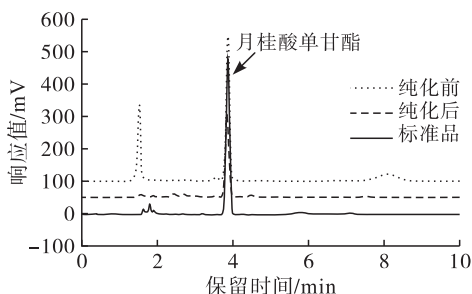


图 4 月桂酸单甘酯纯化前后的液相色谱图

由图 4 可知,月桂酸单甘酯标准品保留时间为 3.87 min;经 1.2.2 方法纯化后,可使 1.5 min 处的杂质含量显著降低,8.12 min 处的杂质基本消除,并由外标法计算可知月桂酸单甘酯产品纯度达 98% 以上,说明该方法可用于制备高纯度的月桂酸单甘酯。

2.3.2 产物的电喷雾电离质谱表征

为确定产物的结构,将纯化后的月桂酸单甘酯经液相色谱分离,收集目标峰对应的流出液,进行电喷雾电离质谱检测分析,其质谱图如图 5 所示。

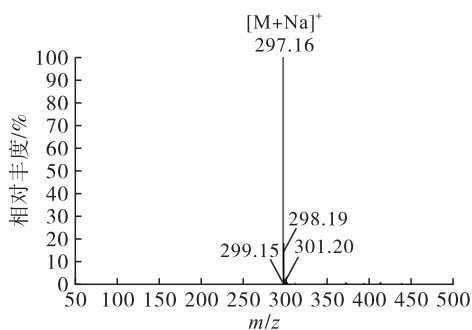


图 5 月桂酸单甘酯的一级电喷雾电离质谱图

由图 5 可知,在电喷雾电离质谱的条件下,月桂酸单甘酯可被高能电子束或离子撞击而产生准分子离子或分子加钠离子等,即在图 5 中,相对丰度最强的 m/z 297.16 是月桂酸单甘酯的 $[M + Na]^+$ 峰。

2.4 几种脂肪酸单甘酯合成与表征

为了对上述合成方法进行验证,实验以棕榈酸

缩水甘油酯和硬脂酸缩水甘油酯分别作为开环反应的原料,按上述的合成及分离纯化方法分别制备了棕榈酸单甘酯和硬脂酸单甘酯,并分别进行了傅里叶变换红外光谱和电喷雾电离质谱表征。

2.4.1 几种脂肪酸单甘酯的傅里叶变换红外光谱表征

图 6 为 3 种脂肪酸单甘酯产物的红外光谱图。

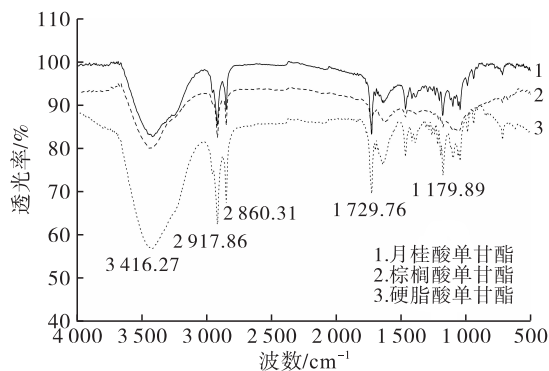


图 6 不同脂肪酸单甘酯的红外光谱图

由图 6 可知,产物在 3416.27 cm^{-1} 处有较强的吸收峰,表明缩水甘油酯的环氧结构被打开,形成了羟基,即生成了脂肪酸单甘酯。谱图中 2917.86 cm^{-1} 和 2860.31 cm^{-1} 处的特征吸收峰为饱和脂肪烃链中 $-\text{CH}_2-$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 1729.76 cm^{-1} 处为酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰。在指纹区内, 1179.89 cm^{-1} 处的特征峰为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,以上谱图各吸收峰的归属比较明显,与脂肪酸单甘酯的结构相吻合。

2.4.2 几种脂肪酸单甘酯的电喷雾电离质谱表征

棕榈酸单甘酯和硬脂酸单甘酯产品分别经反相高效液相色谱分离时,收集目标峰对应的流出液后进行电喷雾电离质谱分析,质谱图分别如图 7、图 8 所示。

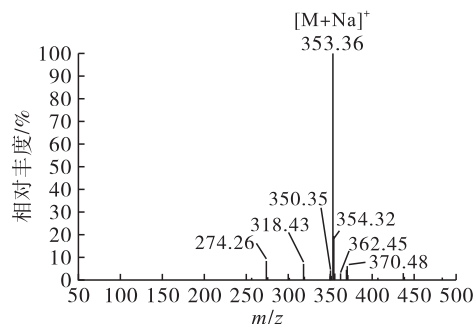


图 7 棕榈酸单甘酯的一级电喷雾电离质谱图

由图 7、图 8 可知,在电喷雾电离质谱的检测条件下,电离源产生的高能电子束撞击样品分子可能产生分子离子峰和碎片离子峰。在图 7 中,相对丰度最强的 m/z 353.36 是棕榈酸单甘酯的 $[M + Na]^+$ 峰;在图 8 中,相对丰度最强的 m/z 381.34 是硬脂酸单

