

5-O-十八酰基-1,2-O-异丙叉基呋喃木糖的合成及卷烟加香效果

刘云, 姬小明, 赵铭钦*, 刘乐, 卢叶

(河南农业大学 烟草学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 以DCC为脱水剂, 在4-二甲氨基吡啶(4-DMAP)催化下合成了化合物5-O-十八酰基-1,2-O-异丙叉基呋喃木糖. 该化合物结构经IR、¹H NMR、MS和元素分析得到确证, 并进行了热裂解和卷烟加香试验. 评吸结果表明, 合成的该化合物可以赋予卷烟烟气以十六酸的特征香气.

关键词: 5-O-十八酰基-1,2-O-异丙叉基呋喃木糖; 合成; 热裂解; 卷烟加香

中图分类号: S572.01 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2010)04-0399-05

Synthesis of 1,2- propylidene-5-mon-octadecic acid xylofuranose ester and its effect on cigarette flavoring

LIU Yun, JI Xiao-ming, ZHAO Ming-qin*, LIU Le, LU Ye

(College of Tobacco Science, Henan Agriculture University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The compound 5-O-octadecanoyl-1,2-O-isopropylidene- α -D-xylofuranose was synthesized using 4-DMAP as catalyst and DCC as dehydration reagent. Its structure was confirmed by IR, ¹H NMR, MS spectra and elemental analysis. The pyrolysis of the precursor and the application of the compound in blended cigarette flavoring were studied as well. The results showed that the synthesized compound gave off typical flavors of hexadecanoic acid to the smoke of cigarette.

Key words: 5-O-octadecanoyl-1,2-O-isopropylidene- α -D-xylofuranose; synthesis; pyrolysis; cigarette flavoring

糖酯类是烟叶表面类脂物的主要成分之一, 也是重要的烟叶香气前体物^[1-2].

糖酯类在烟草燃吸过程中可以热解, 释放出酸类、醛类、酮类、呋喃类及芳烃类等香味成分. 尤其是众多的酸类化合物, 对烟叶的香气质量贡献很大. 低级脂肪酸如乙酸、异戊酸、 β -甲基戊酸等可以赋予烟气芳香特征, 而高级脂肪酸可以调节烟草pH值, 改进卷烟吸味, 但这些香味物质的挥发性较强, 在卷烟的加工、贮存过程中容易挥发, 造成香味损失和相互污染等, 从而影响卷烟的感官品质^[3-5]. 释放型烟用香料在常温常压下没有或具有很小的味道, 但当卷烟燃吸时会发生热裂解, 均匀释放出香味, 较传统的香精香料具有较高的释香效

率和较低挥发性等优点^[6]. 评吸及热裂解结果^[7-11]表明, 糖酯类化合物作为释放型香料比单独加入相应的酸类更能减少刺激性及杂气, 提高香气质, 改善口感. 笔者采用高效的酰化催化剂4-DMAP进行酯化反应, 设计合成了化合物5-O-十八酰基-1,2-O-异丙叉基呋喃木糖(化合物3), 将其稀释, 进行热裂解和卷烟加香试验, 探讨加香效果, 现将结果报道如下.

1 材料和方法

1.1 材料

红旗渠加料未加香配方烟丝(河南中烟工业公司新郑卷烟厂).

收稿日期: 2010-03-27

基金项目: 国家烟草专卖局重大科技攻关项目(110200401014)

作者简介: 刘云(1983—), 女, 河南舞阳人, 硕士研究生, 主要从事烟草化学与香精香料研究, liuyun103103@tom.com; *通讯作者

1.2 主要试剂及仪器

1,2-O-异丙叉基- α -D-呋喃木糖(化合物 2)按照文献[12]制备;硬脂酸、石油醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、对二甲氨基吡啶、N,N-二环己基碳二亚胺(DCC)、碳酸氢钠、氯化钠和无水硫酸钠均为国产分析纯。

DPX-400 型核磁共振波谱仪(400 MHz, 瑞典 BRUKER 公司); Pirkin-Elmer341 型红外分光光度计(KBr 压片); 2400 型元素分析仪, ZAB-HS 质谱仪; Agilent6890N/5975 气质联用仪(美国 Agilent 公司), CDSProbe5000 热裂解仪(美国 CDS 公司)。

