

天然不饱和脂肪酸的双键化学改造的技术进展

赵 晓, 陈 骥, 钟渤凡, 方 云, 胡学一

(江南大学 化学与材料工程学院/食品胶体与生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 对大豆油脂中最丰含量的不饱和脂肪酸——油酸或亚油酸进行化学结构改造可以合成多种油化学品, 这是目前绿色脂质可持续加工利用的发展方向。主要综述了以天然不饱和脂肪酸为原料, 利用双键化学改造技术, 合成环氧脂肪酸(酯)、共轭亚油酸、二聚酸、双子表面活性剂、油酸交内酯、支链脂肪酸和多羟基十八酸等油化学品的主要化学修饰反应, 并关注应用上述 7 类油化学品的新动向。

关键词: 不饱和脂肪酸; 油酸; 亚油酸; 油化学品; 化学改造; 应用

中图分类号: TQ225.13; TQ645.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-9841(2013)03-0410-05

Technical Progress of Chemical Modification of Double Bond in Respect of Natural Unsaturated Fatty Acids

ZHAO Xiao, CHEN Ji, ZHONG Bo-fan, FANG Yun, HU Xue-yi

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University/MOE Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Wuxi 214122, China)

Abstract: It is the direction of sustainable utilization of natural lipids to synthesize various oleochemicals from abundant unsaturated fatty acids in soybean such as oleic acid and linoleic acid through chemical structure modification. The main chemical modification reactions focused on double bond in the new trends are summarized in this paper, by which epoxidized fatty acids/esters, conjugated linoleic acids, dimer acids/esters, gemini surfactants, oleic estolides, branched chain fatty acids and polyhydroxy octadecanoic acids etc. can be synthesized. And special attention is paid to applications of the above seven kinds of oleochemicals in many areas.

Key words: Unsaturated fatty acid; Oleic acid; Linoleic acid; Oleochemicals; Chemical modification; Application

近年来,随着石油价格一路攀升和绿色化学观念逐渐深入人心,天然油脂资源的应用价值愈发凸显^[1]。以大豆油脂中的不饱和脂肪酸油酸及亚油酸为原料,经化学结构改造^[2-3],可以衍生得到多种油化学品,这已成为当前油脂化学研究和天然脂质可持续利用的热点。当然,合理利用其中宝贵的天然双键应该是最绿色和最具有性价比的化学改造方式,可以合成系列油化学品以代替相应石油基产品,缓解对石油资源的过度依赖。脂肪酸双键的化学修饰反应主要有环氧化、氧化裂解、聚合、加氢硬化、硫酸化、异构化、还原氨甲基化等。现将文献报道与本实验室的相关研究工作进展相结合,主要介绍目前关注度较高且比较有代表性的双键化学改造技术进展,重点关注环氧脂肪酸(酯)、共轭亚油酸、二聚酸、双子表面活性剂、油酸交内酯、支链脂肪酸和多羟基十八酸 7 类油化衍生物及其产品应用的新动向。

1 环氧脂肪酸(酯)

如图 1 所示,环氧脂肪酸及其酯主要用于合成聚醚多元醇、PVC 增塑剂、稳定剂、消泡剂、环氧树脂

脂单体和聚氨酯等,还可用于水处理^[4],或用作润滑剂^[5]。其典型代表是环氧大豆油,可以直接用作 PVC 塑料的绿色增塑剂和热稳定剂,代替行将被淘汰的苯二甲酸型增塑剂。合成环氧脂肪酸酯的主要途径是通过脂肪酸酯特别是大豆油中不饱和脂肪酸的双键实施环氧化,主要有三类催化方法:(1)过氧酸催化的环氧化反应称作 Prilezhaev 反应,这是目前工业上最常用的方法,转化率高,工艺清洁,实施安全,操作简便,但存在副产物多、废酸处理困难和腐蚀等问题。(2)过氧磷钨酸催化的环氧化反应得率较高,氧化剂和载氧剂用量少,但催化剂分离和回收困难,目前已有尝试通过离子交换方法将其负载于双亲性树脂上^[6]。(3)其它催化剂有甲基三氧化铈^[7],溶胶-凝胶铝^[8],大孔及介孔钛硅分子筛^[9-10],钼、钴配合物等过渡金属配合物^[11-13],固定化脂肪酶^[4]及植物过氧化酶等酶催化剂等^[5]。还有一些非催化体系的报道,例如 Mukaiyama 自由基反应^[14];Kockritz 等^[15]以醛类作为助氧化剂,使用分子氧为氧源合成了环氧油酸甲酯。

