

新型草莓酰基呋喃木糖合成及其卷烟加香效应

赵铭钦¹, 刘乐¹, 姬小明¹, 刘云², 张晓蕴¹, 沈文静¹

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

摘要 以木糖、苯甲酰氯和 2-甲基 2-戊烯酸(草莓酸)为原料,以二环己基碳二亚胺(DCC)为缩合剂,在 4-二甲氨基吡啶(4-DMAP)催化作用下,合成了化合物 1,2-O-异丙叉基-3-O-(2-甲基-2-戊烯酰基)-5-O-苯甲酰基呋喃木糖,其结构经 IR、¹H NMR、HRMS 图谱比对得到验证,并对其进行了热裂解和卷烟加香试验。结果表明,(1) 合成产物为目标产物,且操作简单,收率高;(2) 温度对合成产物的热裂解产物种类和含量有较大影响,随着裂解温度的升高,裂解程度越来越剧烈。但各温度段主要产物有呋喃、月桂烯、2-甲基 2-戊烯酸等香味物质;(3) 合成产物的用量为 0.004%~0.008%时,与烟香协调,可以改善卷烟香气,增加香气量,降低刺激性和杂气,改善余味。同时,不同产地的烟丝对该种香原料的最佳添加量要求稍有不同。

关键词 1,2-O-异丙叉基-3-O-(2-甲基-2-戊烯酰基)-5-O-苯甲酰基呋喃木糖;合成;热裂解;卷烟加香

中图分类号 S572.01

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.01.08

Synthesis of 1,2-O-propylidene-3-O-(2-methyl-2-pentenacyl)-5-O-benzoyl-D-xylofuranose and Its Flavoring in Cigarette

ZHAO Mingqin¹, LIU Le¹, JI Xiaoming¹, LIU Yun², ZHANG Xiaoyun¹, SHEN Wenjing¹

1. College of Tobacco Science, Henan University of Agriculture, Zhengzhou 450002, China
2. Tobacco Company of Baoji City, Baoji 721000, Shaanxi Province, China

Abstract The compound 1,2-O-propylidene-3-O-(2-methyl-2-pentenacyl)-5-O-benzoyl-D-xylofuranose was synthesized from xylose, benzoyl chloride and 2-methyl-2-pentenoic acid with 4-DMAP as catalyst and DCC as dehydration reagent. Its structure was confirmed by IR, ¹H NMR, HRMS spectra. The pyrolysis of the precursor and the application of the compound in blended cigarette flavoring were studied as well. The results show that: (1) The target compound can be synthesized in simpler operation and with higher yield. (2) Temperature has a great influence on the types and contents of pyrolysis of the compound; with the rise of pyrolytic temperature the cracking degree becomes more and more severe. The contents of furan, myrcene, 2-methyl-2-pentenoic acid and so on are higher in each temperature section. (3) When the dosage of the synthesized compound falls in the range of 0.004%~0.008%, the compound is in harmony with tobacco, and can improve aroma quality, enhance aroma quantity, reduce irritancy and improve aftertaste of cigarette smoke. Meanwhile a slight difference shows between tobacco from different areas in the requirement of the optimum additive amount of this compound.

Keywords 1,2-O-propylidene-3-O-(2-methyl-2-pentenacyl)-5-O-benzoyl-D-xylofuranose; synthesis; pyrolysis; cigarette flavoring

收稿日期: 2010-07-19; 修回日期: 2010-09-09

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2010B150010); 国家烟草专卖局重大科技攻关项目(110200401014)

