



巨豆三烯酮前体物的合成及其热解作用

廖付¹,田雨农¹,李庆祥¹,李石头¹,许利平¹,白冰²,赵振杰¹,何文苗¹

1. 浙江中烟工业有限责任公司 技术中心,浙江 杭州 310000;
2. 郑州轻工业大学 烟草科学与工程学院,河南 郑州 450001

摘要:为解决巨豆三烯酮合成困难、稳定性差的问题,以 α -紫罗兰酮为原料,通过还原、酯化及烯丙位氧化3步反应,合成了4种3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸酯类巨豆三烯酮前体物,并对其合成条件进行优化;通过热重分析(TG-DTG)、在线热裂解-气相色谱-质谱联用(Py-GC-MS)技术和卷烟加香释放分析,对合成化合物的热解释放规律进行研究。结果表明:以 Cu^+ 为催化剂,在叔丁基过氧化氢的氧化作用下,以中等至较高产率得到了目标化合物;3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸酯的失重区间约为160~350℃;在300℃、600℃和900℃温度下,该类化合物均可裂解释放巨豆三烯酮和相应的醇类香味物质;当添加量为0.1%时,4种3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸酯释放的巨豆三烯酮的量较空白卷烟提高约6倍;3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸酯在受热时,会优先断裂烯丙醇酯键,脱水生成巨豆三烯酮,可增加卷烟烟气的甜润感,并有效掩盖杂气,从而提升卷烟的整体品质。

关键词:3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸酯;巨豆三烯酮;前体物;卷烟加香;热裂解

中图分类号:TS41 **文献标识码:**A

0 引言

巨豆三烯酮作为类胡萝卜素降解产物,具有甜润、烟草样香气,广泛存在于食品、精油等制品中^[1-5],尤其在调制后的烟叶中含量较高^[6-7]。巨豆三烯酮赋予了烟叶独特的烟草本香,可增加烟气甜润感,同时掩盖枯焦杂气,既是烟草自身的关键致香成分^[8],也被用作外源性香料添加到卷烟中增加香气。目前,巨豆三烯酮的合成方法主要有 α -紫罗兰酮法^[9]、氧化异佛尔酮法^[10]和2,6,6-三甲基-2-环己烯-4-酮基-甲酸乙酯法^[11],这几种方法均存

在合成步骤多、产率低的问题,难以实现规模化生产应用。此外,巨豆三烯酮分子中含有共轭烯烃结构,在室温及空气条件下稳定性较差,极易发生变质^[12-13]。因此,开发其前体物是解决问题的关键,如糖苷化前体物和碳酸酯化前体物。3-氧代- α -紫罗兰醇糖苷存在于烟叶中,被认为是卷烟烟气中巨豆三烯酮的前体物,可稳定存在并在卷烟燃烧过程中释放巨豆三烯酮^[14-16],但其合成过程较困难^[17],目前仅靠从烟叶中分离提取,难以满足实际需求。刘建福等^[18]合成了3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸乙酯,该化合物在燃吸时可以释放巨豆三烯酮,但碳酸乙

收稿日期:2024-07-08;修回日期:2024-10-24

基金项目:中国烟草总公司重大科技项目(110202201053(SJ-03));浙江中烟工业有限责任公司科技项目(ZJZY2022B003)

作者简介:廖付(1981—),男,广西壮族自治区博白县人,浙江中烟工业有限责任公司高级工程师,主要研究方向为烟草原料与卷烟产品研发。E-mail:liaoфу@zjtobacco.com

通信作者:何文苗(1987—),男,浙江省杭州市人,浙江中烟工业有限责任公司高级工程师,主要研究方向为卷烟产品研发。E-mail:henwenmiao@zjtobacco.com



酯自身也具有较高的挥发性,不利于高效地释放巨豆三烯酮。

基于此,本研究拟将 3-氧代- α -紫罗兰醇与相对分子质量较大的苄醇(苯甲醇)、月桂醇等通过碳酸酯键连接,构建新型前体物结构,使其既能在室温下保持良好的稳定性,又能在卷烟燃烧时通过裂解释放巨豆三烯酮等香气物质,并利用热重、热裂解、卷烟转移率分析等手段,对其热解释放规律进行研究,以期为烟用香料前体物的开发利用提供参考。

1 实验方法

1.1 主要材料与试剂

氯甲酸癸酯(纯度 98%)、氯甲酸十六酯(纯度 98%)、氯甲酸月桂酯(纯度 98%)、氯甲酸苄酯(纯度 97%)、4-二甲氨基吡啶(DMAP,纯度 99%),阿达玛斯贝塔(上海)化学试剂有限公司; α -紫罗兰酮(纯度 90%)、叔丁基过氧化氢(TBHP,纯度 $\geq 65\%$)麦克林试剂公司。常规卷烟样品,浙江中烟工业有限责任公司。其他常用试剂,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

AVANCE III 型 600 MHz 核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司;5250T-7890A-5975C 型热裂解-气相色谱-质谱联用(Py-GC-Mg)仪,美国 Agilent 公司;Sciex TripleTOF 6600 型高分辨质谱仪,美国 AB 公司;Diamond TG/DTA 型综合热分析仪,美国 Perkin Elmer 公司;RM20H 型转盘式吸烟机,德国 Borgwaldt KC 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 化合物合成 1) α -紫罗兰醇的合成。准确称取 5 g α -紫罗兰酮(26.0 mmol)溶于 100 mL 甲醇中,冷却至 10 $^{\circ}\text{C}$,加入 5.83 g 无水氯化钙颗粒(52.6 mmol),边搅拌边加入 0.88 g 硼氢化钠(23.2 mmol),反应 30 min 后减压蒸除溶剂。加入 50 mL 饱和氯化钠溶液,用 40 mL 乙酸乙酯萃取 2 次,合并萃取液,用无水 Na_2SO_4 干燥,减压蒸除溶剂,得到 α -紫罗兰醇,为淡黄色油状化合物,产率 95%。

