

## 新型肉桂酰基呋喃木糖的合成及其加香应用研究

姬小明<sup>1</sup>, 刘云<sup>2</sup>, 赵铭钦<sup>1\*</sup>, 张钺<sup>1</sup>

(1.河南农业大学烟草学院, 河南 郑州 450002; 2.宝鸡市烟草公司, 陕西 宝鸡 721000)

**摘要:**以N,N-二环己基碳二亚胺(DCC)为缩合剂, 合成了目标化合物1,2-O-异丙叉基-3,5-O-二肉桂酰基- $\alpha$ -D-呋喃木糖, 其结构经红外光谱(IR)、核磁氢谱(<sup>1</sup>H NMR)、核磁碳谱(<sup>13</sup>C NMR)和质谱(MS)等方法得到了确证; 对其300、600、900 °C的热裂解成分进行GC/MS分析, 并对该目标化合物进行卷烟加香试验, 结果表明, 该化合物热裂解可得到51种有香味的醛、酮、酸、酯类化合物; 该化合物添加量为0.01%时, 可以改善卷烟香气质, 增加香气量, 降低刺激性, 改善余味。

**关键词:**木糖酯; 合成; 热裂解; 卷烟加香

中图分类号: TQ656+.5 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2012)01-0112-05

### Synthesis of new cinnamic acid xylofuranose and its application in cigarette flavoring

Ji Xiao-ming<sup>1</sup>, Liu Yun<sup>2</sup>, Zhao Ming-qin<sup>1\*</sup>, Zhang Yue<sup>1</sup>

(1.College of Tobacco Science, Henan University of Agriculture, Zhengzhou 450002, China; 2.Baoji Tobacco Company, Baoji, Shangxi 721000, China)

**Abstract:** The target compound 3,5-O-dicinnamic acid-1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-xylofuranose was synthesized using DCC as dehydration reagent, the structure of which was confirmed by IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and MS spectra. This precursor was pyrolysed at 300, 600 and 900 °C and applied in cigarette flavoring. The results showed that there were 51 kinds of aromatic aldehydes, ketones, acids, esters in the pyrolysis products of the target compound. At concentration of 0.01%, this compound could enhance the aroma quality and the volume of smoke, reduce irritancy and improve the aftertaste.

**Key words:** xylose ester; synthesis; pyrolysis; cigarette flavoring

糖酯类化合物是重要的烟叶香气前体物<sup>[1-3]</sup>, 在烟草燃吸过程中热解释放出酸类、醛类、酮类、呋喃类及芳烃类等香味成分<sup>[4]</sup>, 其中酸类化合物对烟叶的香气质量影响较大<sup>[4-5]</sup>。评吸及热裂解结果都表明, 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卷烟的刺激性及杂气, 提高香气质, 改善口感<sup>[6]</sup>。笔者在前期工作中, 已经合成了1,2-O-异丙叉基-5-O-十八酰基- $\alpha$ -D-呋喃木糖<sup>[7]</sup>, 该化合物加入卷烟中可以增加卷烟的香气量, 改善卷烟的香气质。本研究拟以DCC为缩合剂, 1,2-O-异丙叉

基- $\alpha$ -D-呋喃木糖(化合物1)和肉桂酸反应, 合成类似的木糖酯类化合物1,2-O-异丙叉基-3,5-O-二肉桂酰基- $\alpha$ -D-呋喃木糖(化合物2), 对化合物2进行热裂解和卷烟加香试验, 评价加香效果, 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, 由河南中烟工业公司新郑卷烟厂提供。肉桂酸、石油醚、乙酸乙酯、

收稿日期: 2011-09-03

基金项目: 河南省教育厅项目(2010B150010); 国家烟草专卖局重大科技攻关项目(110200401014)

作者简介: 姬小明(1972—), 女, 河南舞钢人, 博士, 副教授, 主要从事糖化学和香精香料研究, jxm0371@163.com; \*通信作者, zhaomingqin@126.com

二氯甲烷、二甲氨基吡啶(DMAP)、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分析纯。化合物1按照文献[8]制备。

主要仪器包括DPX-400型核磁共振波谱仪; Pirkin-Elmer 341型红外分光光度计; 2400型元素分析仪, ZAB-HS质谱仪; Agilent 6890N/5975气质联用仪, CDS Pyroprobe 5000热裂解仪。