作者简介: 赵铭钦, 教授, 研究方向为烟草质量评价、烟草化学与香精香料、烟草生物发酵工程, 电子信箱: mqzhao999@tom.com

0 引言

糖酯类是烟叶表面脂物质的主要成分之一,糖酯类在卷烟燃吸时释放对吃味有积极贡献的芳香物质^[1]。国内外对烟用糖酯类释放型烟用香料进行了一些研究^[2-8],主要是将挥发性酸与水溶性糖结合生成糖酯加入卷烟,评吸及裂解结果表明糖酯类化合物作为香料前体加入卷烟比直接将酸类加入卷烟更能减少刺激性及杂气、提高香气品质、改善口感。其中蔗糖酯、葡萄糖酯等的合成和应用已有报道。葡萄糖酯合成及应用方面,杨华武等^[3]的研究表明,合成的葡萄糖四异戊酸酯能赋予卷烟烟气异戊酸的特征香气;李鹏等^[6]用脂肪酶作为生物催化剂,合成了多种低级脂肪酸葡萄糖酯,其加香实验表明,该类葡萄糖酯可以显著提高卷烟香气量,明显减少杂气,烟气细腻柔和程度有一定改善;蔗糖酯合成方面,Garegg等^[7]报道了6-O-乙酰基-2,3,4-三-O-[(S)-3-甲基戊酰基]蔗糖的合成;Stefan等^[8]介绍了6-O-乙酰基-2,3,4-三-O-[(S)-2-甲基丁酰基]蔗糖及其3种同分异构体的合成。木糖作为一种水溶性糖,廉价易得,主要从各种废弃物如玉米芯、稻壳、甘蔗渣、秸秆中酶解得到,但以木糖为原料的糖酯类烟用潜香类香料的合成及应用方面的研究较少,前期以木糖和琥珀酸单苯乙酯为原料已经合成了1,2-O-异丙叉基-3,5-O-二(苯乙氧羰基琥珀酰基)呋喃木糖,初步的加香效果良好^[9]。目前糖酯的合成方法主要是以浓硫酸、对甲苯磺酸、脂肪酶等为催化剂进行合成,但是前两种合成方法工艺复杂,腐蚀性强,环境污染大,后一种成本太高,难以工业化生产,本研究则通过 Steglich 酯化反应,将挥发性酸与木糖相结合生成木糖酯香料前体,避免了香精香料高挥发性导致的香味损失和产品货架寿命缩短等问题^[10-11],并对其进行热裂解分析和卷烟加香试验,探讨其裂解机制和加香效果,旨在提高苯甲酸、2-甲基-2-戊烯酸等在卷烟中的加香效果。

1 材料和方法

1.1 材料

1,2-O-异丙叉基- α -D-呋喃木糖(化合物1)按照文献[12]~[14]制备,其他试剂均为国产分析纯。加香烟丝为河南南阳C3F、吉林延吉C3F和云南临沧C3F烟叶切丝。

1.2 仪器

DPX-400型核磁共振波谱仪(400MHz,瑞典Bruker公司);FTS-40型红外分光光度计(KBr压片,美国Bio-Rad公司);X-5型精密显微镜测定仪(温度计未校正);Q-Tof型质谱仪(美国Waters-Micromass公司);7890A/5975C型气质联用仪(美国Agilent公司);CDSPyrobe5000热裂解仪(美国CDS公司)。

1.3 化合物3合成鉴定和加香评吸

1.3.1 制备和鉴定

目标化合物的制备合成路径如图1所示。

取1.30g化合物1,按照文献[15]~[16]制备1,2-O-异丙叉基-3-苯甲酰基- α -D-呋喃木糖(化合物2),得白色粉末状

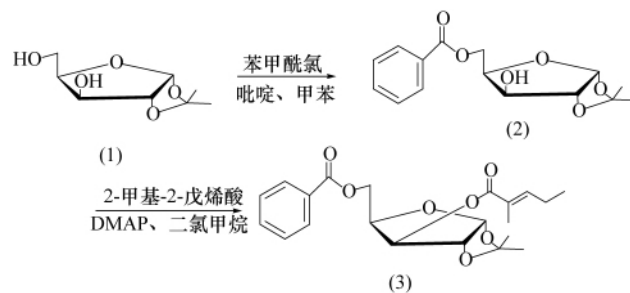


图1 目标化合物的合成路径

Fig. 1 Synthetic route of target compound

固体1.93g,产率为96.0%。

将0.49g(2.38mmol)DCC和0.24mL(2.04mmol)2-甲基-2-戊烯酸(草莓酸)置于圆底烧瓶中,加二氯甲烷10mL搅拌30min后,加入0.5g(1.70mmol)化合物2和0.01g(0.085mmol)4-DMAP,室温搅拌2h,TLC检测,反应结束后加入过量冰醋酸反应1h,浓缩,加入冰水终止反应,加乙酸乙酯分出有机层。水层用乙酸乙酯萃取3次,合并酯层,依次用饱和碳酸钠、饱和食盐水、冰水洗涤,无水 Na_2SO_4 干燥。粗产物过滤浓缩,硅胶柱层析($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=10:1$)分离。得白色固体0.62g,产率为93.5%。

1.3.2 产物的鉴定

采用核磁共振仪、红外分光光度计、元素分析仪、质谱仪对合成的产物进行鉴定。

1.3.3 Py-GC/MS 检测

1)称取0.1g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,分别在系列温度下进行瞬间裂解,裂解产物由载气直接导入GC/MS中分离和鉴定。

2)热裂解温度为300,600和900 $^{\circ}\text{C}$,裂解炉压力为1.03MPa(高于气相色谱柱头压力),裂解探头温度为50,300,600和900 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{ms}$,20s);接口温度280 $^{\circ}\text{C}$ 。

3)采用NIST和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(30m \times 250 $\mu\text{m}\times$ 0.25 μm),进样口温度为250 $^{\circ}\text{C}$,载气为He(纯度为99.999%),流速为0.6mL/min(气相色谱柱头压为1.80 \times 10 4 Pa)。升温程序:50 $^{\circ}\text{C}$ 保持1min,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至300 $^{\circ}\text{C}$,保持30min。分流比10:1。