1.3 化合物 3 的合成与鉴定

1.3.1 合成

将硬脂酸(0.823 g, 2.89 mmol)和DCC (0.651 g, 3.16 mmol)置于 6 mL二氯甲烷溶液中, 搅拌 30 min, 加入 1,2-O-丙叉基- α -D-木糖 0.5 g(2.6 mmol)和 DMAP 0.016 g(0.132 mmol)搅拌, DMAP、DCC、硬脂酸、1,2-O-异丙叉基- α -D-呋喃木糖的物质的质量比为 0.05:1.2:1.1:1, 室温电磁搅拌反应 2.0 h, TLC 检测 1,2-O-异丙叉基- α -D-呋喃木糖反应完毕。反应结束后加入过量冰醋酸反应 1 h, 蒸干溶剂, 加入冰水终止反应, 水层用乙酸乙酯萃取 2 次, 合并酯层分别用饱和NaHCO₃水溶液萃取 3 次, 饱和NaCl水溶液萃取 2 次, 洗至无气泡产生, 冰水反萃 2 次, 无水Na₂SO₄干燥。粗产物过滤浓缩, 硅胶柱层析(石油醚与乙酸乙酯的体积比为 4:1)分离。干燥得白色粉末(1.10 g, 91.6%)。m.p. 49~50 °C (文献[13]为 50~51 °C)。

1.3.2 产物的鉴定

(1) 称取 0.1 g 合成样品, 放入固体进样器(Pelletiser)中, 再置于已调节好预定温度的裂解炉中, 分别在 300、600、900 °C 下进行瞬间裂解, 裂解炉压力 1.03×10^6 Pa (高于气相色谱柱头压力), 裂解探头起始温度 50 °C, 5 °C/ms 分别升至 300、600、

900 °C (20 s); 接口温度 280 °C。

裂解产物由载气直接导入 GC/MS 中进行分离和鉴定。

(2) 采用 NIST、WILEY 标准质谱库检索定性。气相色谱条件: HP-FFAP 弹性石英毛细管柱 (30 m×250 mm×0.25 μ m)。进样口温度 250 °C。载气 He (纯度为 99.999%), 流速为 0.6 mL/min (气相色谱柱头压力为 7.24×10^4 Pa)。升温程序: 50 °C 保持 1 min, 以 5 °C/min 升至 300 °C, 保持 30 min。分流比为 10:1。

质谱条件: EI 离子源, 电子能 70 eV; 扫描范围 29~550 amu.; 传输线温度 280 °C; 四极杆温度 150 °C; 电子倍增器电压 1×10^6 V; 离子源温度 230 °C; 溶剂延迟时间 2 min。

1.4 卷烟加香及评吸

分别称取 0.001、0.002、0.005、0.010、0.015 g 合成的化合物 3, 用 95% 的乙醇溶解后喷洒于 50 g 烟丝上, 烟丝在恒温恒湿箱 (22±1 °C, 相对湿度 65%) 中平衡 48 h 后制成卷烟, 其他条件相同的情况下以没有加该木糖酯的卷烟作对照, 然后进行评吸。

2 结果与分析

2.1 化合物 3 结构确认

在化合物 3 的 IR 图谱中, 在 3 440/cm 处出现强的羟基吸收峰, 在 2 850、2 920、1 377/cm 处出现 C-H 的吸收峰, 1 070、1 162、1 249/cm 等处吸收峰为 C-O 的伸缩振动吸收峰。

在 ¹H NMR 谱图中, 糖环上 H 的化学位移值在 4.09~5.92 (表 1), 其余各组峰分别对应糖酯结构上的氢; 质谱图中 [M+Na]⁺ 质荷比为 479.1; 其化学式为 C₂₆H₄₈O₆, 相对分子质量为 456.35; 元素分析结果为 C68.36, H10.58, O21.06, 误差分别为 0.3‰(C)、0.9‰(H)、0.2‰(O), 在误差范围内, 可以确定糖酯的结构。