## 1.2 方法

### 1.2.1 化合物2的合成及检测

1) 合成及结构检测。将0.94 g(6.3 mmol)肉桂酸和1.52 g DCC(7.4 mmol)置于6 mL二氯甲烷溶液中, 搅拌30 min后, 加入0.5 g化合物1(2.6 mmol)和DMAP 0.016 g(0.132 mmol)搅拌, DMAP、DCC、酸、化合物1的物质的量比为0.05 : 2.8 : 2.4 : 1, 反应2.0 h, TLC检测反应完毕。加入过量冰醋酸反应1 h, 蒸干溶剂, 加入冰水终止反应, 加入乙酸乙酯萃取, 水层用乙酸乙酯萃取2次, 合并酯层, 酯层用饱和NaHCO<sub>3</sub>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Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥。粗产物过滤浓缩, 硅胶柱层析(石油醚与乙酸乙酯按体积比为4 : 1)分离。产品为黄色黏稠状液体(1.03 g, 收率86.9%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.44 (dd, 1H, H-5a), 4.50 (dd, 1H, H-5b), 4.65 (d, 1H, H-4), 4.67 (d, 1H, H-2), 5.45 (d, 1H, H-3), 6.04 (d, 1H, H-1), 6.43 (dd, 2H, CH=CH), 7.36-7.52 (m, 10H, Ar-H), 7.71 (dd, 2H, Ar-CH=CH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ26.2 (CH<sub>3</sub>), δ26.7 (CH<sub>3</sub>), δ61.6 (C-5), δ76.3 (C-3), δ76.5 (C-4), δ77.0 (C-4), δ83.4 (C-2), δ105.0 (C-1), δ112.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), δ116.6 (CH=CH), δ117.3 (CH=CH), δ128.1-δ134.2 (Ar-C), δ145.5 (CH=CH), δ146.4 (CH=CH), δ165.6 (C=O), δ166.5 (C=O)。IR (KBr) ν: 3 429, 3 029, 2 990, 2 934, 2 899, 2 854, 1 720, 1 641, 1 282, 1 255, 1 161, 1 074, 1 047 cm<sup>-1</sup>。MS [M+Na]<sup>+</sup>理论值473.2, 实测值472.9。

2) 热裂解产物的GC/MS检测。称取0.1 g化合物2, 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, 裂解产物由载气直接导入GC/MS中进行分离和鉴定。裂解炉压力1.03×10<sup>6</sup> Pa(高于气相色谱柱头压力); 裂解探头温度50 °C, 升温速率

5 °C/ms, 在300、600和900 °C分别保持20 s; 接口温度280 °C。

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 μm)。进样口温度: 250 °C。载气: He(纯度为99.999%), 流速为0.6 mL/min(气相色谱柱头压为7.24×10<sup>4</sup> 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1 106 V; 离子源温度230 °C; 溶剂延迟时间2 min。

### 1.2.2 卷烟加香

分别称取0.002、0.004、0.010、0.02、0.030 g化合物2, 用95%的乙醇溶解后喷洒于100 g烟丝上, 烟丝在恒温((22±1)°C)恒湿(相对湿度65%)箱中平衡48 h后制成卷烟, 以未加化合物的卷烟为对照, 进行评吸。

## 2 结果与分析

### 2.1 化合物2的结构确证

在IR光谱中, 1 720 cm<sup>-1</sup>出现的强吸收峰归属为C=O的伸缩振动, 3 029 cm<sup>-1</sup>为=C-H的伸缩振动吸收峰, 2 990、2 934、2 899、2 854为C-H的伸缩振动吸收峰, 1 074、1 047 cm<sup>-1</sup>区域出现C-O伸缩振动的吸收峰。在<sup>1</sup>H NMR谱图中, δ 7.36~7.52 ppm出现了10个芳氢的化学位移; 在δ 6.43和δ 7.71分别出现了4个双键上的氢, 在<sup>13</sup>C NMR谱图中, δ 165.6、δ 166.5出现2个羰基碳(C=O)的化学位移。MS图中[M+Na]<sup>+</sup>m/z为472.9, 元素分析结果为C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>, C 69.30%, H 5.85%, O 24.88%, 都在误差允许范围内, 说明化合物为1,2-O-异丙叉基-3,5-O二肉桂酰基呋喃木糖。

### 2.2 合成产物的热裂解结果

相同的GC/MST条件下, 分别在300、600、900 °C下对化合物2进行裂解试验。用NIST02和WILEY7标准质谱库检索化合物2在300、600、900 °C下的热裂解产物, 并进行定性和半定量分析。结果见表1。