质谱条件:EI离子源,电子能量70eV,扫描范围为29~550amu,传输线温度为280 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$,电子倍增器电压1106V,离子源温度为230 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟时间为2min。

1.3.4 卷烟加香

取在温度(22 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度(60 \pm 2)%条件下平衡好的单料烟丝10g若干份,按其质量的0.002%,0.004%,0.008%,0.016%和0.032%分别称取合成的1,2-O-异丙叉基-3-O-(2-甲基-2-戊烯酰基)-5-O-苯甲酰基呋喃木糖(化合物3),用95%的乙醇溶解后用喉头喷雾器均匀地喷洒于烟丝上,加香和未加香的烟丝样品均放在温度(22 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度

(60±2)%的恒温恒湿箱中平衡 48h, 用填烟器分别将加香和未加香的烟丝制成烟支, 继续放入恒温恒湿箱中平衡 48h, 由新郑卷烟厂评吸小组进行综合评价比较。

2 结果和分析

2.1 化合物 3 的结构

在化合物 3 的 IR 图谱(图 2)中, 在 1722cm⁻¹ 处出现强的酯羰基吸收峰, 1453cm⁻¹ 处苯环骨架振动吸收峰, 1646cm⁻¹ 处为 C=C 伸缩振动吸收峰, 1161, 1139, 1096cm⁻¹ 等处为 C—O 的伸缩振动吸收峰。

在 ¹H NMR 图谱(图 3)中, 糖环上 H 的化学位移在 4.72~5.97 之间; 苯环上 H 化学位移在 7.35~8.00 之间, 苯环上 H 的峰为多重峰; 其余各组峰分别对应于糖酯结构上的 H; 质谱图中 [M+Na]⁺m/z=413.1576, 其化学式为 C₂₁H₂₆O₇, 分子量为 390.1679, 由此可以确定糖酯结构。

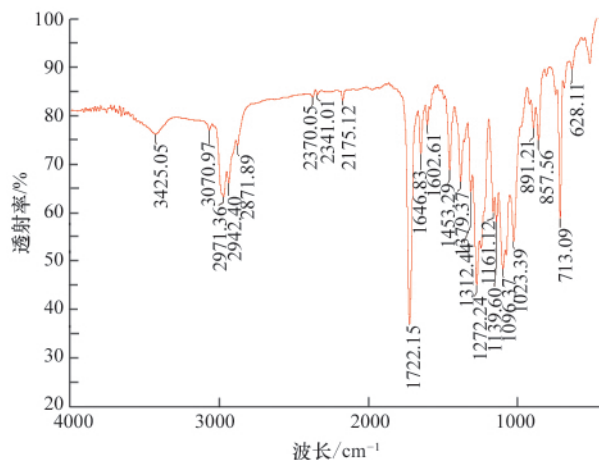


图 2 化合物 3 IR 图谱

Fig. 2 IR spectrum of compound 3

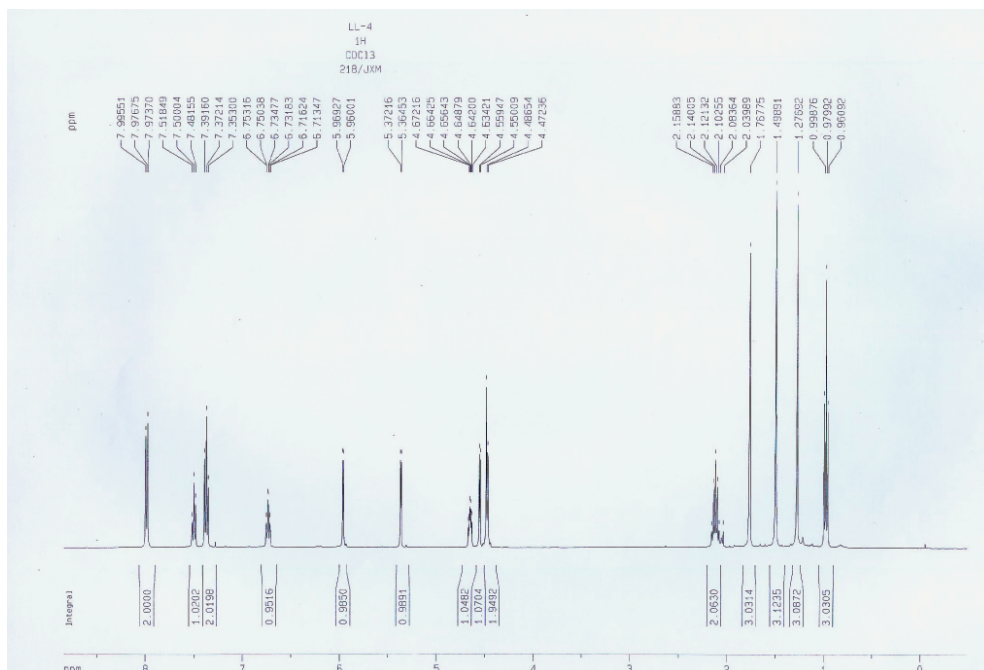


图 3 化合物 3 ¹H NMR 图谱

Fig. 3 ¹H NMR spectrum of compound 3

2.2 合成产物的热裂解结果分析

相同的 GC/MST 条件下, 分别在 300, 600, 900℃ 下对化合物 3 进行裂解试验。用 NIST 02 和 Wiley 7 标准质谱库检索化合物 3 在 300, 600, 900℃ 下的热裂解产物, 并进行定性和半定量分析。