甘酯的 $[M + Na]^+$ 峰。结合红外光谱和质谱表征结果,可初步判断该方法可以用于其他脂肪酸单甘酯的合成。

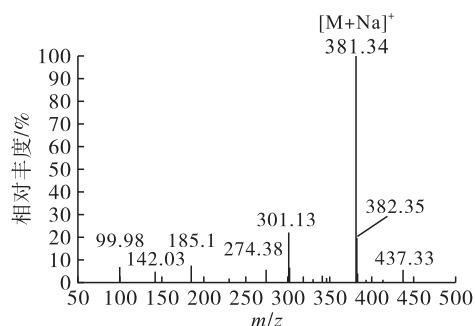


图8 硬脂酸单甘酯的一级电喷雾电离质谱图

3 结论

本文以实验室自制的月桂酸缩水甘油酯为原料,非贵金属无机盐作催化剂,乙腈作溶剂,开环水解制得月桂酸单甘酯,采用溶剂冷却结晶的方法进行纯化,获得了高纯度的月桂酸单甘酯产品。通过单因素实验优化开环反应的条件为:乙腈作溶剂,氯化铜为催化剂,催化剂用量为月桂酸缩水甘油酯摩尔量的8%,反应时间24 h。产物经傅里叶变换红外光谱和电喷雾电离质谱进行表征,确证合成的产品为月桂酸单甘酯,同时将该方法应用于其他脂肪酸单甘酯的合成,并对产物进行了表征,验证了该方法的普适性,为高纯度脂肪酸单甘酯的制备提供了一种高效的合成方法。

参考文献:

- [1] 尹红娜,吕微.非均相催化合成高纯度乳化剂单硬脂酸甘油酯[J].食品工业,2014,35(1):111-113.
- [2] PETRA S, VERA K, IVA H, et al. Formation, antibacterial activity, and cytotoxicity of 1-monoacylglycerol microemulsions[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2014, 116(4):
- (上接第60页)
- [15] ESTEBAN J, DOMÍNGUEZ E, LADERO M, et al. Kinetics of the production of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl and ethylene carbonate using potassium methoxide, a highly active catalyst[J]. Fuel Process Technol, 2015, 138: 243-251.
- [16] 黄仕钧,陈英,谢颖.钙基固体碱催化酯交换反应制备生物柴油研究进展[J].中国油脂,2010,35(3):46-50.
- [17] SHI M, ZHANG P B, FAN M M, et al. Influence of crystal of Fe_2O_3 in magnetism and activity of nanoparticle $CaO@Fe_2O_3$ for biodiesel production[J]. Fuel, 2017, 197: 343-347.
- [18] 柳利花,张萍波,范明明,等. $(CaO-MgO)@Fe_3O_4/C$

448-457.

- [3] BERGSSON G, ARNFINNSSON J, STEINGRIMSSON O, et al. In vitro killing of *Candida albicans* by fatty acids and monoglycerides[J]. Antimicrob Agents Chem, 2001, 45(11):3209-3212.
- [4] 宋国胜,郭祀远,蔡妙颜,等.新型高效食品防腐剂——甘油单月桂酸酯[J].食品科技,2002(1):37-39.
- [5] 傅小伟.月桂酸甘油单酯微乳化防腐剂的研制[D].杭州:浙江大学,2003.
- [6] 张岩,仇宏伟,栾明川,等.单甘脂对马铃薯全粉品质的影响[J].莱阳农学院学报,2002,19(1):75-77.
- [7] 章朝晖,冯巧嫦.高纯度单脂肪酸甘油酯的制备[J].精细石油化工,2001(2):18-22.
- [8] HOLMBERG K, OSTERBERG E. Enzymatic preparation of monoglycerides in microemulsion[J]. J Am Oil Chem Soc, 1988, 65(9):1544-1548.
- [9] 张逸伟,卢世,周嘉玲,等.由硬脂酸钠和环氧氯丙烷合成单硬脂酸甘油酯[J].化学试剂,1997(1):45-50.
- [10] 路亦景,陶牧民.高浓度甘油单硬脂酸酯的合成[J].日用化学工业,1988(2):49-52.
- [11] 刘玉衡.环氧化物的开环反应研究[D].石家庄:河北师范大学,2009.
- [12] CAVDAR H, SARACOGLU N. Ring opening of epoxides with $NaHSO_4$: isolation of β -hydroxy sulfate esters and an effective synthesis for *trans*-diols[J]. Tetrahedron, 2009, 65(5):985-989.
- [13] 蒙慧芹.有机化学中的溶剂化效应——溶剂对反应历程和立体化学的影响[J].赤峰学院学报(自然科学版),2011,27(6):7-9.
- [14] 周桂兰,曹淑英.薄层扫描法定量单硬脂酸甘油酯[J].分析化学,1987(8):748-750.
- [15] 冯凤琴,杨宏杰.气相色谱法测定月桂酸单甘酯含量的方法研究[J].中国食品学报,2005,5(1):59-63.
- 磁性固体碱催化甘油制备碳酸甘油酯[J].精细化工,2017,34(3):307-312.
- [19] GAIROLA P, GAIROLA S P, KUMAR V, et al. Barium ferrite and graphite integrated with polyaniline as effective shield against electromagnetic interference[J]. Synthetic Met, 2016, 221: 326-331.
- [20] SHAO M F, NING F Y, ZHAO J W, et al. Preparation of $Fe_3O_4@SiO_2@$ layered double hydroxide core-shell microspheres for magnetic separation of proteins[J]. J Am Oil Chem Soc, 2012, 134: 1071-1077.
- [21] 柳利花,范明明,张萍波,等.甘油制备碳酸甘油酯产物气相色谱分析[J].分析实验室,2015,34(11):1339-1342.