收稿日期:2013-01-13

基金项目:国家自然科学基金(21276113);江苏省 2011 年度普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ11_0467);江南大学博士研究生科学基金(JUDCF10006)。

第一作者简介:赵晓(1991-),女,在读硕士,主要从事胶体与界面化学研究。E-mail:vimmzyzhao@126.com。

通讯作者:方云(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事胶体与界面化学研究。E-mail:yunfang@126.com。

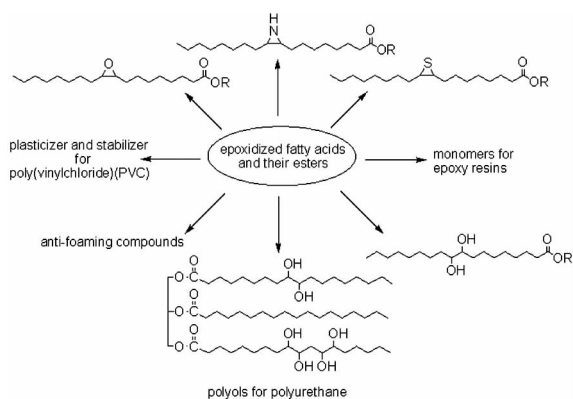


图 1 环氧脂肪酸及其酯的应用

Fig. 1 The application of epoxidized fatty acids and esters

2 共轭亚油酸

共轭亚油酸 (CLA) 属人体和动物体内微量存在的营养物质, 具有较好的生理活性, 主要用于改善生理机能。不同 CLA 异构体的生理作用不同, 如“*t*10, *c*12”CLA 侧重在减脂增肌、防止肥胖、降低胆固醇、抗动脉粥样硬化等方面, “*c*9, *t*11”CLA 具有促进生长、提高饲料效率及抗癌等功效, 而“*t*, *t*”CLA 则无益于健康, 因此在合成中应避免产生。共轭亚油酸早期通过酸催化蓖麻油脱水法合成, 但反应不彻底且非共轭组分含量高。金属催化异构法采用 Ag/硅胶^[16]、Au^[17]、Ru/C^[18]、Rh 或 Ru 等金属离子有机配合物或碳基化合物^[19] 为催化剂, 过渡金属催化剂价格昂贵且毒性较大, 反式结构比例较大。此外也有生物法及碘催化光 (热) 反应的尝试。图 2 所示的亚油酸碱催化异构化是目前合成共轭亚油酸的最主要方法, 常用的碱性催化剂有氢氧化钾、氢氧化钠、甲醇钠等。催化剂碱性的强弱对反应影响较大, 使用超强碱^[20] 可降低反应温度, 同时使目标异构体的转化率提高。但碱催化法的缺陷主要是大量消耗碱和有机溶剂, 分离纯化繁琐。本实验室^[21-22] 研究了不同 pH 时共轭亚油酸的表面化学性质, 并诱导组装出不同形态的有序组装体, 再通过热聚合反应获得相应聚合胶束, 这一结果为采用天然脂质合成稳定化微胶囊作出了有益尝试。

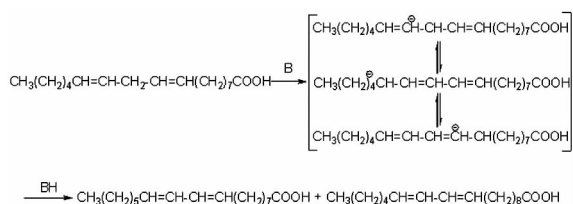


图 2 碱催化亚油酸异构化合成

共轭亚油酸的主要反应

Fig. 2 The main reactions of alkali-catalyzed isomerization to synthesize conjugated linoleic acids from linoleic acid