化合物 3 的热裂解结果(表 1)表明, 裂解成分大多为种具有香味的酯类、酸类、酮类、醇类和稀类等, 以及一些糖结构片段。

在 300℃ 时, 由于裂解温度相对温和, 裂解程度不剧烈, 共裂解出 31 种成分, 占挥发性组分的 95.60%。其中有 10 种成分在 300, 600℃ 时均存在, 只是含量有变化, 说明这些物质

在 300℃ 形成以后比较稳定, 在 600℃ 时没有再裂解。有 13 成分是在 300℃ 时有而在 600℃ 时没有, 说明这些物质在 300℃ 形成以后比较不稳定, 温度升高到 600℃ 后裂解成其他成分。600℃ 时, 裂解主要组分增多, 裂解产物为 51 种, 占总挥发性组分的 93.73%。除 18 种物质是 300℃ 形成以后比较稳定, 有 33 种组分是在 600℃ 新生成的。同时在这 51 种组分中, 有 31 种组分比较不稳定, 在 900℃ 裂解成了其他产物。在 900℃ 时裂解产物有 48 种, 除在 300 和 600℃ 生成的 23 种物质外, 共生成了 25 种新物质。和前 2 个温度相比, 900℃ 条件下芳香族类物质种类增多。在 90 种裂解成分中, 有 10 种是在 3 个温度都有的, 含量较高的有月桂烯、苯乙烯、乙酸、3-甲基丁酸等,