表 1 合成化合物 3 在 ¹H NMR 图谱中的化学位移

Table 1 Data of spectra and elemental analysis of ¹H NMR, IR, MS and anal of compound 3

| 化合物名称 | 化学位移(δ_H , 10 ⁻⁶) |
|----------------------|--|
| 1,2-异丙叉基-5-单十八酸呋喃木糖酯 | 0.88 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.25 (m, 28H, 14CH ₂), 1.32 (s, 3H, CH ₃), 1.52 (s, 3H, CH ₃), 1.62 (t, 2H, β -CH ₂), 2.35 (t, 2H, α -CH ₂), 3.15 (s, 1H, OH), 4.09 (d, 1H, H-3), 4.14 (dd, 1H, H-5a), 4.24 (d, 1H, H-4), 4.53 (s, 1H, H-5b), 4.56 (dd, 1H, H-2), 5.92 (d, 1H, H-1) |

2.2 合成产物的热裂解结果

在相同的 GC/MST 条件下,分别在 300、600、900 °C 下对化合物 3 进行裂解试验。用 NIST02 和

WILEY7 标准质谱库检索化合物 3 在 300、600、900 °C 下的热裂解产物,其结果列于表 2,并进行定性和半定量分析。

表 2 化合物 3 分别在 300、600、900 °C 下的热裂解产物
Table 2 Pyrolysis products of compound 3 at 300 °C, 600 °C and 900 °C

| 保留时间/min | 裂解成分 | 登录号 | 相似度/% | 相对含量/% | | |
|----------|--------------------------|--------------|-------|--------|--------|--------|
| | | | | 300 °C | 600 °C | 900 °C |
| 4.596 | 甲苯 | 000108-88-3 | 94 | | | 0.779 |
| 4.899 | 顺式-1-丁酰(基)-2-甲基环丙烷 | 038851-69-3 | 93 | | 0.133 | |
| 4.905 | (Z)-2-辛烯 | 007642-04-8 | 87 | | 0.441 | 1.273 |
| 5.713 | 呋喃醛 | 000098-01-1 | 95 | | 0.056 | 0.087 |
| 6.390 | 2-氧(代)-丙酸乙酯 | 000617-35-6 | 90 | | | 0.021 |
| 6.419 | 乙苯 | 000100-41-4 | 94 | | | 0.505 |
| 6.538 | 1,3-丁二烯 | 000106-99-0 | 92 | | | 0.258 |
| 6.883 | 2-环戊烯-1,4-二酮 | 000930-60-9 | 90 | | | 0.012 |
| 7.073 | 1-壬烯 | 000124-11-8 | 94 | | 0.592 | 1.750 |
| 7.156 | 二环-[4.2.0]辛-1,3,5-三烯 | 000694-87-1 | 95 | | | 1.650 |
| 7.542 | 丁内酯 | 000096-48-0 | 98 | | 0.025 | 0.056 |
| 7.720 | 2-呋喃甲醇 | 000098-00-0 | 89 | | | 0.016 |
| 8.350 | 4-甲基-2-丙基呋喃 | 006148-37-4 | 83 | | 0.486 | |
| 9.027 | 顺式-3-己烯酸 | 1000132-06-8 | 89 | | 0.827 | 0.126 |
| 9.116 | 2-吡喃酮 | 000504-31-4 | 91 | | | 0.215 |
| 9.128 | 二氢-3-甲叉-2,5-呋喃二酮 | 002170-03-8 | 90 | | | 0.482 |
| 9.550 | Z-1,9-十六烷二烯 | 1000245-71-3 | 93 | | | 0.089 |
| 9.787 | 1-癸烯 | 000872-05-9 | 95 | | 1.821 | 3.698 |
| 10.025 | 壬醛 | 000124-19-6 | 94 | 3.480 | 1.135 | |
| 10.054 | 1,2-二甲基环丙烯 | 014309-32-1 | 94 | | | 0.940 |
| 10.060 | 13,16-十八碳二烯酸甲酯 | 056846-99-2 | 95 | 0.739 | | |
| 11.236 | 4-庚酮 | 000123-19-3 | 94 | | | 2.198 |
| 11.290 | 2-呋喃羧酸 | 000088-14-2 | 98 | | 2.411 | 2.146 |
| 12.044 | 苯乙酮 | 000098-86-2 | 93 | | | 0.615 |
| 12.733 | 1-庚基-2-甲基-环丙烷 | 074663-91-5 | 97 | | | 1.329 |
| 13.470 | 苯乙醇 | 000060-12-8 | 95 | 4.813 | 1.326 | 1.568 |
| 14.770 | 苯甲酸 | 000065-85-0 | 94 | 5.790 | 2.239 | 1.386 |
| 15.133 | 苯甲酸乙酯 | 000093-89-0 | 90 | 4.277 | 3.261 | 1.668 |
| 15.436 | 顺式-7-十四(碳)烯-1-醇 | 040642-43-1 | 86 | | | 0.547 |
| 15.673 | 1-十二烯 | 000112-41-4 | 96 | | 1.842 | 2.479 |
| 17.538 | 8-壬烯酸 | 031642-67-8 | 89 | | | 0.261 |
| 18.506 | 1-十三(碳)烯 | 002437-56-1 | 96 | | 1.296 | 2.799 |
| 18.821 | 1-(2-甲氧(基)-1-甲基乙氧基)-2-丙醇 | 020324-32-7 | 82 | | | 0.312 |
| 20.211 | 9-癸烯酸 | 014436-32-9 | 93 | | | 0.015 |
| 20.395 | 十一碳烯酸 | 000112-38-9 | 97 | | 0.807 | |
| 21.126 | 3-羟基-3-甲基-丁酸甲酯 | 006149-45-7 | 97 | | 0.404 | 0.673 |
| 21.209 | (E)-5-十四(碳)烯 | 041446-66-6 | 94 | 3.084 | 0.465 | 2.887 |