3 二聚酸

二聚酸具有良好的增塑性、附着力、相溶性、热稳定性、密封性和耐水性, 因此用途非常广泛, 主要用来生产聚酰胺树脂、腐蚀抑制剂、润滑剂、油基涂料及金属添加剂等^[23]。二聚酸是两个或两个以上不饱和脂肪酸分子间发生 Diels-Alder 反应, 生成二元羧酸低聚化合物, 有环状和线状结构之分, 商品二聚酸实际上由二聚体、少量三聚体和更少量多聚体混合组成。目前认为, 酸催化粗油酸合成二聚酸的反应 (图 3) 一般分为两步, 第一步为粗油酸发生脱氢、异构化等反应生成共轭亚油酸中间体, 第二步主要借助 Diels-Alder 反应生成二聚酸。粘土类物质如膨润土、高岭土和锂皂石等催化活性较好, 但反应可控性差致使反应产物复杂, 催化剂不易分离造成产品损失和严重的环境污染。也有采用分子筛催化剂, 但存在易中毒、分离和再生困难、传质阻力较大、酸中心相对较少且分布不均匀等缺点。Liu 等^[24] 针对二聚酸分步反应的特征, 合成了既具有 Lewis 酸性又具有 Brønsted 酸性的新型离子液体 $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{-mim}]\text{Cl-ZnCl}_2$ 用作合成二聚酸甲酯的催化剂, 收率达到了 96.8%, 远远高于粘土类催化剂合成的收率, 显示了二聚酸可控反应的良好前景。

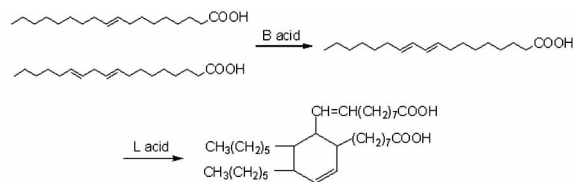


图 3 合成二聚酸的主要反应

Fig. 3 The main reactions to synthesize dimer acids

4 双子表面活性剂

将油酸中的双键通过双羟基化、直接衍生化或环氧化也可以合成如图 4 所示的多种离子类型的油酸系双子表面活性剂^[25-28]。在化妆品、药品中少量添加此种表面活性剂就可获得优于常规表面活性剂的表面化学性能, 而且其生物安全性和生物降解性都较为理想, 生产成本也低于其它来源的双子表面活性剂。

5 油酸交内酯

在质子酸催化下, 一分子油酸的羧基与另一分子油酸的双键缩合后形成的酯键称作“交内酯键 (estolide linkage)”, 相应的低聚缩合物称作“油酸交内酯 (oleic estolides)”。油酸交内酯中的残留双键还能与饱和脂肪酸反应进一步形成新的交内酯

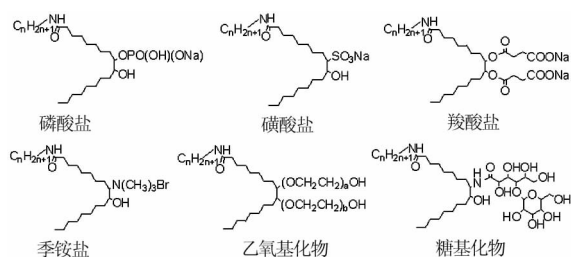


图4 油酸系双子表面活性剂的化学构造

Fig. 4 Various chemical structures of oleic acid-based gemini surfactants

键;其中的残留羧基还能再与饱和脂肪醇酯化,从而得到完全饱和的油酸交内酯系列产品,其主要反应见图5。早在1997年 Erhan 等^[29]就利用改性白土催化合成了油酸交内酯,在 N_2 气保护下反应24 h 其产率仅为35%。Cermak 等^[30]于2001年采用高氯酸为催化剂合成了油酸交内酯,产率提高到45%~65%。2008年龙来早等^[31]改用离子液体-高氯酸复合催化,进一步提高了收率。虽然油酸交内酯的合成方法在不断改进,但反应时间都很长。由于油酸交内酯的分子量比原料油酸增加一倍以上,具有较高的氧化稳定性、良好的低温性能、润滑性和生物降解性,并具有黏度指数高、抗磨性好和无毒等优良性能,因此是合成植物油基润滑油的主要原料^[31-34],而且完全饱和的油酸交内酯性能更为优秀。此外,研究表明该产物还有望用于化妆品、涂料等方面^[35]。