表 1 化合物 3 在各个温度下的热裂解产物

Table 1 Pyrolysis results of compound 3 at each temperature

保留时间/min	裂解成分	CAS 编号	相似度/%	相对含量(归一化峰面积)/%		
				300℃	600℃	900℃
5.390	(Z)-(Z)-1,3-戊二烯(1,3-Pentadiene)	001574-41-0	96	—	2.58	—
5.551	环丙基甲醇(Cyclopropyl carbinol)	002516-33-8	84	—	—	9.79
5.670	1,3-丁二烯(1,3-Butadiene)	000106-99-0	86	—	—	6.95
5.907	2-甲基-1,3-丁二烯(1,3-Butadiene,2-methyl)	000078-79-5	95	—	—	4.48
6.110	丙醛(Propanal)	000123-38-6	89	—	0.84	—
6.389	1,3-环戊二烯(1,3-Cyclopentadiene)	000542-92-7	91	—	—	2.17
6.401	丙酮(Acetone)	000067-64-1	86	—	18.61	3.20
6.520	1,4-戊二烯(1,4-Pentadiene)	000591-93-5	89	—	—	2.74
6.722	呋喃(Furan)	000110-00-9	82	—	—	10.39
7.007	2-甲基呋喃(Furan,2-methyl)	000534-22-5	89	—	0.56	—
7.269	2-丙烯醛(2-Propenal)	000107-02-8	80	—	—	0.69
7.501	1,3-环己二烯(1,3-Cyclohexadiene)	000592-57-4	84	—	—	0.62
8.262	苯(Benzene)	000071-43-2	96	—	0.68	0.61
8.987	2,3-二甲基-1,3-丁二烯(1,3-Butadiene,2,3-dimethyl)	000513-81-5	82	—	6.24	—
9.225	醋酸环己酯(Acetic acid,cyclohexyl ester)	000622-45-7	82	—	—	0.57
9.814	3-己烯(3-Hexene)	000592-47-2	83	—	0.36	—
9.963	3-甲基戊烷(3-methyl pentane)	000760-21-4	83	—	—	0.19
10.111	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯(2,4,6-Octatriene,2,6-dimethyl)	007216-56-0	86	—	1.95	—
10.581	甲苯(Toluene)	000108-88-3	95	—	—	2.85
10.884	(E,Z)-(E,Z)-2,7-二甲基-3,5-辛三烯(3,5-Octadiene,2,7-dimethyl)	055682-64-9	84	—	1.03	—
12.549	乙苯(Ethylbenzene)	000100-41-4	91	—	1.59	2.55
12.953	1,3-二甲基苯(Benzene,1,3-dimethyl)	000108-38-3	97	—	0.33	0.12
13.212	月桂烯(beta-Myrcene)	000123-35-3	91	8.45	3.26	0.24
13.833	1-异丙基苯(Benzene,1-methylethy)	000098-82-8	94	—	—	0.32
14.416	柠檬烯(Limonene)	000138-86-3	93	—	0.31	—
14.472	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯(1,3,7-Octatriene,3,7-dimethyl)	000502-99-8	80	0.52	0.36	—
14.767	正丙苯(n-propylbenzene)	000103-65-1	90	—	0.33	0.15
15.144	(E)-(E)-3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯(1,3,6-Octatriene,3,7-dimethyl)	003779-61-1	96	0.69	0.37	—
15.266	3-甲基乙苯(Benzene,1-ethyl-3-methyl)	000620-14-4	95	—	—	0.23
15.650	(Z)-(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯(1,3,6-Octatriene,3,7-dimethyl)	003338-55-4	97	1.40	1.19	0.49
16.173	苯乙烯(Styrene)	000100-42-5	97	0.69	6.54	16.05
16.259	2-亚甲基-2-丁烯醛(2-Butenal,2-ethenyl)	020521-42-0	87	—	2.71	—
17.487	1-羟基-2-丙酮(2-Propanone,1-hydroxy)	000116-09-6	89	1.66	0.51	—
18.911	苯乙炔(Phenylethyne)	000536-74-3	93	—	0.18	4.60
18.944	3-甲基-1-乙炔基苯(Benzene,1-ethenyl-3-methyl)	000100-80-1	87	0.37	—	—
19.068	2,6-二甲基-2,4,6-辛三基(2,4,6-Octatriene,2,6-dimethyl)	000673-84-7	96	0.41	—	—
19.207	2-环戊烯-1-酮(2-Cyclopenten-1-one)	000930-30-3	87	—	0.32	0.13
19.476	2-甲基-2-环戊烯-1-酮(2-Cyclopenten-1-one,2-methyl)	001120-73-6	88	—	0.53	—
19.506	α -乙基苯乙烯(Benzene,1-methylenepropyl)	002039-93-2	94	—	—	0.17
19.637	1-苯基-1-丁炔(Benzene,1-butylnyl)	000622-76-4	80	—	—	0.24
19.637	对羟基苯丙酸(Benzenepropanoic acid,4-hydroxy)	000501-97-3	87	—	0.58	—
20.237	丙烯基苯(Benzene,1-propenyl)	000637-50-3	95	—	0.59	1.96
20.772	呋喃甲醛(Furfural)	000098-01-1	83	—	0.37	—
21.173	乙酸(Acetic acid)	000064-19-7	87	5.38	2.11	0.91
21.837	呋喃甲醛(Furfural)	000098-01-1	93	—	—	0.13
22.583	茚(Indene)	000095-13-6	97	1.48	1.12	2.79
22.915	2,5-己二酮(2,5-Hexanedione)	000110-13-4	80	0.73	0.56	—

表 1 化合物 3 在各个温度下的热裂解产物 (续)
 Table 1 Pyrolysis results of compound 3 at each temperature (continued)