续表

| 保留时间/min | 裂解成分 | 登录号 | 相似度/% | 相对含量/% | | |
|----------|---------------------------|--------------|-------|--------|--------|--------|
| | | | | 300 ℃ | 600 ℃ | 900 ℃ |
| 22.165 | 3-苯(基)-2-丙烯酸 | 000621-82-9 | 97 | 6.534 | 1.160 | 0.896 |
| 22.777 | 十一碳烯酸 | 000112-38-9 | 91 | | | 0.825 |
| 23.199 | (E)-3-苯(基)-2-丙烯酸苯乙酯 | 004192-77-2 | 95 | | 1.360 | 0.862 |
| 23.638 | 1,6-无水-β-D-吡喃(型)葡萄糖(左旋) | 000498-07-7 | 94 | | 0.892 | 0.463 |
| 23.662 | 阿洛糖 | 002595-97-3 | 93 | 1.612 | 0.452 | |
| 23.763 | 1-十五烯 | 013360-61-7 | 97 | | 0.973 | 1.693 |
| 24.494 | 3,4-O-丙酮景天庚醛聚糖 | 1000130-02-6 | 98 | | | 0.076 |
| 26.186 | 1-十六烯 | 000629-73-2 | 93 | | 0.749 | |
| 26.578 | 1,2-O-异丙叉-5-O-乙氧甲酰-D-呋喃木糖 | 029836-12-2 | 92 | | 0.480 | 0.600 |
| 26.584 | 4,5-二甲基-3-庚醇 | 019549-76-9 | 95 | | 1.046 | |
| 27.511 | Z-11-十四烯酸 | 1000130-83-3 | 92 | | | 0.056 |
| 28.247 | 3-苯(基)-2-丙烯酸丁酯 | 1000163-71-0 | 93 | 7.374 | | |
| 28.485 | (Z)-3-十七碳烯 | 1000141-67-3 | 97 | | | 1.230 |
| 29.916 | 十四烷酸 | 000544-63-8 | 98 | | 0.408 | 0.651 |
| 30.700 | 6-甲基-3-庚醇 | 018720-66-6 | 93 | | | 0.086 |
| 31.181 | 十六醛 | 000629-80-1 | 94 | 0.556 | 1.719 | |
| 32.043 | 1,2-苯二羧酸-2-甲基丙酯 | 000084-69-5 | 83 | 0.265 | 0.120 | |
| 32.874 | 2-十七烷酮 | 002922-51-2 | 94 | | 0.731 | 1.721 |
| 33.949 | 丁基-2-乙基己基-1,2-苯二羧酸酯 | 000085-69-8 | 90 | | | 0.025 |
| 34.127 | n-十六酸 | 000057-10-3 | 99 | 25.431 | 56.074 | 45.934 |
| 34.704 | 十六酸乙酯 | 000628-97-7 | 93 | 6.376 | 1.800 | 1.150 |
| 35.274 | Z-2-十八烯-1-醇 | 1000131-11-0 | 90 | | | 0.964 |
| 35.280 | 十七(烷)酸 | 000506-12-7 | 91 | | 0.330 | |
| 36.610 | 十八烯酸 | 000112-80-1 | 98 | 6.620 | 0.596 | 0.056 |
| 36.658 | 3-甲基-3-环己烯-1-醇 | 053783-91-8 | 95 | | 0.710 | 0.637 |
| 37.697 | 十二烷基异丙基醚 | 029379-42-8 | 91 | 2.141 | | |
| 38.125 | 硬脂酸 | 000629-54-9 | 95 | 10.702 | 2.842 | 0.068 |
| 38.416 | 硬脂酸乙酯 | 000111-61-5 | 96 | 6.012 | 1.134 | 2.641 |
| 39.491 | 4-乙烯苯甲酸 | 001075-49-6 | 98 | | 2.385 | 1.026 |
| 39.865 | E-11-十六碳烯酸乙酯 | 1000245-71-9 | 94 | | 1.503 | 2.592 |