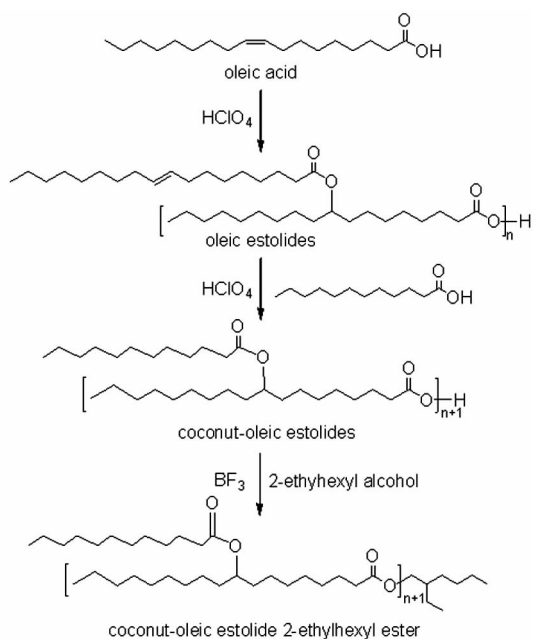


图5 合成油酸交内酯的主要反应

Fig. 5 The main reactions to synthesize oleic estolides

6 支链脂肪酸

支链脂肪酸相对于直链不饱和脂肪酸,具有更

好的稳定性,且同时具有凝固点低、润湿性好、抗氧化性强、润滑性能好等特点^[36],可应用于化妆品^[37]、纺织品、食品防腐剂、润滑剂等方面。目前制备支链脂肪酸的方法主要有支链脂肪醇氧化法^[38]、Koch 反应法、支链石蜡异构法、不饱和脂肪酸催化异构法^[39]。其中,不饱和脂肪酸催化异构法合成工艺一般为:直链不饱和脂肪酸由布朗斯特酸催化异构后,经减压蒸馏分离出单体酸,催化加氢并分离后得到异硬脂酸。直链不饱和脂肪酸支链化过程如图6所示^[40]。Foglia 等^[41]对活性白土催化不饱和脂肪酸异构进行了研究,并考察了不同添加剂对催化活性的影响。但是使用活性白土催化,支链脂肪酸的产率较低,且催化剂不可以回收利用。Ngo 等^[42]研究了H-镁碱沸石分子筛对不饱和脂肪酸异构反应的催化性能,其转化率为99%,产率为85%。

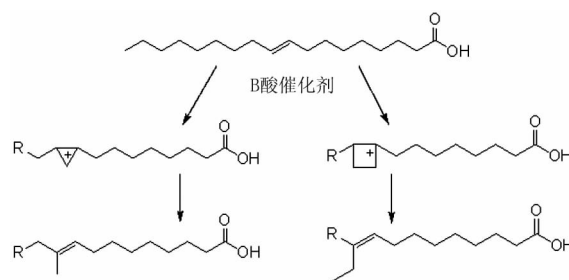


图6 不饱和脂肪酸异构化反应机理

Fig. 6 Isomerization mechanism of unsaturated fatty acids

7 多羟基脂肪酸

天然羟基脂肪酸主要是单羟基酸,如含有一个羟基的蓖麻油酸,即12-羟基油酸。多羟基脂肪酸天然较少存在,因此目前主要通过化学法或生物-化学法制备,主要有直接双羟基化反应或环氧化-水解开环反应两条途径(图7)。以亚油酸或亚麻酸为原料则可以获得相应的四羟基或六羟基硬脂酸。用 $KMnO_4$ 氧化双键可以实现直接双羟基化,但该反应往往也会导致C-C键断裂。因此直接双羟基化往往使用Os、Ru系催化剂^[43-44],一些新型Os系催化剂可以用分子氧作氧源实现对不饱和有机化合物的直接双羟基化反应,但该方法不适用于不饱和脂肪酸。不饱和脂肪酸多采用先环氧化后水解的方式制得相应的多羟基脂肪酸,应用较广的方法是过氧化氢法,副产物为水而无有害残留物。Swern 等^[45]以30%双氧水、甲酸作为活性氧的载体氧化65%~75%的粗油酸,经纯化后得到熔点为94~95℃的提纯品。Oakley 等^[46]以 H_2WO_4 作催化剂,用 H_2O_2 氧化油酸得到相应的双羟基化合物,并进一步进行C-C键裂解反应得到次级产物。Usui 等^[47]以30%的 H_2O_2 作氧源,以树脂负载磺酸为催化剂,双羟基化反应产率为80%,并避免使用金属催化剂和有机溶