保留时间/min	裂解成分	CAS 编号	相似度 /%	相对含量(归一化峰面积)/%		
				300℃	600℃	900℃
23.320	丙酸(Propanoic acid)	000079-09-4	88	0.73	0.57	—
23.373	1-脱氧-D-阿拉伯醇(1-Deoxy-d-arabitol)	1000126-24-4	88	1.07	—	—
23.430	对甲氧基乙苯(Benzene, 1-ethyl-4-methoxy)	001515-95-3	80	—	1.02	—
23.623	苯甲醛(Benzaldehyde)	000100-52-7	96	0.77	0.45	0.74
24.411	1,3-二亚乙基苯(Benzene, 1,3-diethenyl)	000108-57-6	86	—	—	0.16
25.166	2-环戊烯-1,4-二酮(2-Cyclopentene-1,4-dione)	000930-60-9	87	—	1.30	1.44
25.559	1-甲基茛(1H-Indene, 1-methyl)	000767-59-9	95	—	—	0.48
25.809	1,2-二氢萘(Naphthalene, 1,2-dihydro)	000447-53-0	94	—	—	1.39
26.465	3-甲基丁酸(Butanoic acid, 3-methyl)	000503-74-2	84	5.73	2.06	3.04
26.760	4-甲基-2-庚烯(4-Methyl-2-heptene)	003404-56-6	86	—	0.80	—
26.772	乙酰苯(Acetophenone)	000098-86-2	80	—	—	0.82
27.063	异山梨醇(Isosorbide)	000652-67-5	83	—	—	0.61
27.402	甲酸苄酯(Formic acid, phenylmethyl ester)	000104-57-4	86	—	0.15	—
27.777	环十五烷(Cyclopentadecane)	000295-48-7	88	—	0.31	—
28.520	2-苯基-1,3-戊二烯((1-Methylenebut-2-enyl)benzene)	070588-46-4	84	—	—	0.66
28.520	(Z)-(Z)-3-甲基-2-己烯(2-Hexene, 3-methyl)	010574-36-4	88	—	0.58	—
28.534	3-甲基-2-五氢呋喃酮(2(5H)-Furanone, 3-methyl)	022122-36-7	90	2.06	—	—
29.109	萘(Naphthalene)	000091-20-3	94	—	—	3.10
29.792	二氢-吡喃-2-酮(2H-Pyran-2-one)	000504-31-4	90	—	—	1.39
30.339	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl)	000624-15-7	93	—	0.56	1.94
30.372	庚酸(Heptanoic acid)	000111-14-8	83	1.16	—	—
31.662	苯甲醇(Benzyl Alcohol)	000100-51-6	96	1.89	0.80	0.42
31.882	顺-6-壬烯-1-醇((6Z)-Nonen-1-ol)	035854-86-5	83	4.20	0.78	—
32.088	(E)-(E)-2-甲基-2-戊稀酸(2-Pentenoic acid, 2-methyl)	016957-70-3	85	—	1.50	0.67
33.517	D-苯磺酰基葡萄糖(alpha-d-Glucofuranosyl benzenesulfonate)	1000125-84-4	83	6.17	3.81	—
33.951	2-甲基苯酚(Phenol, 2-methyl)	000095-48-7	93	1.42	—	—
34.106	苯酚(Phenol)	000108-95-2	38	0.68	—	—
34.222	1,4-二(四氢吡喃-2-O)-2-丁炔(2-Butyne, 1,4-bis[(tetrahydropyran-2-yl)oxy])	092372-45-7	85	—	16.05	0.22
34.231	2-丁氧基-四氢吡喃(2H-Pyran, 2-butoxytetrahydro)	001927-68-0	85	21.76	—	—
34.460	亚甲基环庚烷(Ethylidenecycloheptane)	010494-87-8	89	—	—	0.16
34.718	2-甲基联苯(1,1'-Biphenyl, 2-methyl)	000643-58-3	81	2.94	—	—
35.227	2,4,3,5-乙稀-1-β-D-艾杜糖(2,4;3,5-Dimethylene-1-β-D-Iditol)	1000128-41-8	83	—	0.62	—
35.354	2-丙烯醛-3-苯基(2-Propenal, 3-phenyl)	000104-55-2	96	2.11	—	—
35.604	4-甲基苯酚(Phenol, 4-methyl)	000106-44-5	94	5.98	—	0.67
35.705	2-乙烯基萘(Naphthalene, 2-ethenyl)	000827-54-3	80	4.32	—	—
35.732	2,4,3,5-乙稀-1-β-D-艾杜糖酸(2,4;3,5-Dimethylene-idonic acid)	1000128-40-0	88	—	0.30	—
36.137	2-苯基丙苯(Benzene, 1,1'-(1-methyl-1,2-ethanedyl)bis)	005814-85-7	88	—	0.56	—
36.636	2-甲基联苯(1,1'-Biphenyl, 2-methyl)	000643-58-3	83	—	0.65	—
36.787	苯丁烯酮(3-Buten-2-one, 4-phenyl)	000122-57-6	93	3.42	0.84	—
37.041	(E)-对称二苯代乙烯((E)-Stilbene)	000103-30-0	93	—	0.53	—
38.851	亚联苯(Biphenylene)	000259-79-0	84	2.04	—	—
39.760	4-甲氧基苯甲醇(Benzenemethanol, 4-methoxy)	000105-13-5	94	1.79	0.81	0.13
42.692	3,5,5-三甲基-4-(3-羟基-1-丁烯基)-2-环己烯-1-酮(2-Cyclohexen-1-one, 4-(3-hydroxy-1-butenyl)-3,5,5-trimethyl)	034318-21-3	88	3.56	2.02	0.27
合计				95.60	93.73	94.57

都是一些有香味的物质,对烟气的贡献较大。其中,月桂烯是烤烟挥发油中重要的致香成分之一,可以调节烟草的酸碱度,使吸味醇和,还可增加烟气浓度,间接影响烟气的香气。3-甲基丁酸是烟叶中重要的挥发性酸,高浓度的3-甲基丁酸具有难闻的气味,但经稀释后具有很好的乳酪、水果样甜味,可增加烟气水果样甜味,改进吸味。

从实验结果可以看出,温度对裂解产物有很大影响,随着裂解温度的升高,裂解程度越来越剧烈。在300℃时主要是酯键等单键的断裂及羟基脱水反应,而在600、900℃时则不

只是裂解,还可能伴有重排、环化、芳构化、聚合等反应过程。

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,如烯烃物质不仅种类众多,而且含量也较多,这些挥发性物质都能影响卷烟的风味和品质。

2.3 卷烟加香结果分析

河南、吉林和云南是中国的烤烟主产区,同时也分别是烤烟浓香型、中间香型和清香型的典型产区。本实验选用河南南阳 C3F、吉林延吉 C3F 和云南临沧 C3F 烟丝作为加香实验材料,进行评吸,结果见表 2。