表1 化合物2在300、600、900℃下的热裂解产物

Table 1 Pyrolysis products of compound 2 at 300, 600 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
4.57	甲苯	000108-88-3	95			0.83
5.72	糠醛	000098-01-1	95		0.5	0.26
6.42	乙苯	000100-41-4	95			0.85
6.48	环己烷	000108-91-8	91	1.37		
6.78	苯乙炔	000536-74-3	95		0.62	4.22
7.2	苯乙烯	000100-42-5	97		1.27	28.3
7.97	异丙苯	000098-82-8	94			0.15
8.56	2-丙烯基-苯	000300-57-2	93			0.21
9.37	$\beta$ -甲基苯乙烯	000766-90-6	85			0.16
9.58	$\alpha$ -甲基苯乙烯	000098-83-9	94			0.17
10.09	3-甲基-苯乙烯	000100-80-1	86	0.41	31.24	18.71
11.45	茚	000095-13-6	95		0.28	1.1
12.58	5-乙基-2-呋喃甲醛	023074-10-4	98		0.34	
13.48	苯乙醇	000060-12-8	96	30.23	4.23	1.25
13.79	(E)-1-丁烯基-苯	001005-64-7	97			0.27
14.21	萘	000091-20-3	98			0.3
14.53	1-甲基-1H-茚	000767-59-9	95			0.31
14.74	3-甲基-1H-茚	000767-60-2	89			0.25
14.76	苯甲酸	000065-85-0	93		1.46	
14.81	1-甲烯基-1H-茚	002471-84-3	87			0.33
15.03	1,2-二氢萘	000447-53-0	90			0.78
15.13	苯甲酸乙酯	000093-89-0	90	0.21	0.59	
15.67	甘葡环烃	000275-51-4	97			2.25
16.49	1,2-二氢-4-甲基-萘	004373-13-1	94			0.21
17.11	4-苯(基)-3-丁烯-2-醇	017488-65-2	89			0.24
18.44	(E)-肉桂醛	014371-10-9	97	0.27	0.48	0.61
18.61	1,4-二氢-1,4-亚甲基萘	004453-90-1	87			0.42
19.23	1-甲基萘	000090-12-0	97			0.23
20.37	(E)-3-丁烯-2-酮	001896-62-4	96			0.27
21.03	联苯	000092-52-4	96			0.64
21.10	肉桂酸甲酯	000103-26-4	95	1.86	2.00	0.41
22.06	1,2:3,5-2-O-(1-亚异丙基)- $\alpha$ -D-呋喃木糖	020881-04-3	93	6.6	6.31	1.75
22.78	肉桂酸	000621-82-9	95		2.45	4.77
23.21	肉桂酸乙酯	000103-36-6	60	0.87	1.03	0.36
23.72	2-甲基-1,1'-联苯	000643-58-3	86			0.23
24.39	1-丙炔基-苯	000673-32-5	95			0.28
24.58	联苳	000103-29-7	92			0.22
25.44	肉桂酸-2-丙烯酯	001866-31-5	93		0.16	0.09
25.61	顺式肉桂酸	000102-94-3	90		0.22	
27.92	二苯乙炔	000501-65-5	95			0.13
28.33	肉桂酸丁酯	1000163-71-0	94	20.75	21.89	12.68
28.69	9,10-二氢-菲	000776-35-2	97			0.18

续 表

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
29.07	均二苯乙烯	000103-30-0	98		0.26	0.82
29.31	$\alpha$ -甲基肉桂酸	001754-62-4	85	28.38	1.21	
30.26	3-苯(基)-1H-茛	001961-97-3	95			0.22
30.68	菲	000085-01-8	97			0.4
30.78	1,2-二氢-1-苯-萘	016606-46-5	91			0.44
30.91	蒽	000120-12-7	95			0.12
31.41	1,2-二氢-4-苯-萘	007469-40-1	98			0.41
32.19	9-乙烯基-蒽	002444-68-0	96			0.65
32.39	2-苯基-1H-茛	004505-48-0	95			0.27
32.79	3-甲基-1-戊烯-4-炔-3-醇	003230-69-1	93			0.11
32.99	2-甲基-3-苯(基)-1H-茛	035099-60-6	92			0.13
33.11	1,1'-(1,3-丁二烯)双苯	004165-81-5	99			0.17
34.02	2-甲基-3-己酮	007379-12-6	86	0.83	0.81	0.48
34.15	2,7-二甲基菲	001576-69-8	97			0.14
34.55	2-苯基萘	035465-71-5	96			0.72
35.4	4-乙烯基苯甲酸	001075-49-6	96		1.17	0.97
35.59	(E,E)-1,4-联苯-1,3-丁二烯	000538-81-8	97		0.46	0.44
35.68	邻甲基苯乙酸	000644-36-0	86			0.35
36.08	2-呋喃甲酸乙酯	000614-99-3	85	0.92		
36.14	茈	000129-00-0	90			2.08
36.6	肉桂酸-2-甲基丙酯	000122-67-8	90	2.20	2.33	1.13
38.7	肉桂酸乙烯酯	017719-70-9	90		0.88	0.45
39.55	(E)-4-苯基-3-丁烯-2-酮	001896-62-4	91	1.14	15.05	3.69