剂。利用 SeO_2 催化不饱和脂肪酸的烯丙位羟基化反应^[48],再经肼/空气体系还原便可得到羟基硬脂酸,这一方法与本实验室采用的生物-化学法有异曲同工之妙,本实验室利用大豆脂氧酶使亚油酸转化成共轭亚油酸的氢过氧化物^[49],然后用还原剂使氢过氧化物还原得 13-羟基共轭亚油酸^[50]。

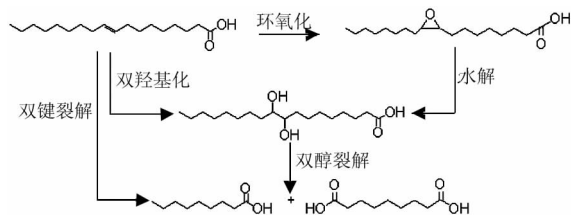


图 7 二羟基硬脂酸的合成反应

Fig. 7 Synthesis reactions of dihydroxystearic acid

本实验室正在从事从亚油酸、亚麻酸等合成多羟基硬脂酸的研究,初步结果表明过氧酸法氧化亚油酸、亚麻酸可得到四羟基硬脂酸、六羟基硬脂酸,且转化率高(结果未发表)。研究发现多羟基硬脂酸皂类表面活性剂具有良好的水溶性和抗硬水性能,可改善饱和脂肪酸皂低温溶解性差、抗硬水性差的不足;又可弥补不饱和脂肪酸皂易氧化变质的缺陷,在化妆品、洗涤剂等领域显示广泛的应用前景。

8 总结与展望

本文将文献报道与本实验室的相关研究工作进展相结合,主要介绍了目前研究关注度较高且比较有代表性的天然不饱和脂肪酸的双键化学改造技术和产品应用进展。对天然不饱和脂肪酸进行双键化学结构改造,合成得到的油化学品主要有环氧脂肪酸(酯)、共轭亚油酸、二聚酸、油酸系双子表面活性剂、油酸交内酯、支链脂肪酸和多羟基十八酸等,它们在聚合物加工、医药保健品、功能高分子、日用化工产品、油脂基润滑剂以及表面活性剂等各个领域均有独到的应用,并显示替代石油基产品的较大市场空间。

以最为常见的天然不饱和脂肪酸——油酸或亚油酸为原料,采用化学结构改造技术合成系列油化学品,是目前绿色脂质可持续加工利用的发展方向,同时可以缓解对石油资源的过度依赖。不饱和脂肪酸最绿色和最具性价比的化学改造途径是合理利用分子中宝贵的天然双键。因此,预期今后一段时期内关注度最高的双键化学修饰反应主要有环氧化、共轭化、可控 Diels-Alder 反应、羟基衍生化、支链化及交内酯化等。

参考文献

[1] Biermann U, Bomscheuer U, Meier M A R, et al. Oils and fats as

renewable raw materials in chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(17):3854-3871.

- [2] Behr A, Gomes J P. The refinement of renewable resources: new important derivatives of fatty acids and glycerol[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2010, 112(1):31-50.
- [3] Salimon J, Salih N, Yousif E. Industrial development and applications of plant oils and their biobased oleochemicals[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 5(2):135-45.
- [4] Klaas M R, Warwel S. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis[J]. *Industrial Crops and Products*, 1999, 9(2):125-132.
- [5] Piazza G J, Foglia T A, Nunez A. Epoxidation of fatty acids, fatty methyl esters, and alkenes by immobilized oat seed peroxigenase[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2003, 21(3):143-151.
- [6] Poli E, Clacens J M, Pouilloux Y. Synthesis of peroxophosphotungstate immobilized onto polymeric support as heterogeneous catalyst for the epoxidation of unsaturated fatty esters[J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1):429-435.
- [7] Yamazaki S. An efficient organic solvent-free methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide[J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(39):9253-9257.
- [8] Sepulveda J, Teixeira S, Schuchardt U. Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 318:213-217.
- [9] Guidotti M, Gavrilova E, Galarneau A, et al. Epoxidation of methyl oleate with hydrogen peroxide. The use of Ti-containing silica solids as efficient heterogeneous catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(7):1806-1811.
- [10] Guidotti M, Psaro R, Ravasio N, et al. Titanium-silica catalysts for the production of fully epoxidised fatty acid methyl esters[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 122(1-2):53-56.
- [11] Topuzova M G, Kotov S V, Kolev T M. Epoxidation of alkenes in the presence of molybdenum-squarate complexes as novel catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 281(1-2):157-166.
- [12] Farias M, Martinelli M, Rolim G K. Immobilized molybdenum acetylacetonate complex on montmorillonite K-10 as catalyst for epoxidation of vegetable oils[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 403(1-2):119-127.
- [13] Satyarthi J K, Srinivas D. Selective epoxidation of methyl soyate over alumina-supported group VI metal oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 401(1-2):189-198.
- [14] Wentzel B B, Alsters P L, Feiters M C, et al. Mechanistic studies on the Mukaiyama epoxidation[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(10):3453-3464.
- [15] Kockritz A, Blumenstein M, Martin A. Epoxidation of methyl oleate with molecular oxygen in the presence of aldehydes[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2008, 110(6):581-586.
- [16] Kreich M, Claus P. Direct conversion of linoleic acid over silver catalysts in the presence of H_2 : an unusual way towards conjugated linoleic acids[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(47):7800-7804.
- [17] Bauer P, Horlacher P, Claus P. Direct Isomerization of linoleic acid to conjugated linoleic acids (CLA) using gold catalysts[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2009, 32(12):2005-2010.
- [18] Bernas A, Murzin D Y. Influence of hydrogen preactivation on the linoleic acid isomerization properties of supported ruthenium catalyst[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2003, 78(1):