表 2 化合物 3 不同含量时卷烟加香结果
 Table 2 Cigarette flavoring results of compound 3

试验卷烟	含量/%	评吸结果
南阳 C3F	0	香气质中偏上,香气量尚足,杂气较轻,有刺激性,余味尚舒适
	0.002	烟气稍细腻,欠谐调,余味有残留,杂气减轻,刺激性减少
	0.004	烟气柔和细腻,香气量、谐调性增加,余味有改善,杂气减轻
	0.008	烟气柔和细腻,香气量增加,余味干净,丰富性好,与烟香谐调
	0.016	烟气柔和,略有外加香,余味有残留,
	0.032	刺激性增大,外加香明显,与烟香不协调,余味变差
延吉 C3F	0	香气质中,香气量尚足,有杂气,有刺激性,余味尚舒适
	0.002	烟气稍细腻,香气量增加,刺激性略减轻,余味略有改善,与烟香谐调
	0.004	烟气细腻,香气量增加,刺激性减轻,余味有改善,与烟香谐调
	0.008	烟气柔和细腻,香气量明显增加,杂气、刺激性明显减轻,余味干净,有回甜,与烟香谐调
	0.016	烟气柔和细腻,香气量有增加,杂气、刺激性稍有,外加香稍明显
	0.032	刺激性和余味变差,外加香明显
临沧 C3F	0	香气质中偏上,香气量尚足,杂气较轻,刺激性有,余味尚舒适
	0.002	烟气柔和,香气量增加,杂气、刺激性略减轻,余味略有改善,余味舒适,与烟香谐调
	0.004	烟气柔和细腻,香气量明显增加,杂气、刺激性略减轻,余味明显改善,有回甜,与烟香谐调
	0.008	烟气柔和细腻,香气量明显增加,杂气、刺激性微增,余味微甜,与烟香谐调
	0.016	外加香较明显,掩盖烟香
	0.032	与烟香不谐调,增加异味

评吸结果表明,在单料烟丝中添加化合物 3 香料,能提高香气质,增加香气量,丰富香韵,使烟气柔和细腻,烟香更加谐调,刺激性、杂气减少,余味更加舒适,但随着添加量的增大,会对卷烟烟气产生不利的影响。

由以上结果可以得出,①与对照(含量为 0)相比,南阳 C3F 和延吉 C3F 添加 0.002%~0.008% 的化合物 3 后,随着添加量的增加,香气质改善,烟气柔和细腻,香气量增加,同时杂气、刺激性降低,余味改善,有回甜,并且与烟香谐调;用量达到 0.016% 时,外加香稍明显,用量继续增加,刺激性和余味变差,外加香明显,与烟香不协调。因此,化合物 3 在南阳 C3F 和延吉 C3F 的适宜用量为 0.008%;②与对照(含量为 0)相比,临沧 C3F 添加 0.002%~0.004% 的化合物 3,能与烟香谐调,提高香气质,增加香气量,不增加刺激性和干燥感,余味舒适,有回甜;但用量达到 0.008% 时,杂气、刺激性增加,超过 0.008% 后,与烟香不谐调,掩盖烟草本香,增加异味。因此化合物 3 在临沧 C3F 的适宜用量为 0.004%。

3 结论

以 1,2-O-异丙叉基- α -D-呋喃木糖、苯甲酰氯和 2-甲基-2-戊烯酸为原料,以 4-DMAP 为催化剂,DCC 为缩水剂合成对应的木糖酯,该香料用于卷烟加香,能赋予卷烟烟气味喃、月桂烯、2-甲基-2-戊烯酸等的香气特征,使卷烟烟气更加柔和细腻,协调性增加,余味变得纯净。

参考文献 (References)

- [1] 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, 2004.
Zhu Haijun. Synthesis of several categories compounds with potential flavor for cigarette and its application research [D]. Kunming: Yunnan University, 2004.
- [2] Chuman T, Noguchi M. Acidic aroma constituents of Turkish tobacco[J]. *Agricultural Biology and Chemistry*, 1977, 41: 1021-1030.
- [3] 杨华武, 谭新良, 黎艳玲, 等. 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.