由表 2 可以看出,化合物 3 分别在 300、600、900 ℃条件下裂解,依次鉴定出 17、39 和 54 种裂解成分,分别占总挥发性组分的 96.30%、97.03% 和 96.61%。该化合物在裂解过程中可以释放出各种酸类、酯类、醇类、烯类、糖类、醛类和酮类等对烟草香味有利的物质。在 300 ℃裂解反应中,由于裂解温和,化合物 3 的裂解程度不激烈(主要停留在酯键的裂解),组分数少。最高峰(保留时间 34.127 min)为 n-十六酸,相对含量为 25.431%;次高峰(保留时间 38.125 min)为硬脂酸,相对含量占 10.702%;在 600 ℃的裂解反应中,主要产物组分比 300 ℃明显增多,说明裂解程度比较激烈,含量最高的组分为 n-十六酸(保留时间为 34.127 min),相对含量占

56.074%,峰形较复杂,说明在该温度下化合物 3 裂解程度较完全;在 900 ℃的裂解反应中,峰形更为复杂,说明化合物 3 的裂解充分,最高峰(保留时间为 34.127 min)同样为 n-十六酸,经检索还有甲苯、乙苯等一些有毒的物质,该温度下化合物 3 不仅有裂解过程,而且可能还有重排、环化、芳构化、聚合等反应过程。总的来说,随着裂解温度的升高,裂解产物越多,成分越来越复杂,并检索到有苯类有毒物质,但在 3 个温度下裂解的组分中有很多共有的香味物质,如硬脂酸、n-十六酸、十六酸乙酯、苯乙醇、苯甲酸、硬脂酸乙酯等。n-十六酸在 3 个温度下都占有相当大的含量。由此可知,烟草中添加化合物 3 能赋予卷烟烟气十六酸的香气特征。

2.3 卷烟加香效果

由表3可知,随着香料加入浓度的改变,评吸结果随之发生变化,香料的最佳加入量为0.010 g,加入适量的化合物3可以增加卷烟的香气量,改善

卷烟的香气质,使烟香更加协调,烟气柔和细腻,刺激性、杂气减少,余味更加舒适.添加量过小,卷烟口感改善不明显.添加量过大,则香气过于显露,导致口感变差.