- 3-10.
- [19] Larock R C, Dong X, Chung S, et al. Preparation of conjugated soybean oil and other natural oils and fatty acids by homogeneous transition metal catalysis[J]. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 2001, 78(5): 447-453.
- [20] Chen C A, Lu W, Sih C J. Synthesis of 9Z, 11E-octadecadienoic and 10E, 12Z-octadecadienoic acids, the major components of conjugated linoleic acid[J]. *Lipids*, 1999, 34(8): 879-884.
- [21] Fan Y, Fang Y, Ma L, et al. Study of the pH-induced self-assembly of conjugated linoleic acid/conjugated linoleate in an aqueous solution[C]. Minneapolis; Conference Proceeding, 2011 AICHE Annual Meeting, 2011.
- [22] Fan Y, Ma L, Fang Y, et al. Self-assembly behaviors and polymerized aggregates of conjugated linoleic acid[C]. Philadelphia; 244th ACS Meeting, 2012.
- [23] Kraack H, Deutsch M, Ocko B M. The structure of organic langmuir films on liquid metal surfaces[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, 200: 363-370.
- [24] Liu S W, Zhou H X, Yu S T, et al. Dimerization of fatty acid methyl ester using Brønsted-Lewis acidic ionic liquid as catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174: 396-399.
- [25] Sakai K, Sakai H, Abe M. Recent advances in gemini surfactants; oleic acid-based gemini surfactants and polymerizable gemini surfactants[J]. *Journal of Oleo Science*, 2011, 60: 159-163.
- [26] Takamatsu Y, Iwatab N, Tsubone K, et al. Synthesis and aqueous solution properties of novel anionic heterogemini surfactants containing a phosphate headgroup[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 338: 229-235.
- [27] Sakai K, Sungawa Y, Takamatsu Y, et al. Sulfonic-hydroxyl-type heterogemini surfactants synthesized from unsaturated fatty acids[J]. *Journal of Oleo Science*, 2010, 59(10): 541-548.
- [28] Sakai K, Umamoto N, Sakai H, et al. Oleic acid-based gemini surfactants with carboxylic acid headgroups[J]. *Journal of Oleo Science*, 2011, 60(8): 411-417.
- [29] Erhan S M, Isabel T A. Estolide production with modified clay catalysts and process conditions[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1997, 74(3): 249-254.
- [30] Cermak S C, Isbell T A. Physical properties of saturated estolides and their 2-ethylhexyl esters[J]. *Industrial Crops and Products*, 2002, 16(2): 119-127.
- [31] 龙来早, 吾满江·艾力, 王永奎. 高氯酸-离子液体复合催化油酸聚合反应工艺[J]. *化工进展*, 2009, 28(5): 800-804. (Long L Z, Wumanjiang A L, Wang Y L. Synthesis of estolides via polymerization of oleic acid catalyzed by perchloric acid-ionic liquids[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(5): 800-804.)
- [32] Isbella T A, Lowery B A, DeKeyser S S, et al. Physical properties of triglyceride estolides from lesquerella and castor oils[J]. *Industrial Crops and Products*, 2006, 23(3): 256-263.
- [33] Isbella T A, Edgcomb M R, Lowery B A. Physical properties of estolides and their ester derivatives[J]. *Industrial Crops and Products*, 2001, 13(1): 11-20.
- [34] Cermak S C, Isbella T A. Synthesis and physical properties of cuphea-oleic estolides and esters[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2004, 81(3): 297-303.