- Yang Huawu, Tan Xinliang, Li Yanling, *et al.* *Tobacco Science & Technology*, 2006(11): 32-34.
- [4] 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.
Zeng Shitong, Li Peng, Hu Jun. *Tobacco Science & Technology*, 2009(3): 33-39.
- [5] 李祖义, 刘俊杰. 酶促反应合成糖脂化合物[J]. *有机化学*, 1999, 19(2): 121-126.
Li Zuyi, Liu Junjie. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 1999, 19(2): 121-126.
- [6] 李鹏, 曾世通, 朱忠, 等. 二元羧酸葡萄糖酯的酶促合成及其烟草加香作用评价[J]. *香精香料化妆品*, 2009(2): 26-32.
Li Peng, Zeng Shitong, Zhu Zhong, *et al.* *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2009(2): 26-32.
- [7] Garegg P J, Stefan O, Helena R. 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] Stefan O, Helena R. Synthesis of 6-acetyl-2, 3, 4-tri-O-[(S)-3-methylpentanoyl] sucrose[J]. *Carbohydrate Research*, 1996(284): 271-277.
- [9] 刘云, 姬小明, 赵铭钦, 等. 1, 2-O-异丙叉基-3, 5-O-二(本乙氧羰基琥珀酰基)呋喃木糖的合成及其在卷烟中的应用[J]. *烟草科技*, 2010(6): 44-50.
Liu Yun, Ji Xiaoming, Zhao Mingqin, *et al.* *Tobacco Science & Technology*, 2010(6): 44-50.
- [10] 黄致喜, 徐晓瑾. 烟用香料研究进展简介[J]. *香料香精化妆品*, 2003, 4(2): 25-29.
Huang Zhixi, Xu Xiaojin. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2003, 4(2): 25-29.
- [11] 赵铭钦. 卷烟调香学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
Zhao Mingqin. *Cigarette perfume mixing subject* [M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [12] 彭涛. 以木糖等为原料的药物中间体合成及相关反应研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2000.
Peng Tao. *Synthesis and correlated response research of medicaments organic intermediate from xylose* [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2000.
- [13] 陈怡欣. 3-脱氧-1, 2-O-异丙叉-D-呋喃木糖的合成[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
Chen Yixin. *Synthesis of 3-deoxy-1, 2-O-propylidene-D-xylofuranose* [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [14] Rich J R, Bundle D R. S-linked ganglioside analogues for use in conjugate vaccines [J]. *Organic Letters*, 2004, 6: 897-900.
- [15] 宋航. 制药工程专业试验[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Song Hang. *Specialtal experiment of pharmaceutical engineering* [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [16] 杨光瑞, 石起增, 刘巧茹. 1, 2, 3, 5-四对甲苯磺酸肌醇酯的合成[J]. *河南师范大学学报: 自然科学版*, 2005, 33(4): 87-89.
Yang Guangrui, Shi Qizeng, Liu Qiaoru. *Journal of Henan Normal University: Natural Science Edition*, 2005, 33(4): 87-89.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·



“2011年国际电气电子工程师学会 情报与安全信息学国际会议”征文

由国际电气电子工程师学会智能交通系统委员会(IEEE ITSS)主办,中国科学院自动化研究所承办的“2011年国际电气电子工程师学会情报与安全信息学国际会议(ISI'11)”将于2011年7月10—12日在北京市召开。会议旨在为情报与安全信息学领域的研究者提供该领域内原创科学的沟通机会,探讨情报与安全信息学的研究与应用。

征文范围:信息共享和数据/文本挖掘;情报相关知识发现,计算机或网络犯罪调查和数字取证,罪犯调查的准则和计算机犯罪过程标准,罪犯数据挖掘和网络分析,犯罪预报及影响,罪犯/情报信息共享及可视化,犯罪模式识别及建模工具,基于网络的情报监控和分析,时空数据分析/犯罪分析和安全信息学中的GIS、欺骗和意图检测,网络犯罪检测与分析,署名权分析与鉴定,数字图书馆技术在情报数据处理,保存,共享和分析中的应用,情报共享中的智能体和协同系统,情报与安全相关HCI及用户接口,信息共享政策与管治,隐私,安全与公民自由,情报-计算机化社区安全与监控系统;基础设施防护和应急:网络-物理-社会系统安全和突发事件管理,网络基础设施设计和防护,入侵检测,生物-恐怖主义攻击,预警和分析,生物-恐怖主义信息基础设施,交通及通信基础设施防护,边境/交通安全,法律执行决策支持系统,应急与管理,灾难预防,检测及管理,搜救通信和决策支持,公民应对恐怖主义和灾难性事件辅助,计算机取证及罪犯发现,反欺诈信息技术;反恐信息学(恐怖信息学):恐怖主义相关分析方法和软件工具,恐怖主义知识门户和数据库,恐怖事件年表数据库,恐怖主义产生根源分析,社会网络分析(激进、招募、传导),可视化和仿真,恐怖活动预测,反恐、恐怖主义社会影响测量,反恐效果测量,犯罪情报及网络犯罪调查、移民及安全;企业风险管理和信息系统安全:信息安全标准,信息系统安全政策,安全信息学中的行为问题,欺诈检测,网络犯罪及社会影响,公司运营关注及风险,会计和IT审计,公司治理和监管,董事会行动及影响,公司情感监控、市场影响分析及媒体情报,消费者生成媒体及社会媒体分析。

征文截止时间:2011年3月1日。会议网站:www.ieeeves.org。