表 3 化合物 3 的卷烟加香效果
Table 3 Effect of cigarette flavoring of compound 3

| 香料加入量/g | 评吸结果 |
|---------|-----------------------------------|
| 0.000 | 香气略粗糙,香气质一般,余味有残留,有杂气,有刺激性,欠协调 |
| 0.001 | 香气略稍细腻,欠协调,余味有残留,杂气减轻,刺激性减少 |
| 0.002 | 烟气柔和细腻,协调性增加,余味改善,杂气减轻 |
| 0.005 | 烟气柔和细腻,香气质较好,香气量增加,协调性好,余味纯净,丰富性好 |
| 0.010 | 烟气柔和,加香感略重,但烟气有所改变,余味有残留,测流烟气有蜡味 |
| 0.015 | 香气量增加,刺激性增大,香气过于显露,不够协调,余味变差 |

由热裂解结果可以看出,虽然产物种类变化多样,但各个温度下主要的致香成分相对含量仍然很高,许多热裂解产物正是经常用于烟草调香的小分子醛、酮、酸、酯类化合物.化合物3的主要致香成分是硬脂酸、n-十六酸、十六酸乙酯、苯乙醇、苯甲酸、硬脂酸乙酯等.n-十六酸在3个温度下都占有相当大的含量,可能是该化合物分枝碳链酯键和C-C单键的断裂,十六酸乙酯呈微弱蜡香、果爵和奶油香气.

3 结 论

以 1,2-O-异丙叉基- α -D-呋喃木糖和硬脂酸为原料,以 4-DMAP为催化剂,DCC为缩水剂合成对应的木糖酯,经过IR、 ^1H NMR、MS和元素分析证实了该化合物的结构.对化合物3进行了热裂解分析,发现该化合物能够裂解得到多种致香成分.初步的卷烟加香试验证明其加香效果良好.

参考文献:

- [1] 曾盈,黄才斌,黄高山,等.茶籽油脂脂肪酸蔗糖酯的合成研究[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2006,32(3):309-312.
- [2] 阳会兵,周清明,杨虹琦,等.薄层色谱扫描法测定烟叶表面蔗糖酯含量[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2007,33(2):177-179.
- [3] 赵铭钦,姬小明,李元实,等.卷烟调香学[M].北京:科学出版社,2008:220-229.
- [4] Severson R F,Arrendale R F,Chortyk O T,et al. Isolation and characterization of the sucrose esters of the cuticular

- waxes of green tobacco leaf[J]. Agric Food Chem, 1985(5): 870.
- [5] Severson R F, Johnson A W, Jackson D M, et al. Quantitation of the major cuticular components from green leaf of diferent tobacco types[J]. Rec Adv Tob Sci, 1985, 11: 105.
- [6] 朱海军.几类烟用潜香化合物的合成及应用研究[D].昆明:云南大学应用化学系,2004.
- [7] Chuman T, Noguchi M. Acidic aroma constituents of tuskish tobacco[J]. Agric Biol Chem, 1977, 41: 1021-1030.
- [8] Matsushima S, Ishguro S, Sugawara S. Composition studies on some varieties of tobacco and their smoke [J]. Beitr Tabakfor Int, 1979, 10: 31-38.
- [9] Garegg P J, Stefan Oscarson, Helena Ritzen. Partially esterified sucrose derivatives: Synthesis of 6-acetyl -2, 3, 4-tri-O-[(S)-3-methylpentanoyl] sucrose, a naturally occurring flavour precursor of tobacco[J]. Carbohydrate Research, 1988(181): 89-96.
- [10] 杨华武,谭新良,黎艳玲.2,3,4,6-葡萄糖四异戊酸酯的合成及其在卷烟中的应用[J].烟草科技,2006(11):32-34.
- [11] 曾世通,李鹏,胡军.低级脂肪酸多元醇混合酯的合成及其在烟草中的加香评价[J].烟草科技,2009(3):33-39.
- [12] Rich J R, Bundle D R. S-linked ganglioside analogues for use in conjugate vaccines[J]. Org Lett, 2004(6): 897-900.
- [13] Owen P W, Fang Jianwen, Li Zuyi. Lipase-catalyzed synthesis of a sugar ester containing arachidonic acid[J]. Enzyme Microb Technol, 1997, 20: 52.

责任编辑:刘目前

英文编辑:罗文翠