- [35] Cermak S C, Isbella T A. Synthesis and physical properties of estolide-based functional fluids[J]. *Industrial Crops and Products*, 2003, 18(2): 183-196.
- [36] 张金延. 脂肪酸及其深加工手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. (Zhang J Y. Fatty acid and its processing manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.)
- [37] Roehl E L. 异硬脂酸及其衍生物[J]. 日用化学工业译丛, 1991(2): 22-27. (Roehl E L. Isostearic acid and its derivatives[J]. *Detergent & Cosmetics*, 1991(2): 22-27.)
- [38] 高学明, 张绍印, 陈岩, 等. 常压碱法制备支链酸[J]. 大连轻工业学院学报, 2000, 19(1): 30-32. (Gao X M, Zhang S Y, Chen Y, et al. Preparation of branched aliphatic acid by alkaline method under normal pressure[J]. *Journal of Dalian Institute of Light Industry*, 2000, 19(1): 30-32.)
- [39] 袁强. 抗艾滋病药物齐多夫定、司它夫定与功能分子异硬脂酸合成研究[D]. 济南: 山东大学, 2007. (Yuan Q. The synthesis of Zidovudine, Stavudine, and isostearic acid[D]. Jinan: Shandong University, 2007.)
- [40] 黄水成, 郑辉东, 杨炜炜, 等. 由直链不饱和脂肪酸异构制备支链脂肪酸的研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(11): 2454-2459. (Huang S C, Zheng H D, Yang W W, et al. Progress of branched-chain fatty acid preparation by isomerization of straight unsaturated fatty acids[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(11): 2454-2459.)
- [41] Foglia T A, Perlstein T, Nakano Y, et al. Process for the preparation of branched chain fatty acids and esters: US, 4371469[P], 1983.
- [42] Ngo H L, Dunn R O, Sharma B, et al. Synthesis and physical properties of isostearic acids and their esters[J]. *European Journal Lipid Science and Technology*, 2011, 113: 180-188.
- [43] Choudary B M, Chowdari N S, Jyothi K, et al. MCM-41 anchored cinchona alkaloid for catalytic asymmetric dihydroxylation of olefins; a clean protocol for chiral diols using molecular oxygen[J]. *Catalysis Letters*, 2002, 82(1-2): 99-102.
- [44] Dobler C, Mehlretter G M, Sundermeier U, et al. Dihydroxylation of olefins using air as the terminal oxidant[J]. *Journal Organometallic Chemistry*, 2001, 621(1-2): 70-76.
- [45] Swern D, Scanlan J T, Dickel G B. 9, 10-dihydroxystearic acid[J]. *Organic Syntheses*, 1959, 39: 15-19.
- [46] Oakley M A, Woodward S, Coupland K, et al. Practical dihydroxylation and C-C cleavage of unsaturated fatty acids[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 150(1-2): 105-11.
- [47] Usui Y, Sato K, Tanaka M. Catalytic dihydroxylation of olefins with hydrogen peroxide; an organic-solvent-and metal-free system[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(45): 5623-5625.
- [48] Li Z, Tran V H, Duke R K, et al. Synthesis and biological activity of hydroxylated derivatives of linoleic acid and conjugated linoleic acids[J]. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2009, 158(1): 39-45.
- [49] 蔡琨, 方云, 夏咏梅. 植物脂肪氧合酶的研究进展[J]. 现代化工, 2003, 23(S1): 23-27. (Cai K, Fang Y, Xia Y M. Advances of research on plant lipoxygenase[J]. *Modern Chemical Industry*, 2003, 23(S1): 23-27.)
- [50] 蔡琨. 大豆脂肪氧合酶好氧催化合成亚油酸氢过氧化物[D]. 无锡: 江南大学, 2004. (Cai K. Synthesis of linoleic acid hydroperoxide catalyzed by soybean lipoxygenase under aerobic condition[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2004.)