由表 1 可知,在 300 °C 裂解时,由于裂解温度较低,化合物 2 的裂解不剧烈,组分较少,共裂解出 14 种成分,占挥发性组分的 96.04%,裂解成分大多为具有香味的酯类、酮类、醇类,最高峰为苯乙醇,相对含量为 30.23%;次高峰为 $\alpha$ -甲基肉桂酸,相对含量为 28.38%,肉桂酸丁酯占 20.75%,位列第 3,以后是 1,2:3,5-2-O-(1-亚异丙基)- $\alpha$ -D-呋喃木糖,相对含量为 6.60%。600 °C 裂解产物明显增多,为 25 种,占总挥发性组分的 97.24%,主要是酮类、醛类、醇类、炔类、酯类、酸类、烯类、糖类化合物等。与 300 °C 裂解产物相比,出现了稠环物质茛、萘和联苯类的衍生物,在此温度下,裂解程度比较完全,含量最高的组分为 3-甲基苯乙烯,相对含量为 31.24%;其次为肉桂酸丁酯,相对含量为 21.89%,其他含量较高的组分有(E)-4-苯基-3-丁烯-2-酮、1,2:3,5-二-O-(1-亚异丙基)- $\alpha$ -D-呋喃木糖、苯乙醇,分别占 15.05%、6.31%、4.23%。

900 °C 下裂解产物更多,峰形更为复杂,说明裂解更为充分,裂解出 58 种产物,占总挥发性组分的 98.61%。最高峰为苯乙烯,相对含量为 28.30%,次高峰为 3-甲基-苯乙烯,相对含量为 18.71%,肉桂酸丁酯相对含量为 12.68%,和 600 °C 的裂解产物相比,甲苯、乙苯等烷基苯含量较高,除了酮类、烯类、酯类、醛类、醇类、酚类、糖类等有益的挥发性组分外,稠环类如萘、茈、茛、联苯、菲、蒽、茈萸等有毒物质及其衍生物也明显增多。这充分说明温度对裂解产物有很大的影响,随着裂解温度的升高,裂解程度越来越大,在 300 °C 时主要是酯键及单键等的断开及脱掉羟基,而 600 和 900 °C 时则不只是裂解过程,还伴有重排、环化、芳构化、聚合等反应过程。

由热裂解结果可以看出,虽然产物种类多样,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。

### 2.3 卷烟加香结果分析

由表2可知,随着香料加入量的改变,评吸结果随之发生变化,香料的最佳加入量为0.01%。加入适量的化合物2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,随着添加量的增大,则香气过于显露导致口感变差。

表2 化合物2的卷烟加香效果

Table 2 Effect of cigarette flavoring of compound 2

化合物2加入量/%	评吸结果
0	香气略粗糙,香气质一般,余味有残留,杂气有,刺激性有,欠协调
0.002	香气略稍细腻,欠协调,余味有残留,杂气减轻,刺激性减少
0.004	烟气柔和细腻,协调性增加,余味改善,杂气减轻
0.010	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
0.020	烟气柔和,加香感略重,但烟气有所改变,余味有残留
0.030	香气量增加,刺激性增大,香气过于显露不够协调,余味变差

### 参考文献:

- [1] 王海燕,王鸿昱,刘百战等.烟草糖酯的分类、检测及其应用研究进展[J].现代食品科技,2010,26(8):866-870.
- [2] Ashraf K M. Separation and identification of sucrose esters from Turkish tobacco using liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Control Tobacco Research, 2005, 21: 380-389.
- [3] Leffingwell J C. Chemical constituents of tobacco leaf and differences among tobacco types[J]. Leffingwell Reports, 2001(1): 38-44.
- [4] 史宏志,刘国顺,杨惠娟,等.烟草香味化学[M].北京:中国农业出版社,2011.
- [5] 韩富根.烟草化学[M].北京:中国农业出版社,2010.
- [6] 刘云,姬小明,赵铭钦,等.1,2-异丙叉基-5-单十八酸呋喃木糖酯的合成及其卷烟加香[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2010,36(4):399-403.
- [7] 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.
- [8] Rich J R, Bundle D R. S-linked ganglioside analogues for use in conjugate vaccines[J]. Org Lett, 2004, 6(6): 897-900.

责任编辑:罗慧敏