2) α -紫罗兰醇碳酸酯(2a—2d)的合成。准确称取 1 g α -紫罗兰醇(5.2 mmol)溶于 100 mL 二氯甲烷,加入 1.27 g DMAP(10.4 mmol),搅拌 5 min 后,缓慢滴加 1.12 g 氯甲酸苄酯(6.8 mmol),室温反应 15 h。反应液减压蒸除溶剂,加入 50 mL 蒸馏水,用 50 mL 石油醚萃取 2 次,合并萃取液,用无水 Na_2SO_4 干燥,减压蒸除溶剂,将残留物进行硅胶柱层析,洗脱剂为 $V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷})=10:1$,得到 α -紫罗兰醇碳酸苄酯(2a—2d)。

3)3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸酯(3a—3d)的合成。将 300 mg α -紫罗兰醇碳酸苄酯(0.92 mmol)溶于 20 mL 乙腈中,加入 63.8 mg 氯化亚铜(0.65 mmol),于 55 $^{\circ}\text{C}$ 条件下分 4 次加入 0.5 mL 叔丁基过氧化氢(TBHP,含量 $\geq 65.0\%$),加料时间分别为 0 h、0.5 h、1 h 和 1.5 h,反应 7.5 h 后,先旋蒸除去大部分的乙腈,再加入 15 mL 饱和亚硫酸钠溶液淬灭反应,反应液用 15 mL 乙酸乙酯进行萃取,萃取 2 次,合并有机相,用无水 Na_2SO_4 干燥,减压蒸除溶剂,将残留物进行硅胶柱层析,洗脱剂为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=10:1$,得到 3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸酯(3a—3d)。

3-氧化- α -紫罗兰醇碳酸酯的合成路线见图 1。

1.3.2 热重分析(TG-DTG)方法 称取 4 mg 化合物于三氧化二铝坩埚内,调整综合热重分析仪的温度区间为 30 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$,保护气体为氮气,流速为 20 mL/min,线性升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。TG-DTG 曲线的绘制方法:以加热温度($\theta/^{\circ}\text{C}$)为横坐标,TG 曲线以样品的质量变化率($w/\%$)为纵坐标,DTG 曲线以样品的质量变化率与时间的微商($(dw/dt)/(\% \cdot \text{min}^{-1})$)为纵坐标,绘制 TG-DTG 曲线。

1.3.3 在线热裂解-气相色谱-质谱联用(Py-GC-MS)分析方法 制样:先将中空小石英管塞入少量石英棉后,用玻璃点样毛细管将 0.1 ~ 0.2 mg 样品加入到石英管中,再塞入适量石英棉,待热裂解分析。

热裂解条件:初始温度为 50 $^{\circ}\text{C}$;以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{ms}$ 的速率分别升温到 300 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ 后,保持 15 s,然后将裂解产物导入 GC-MS 进行分析。

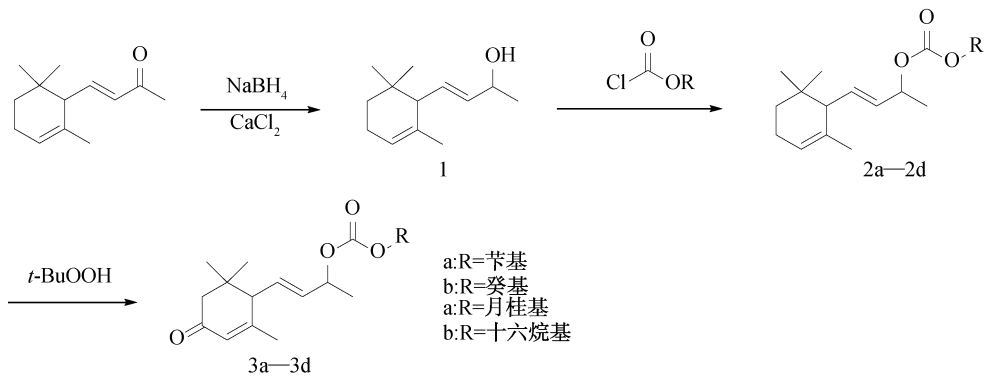


图 1 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸酯的合成路线
Fig. 1 Synthesis of 3-oxo-α-ionol carbonates

GC 条件: DB-5 MS 毛细管色谱柱 (60 m × 250 μm × 1 μm); 程序升温为初始温度 50 ℃, 保持 10 min, 以 2 ℃/min 的速率升温至 150 ℃, 保持 5 min, 再以 5 ℃/min 的速率升温至 280 ℃, 保持 20 min; 进样口温度为 280 ℃; 载气为高纯氦气, 流速为 1 mL/min; 进样量为 1.0 μL, 分流比为 50 : 1。

MS 条件: 电离方式为电子轰击; EI 源电子能量为 70 eV; 离子源温度为 230 ℃; 四极杆温度为 150 ℃; 扫描模式为全扫描; 质量扫描范围 (*m/z*) 为 35~650 amu。

1.3.4 卷烟转移率测定 称取 3-氧代-α-紫罗兰醇类碳酸酯类化合物各 50 mg, 用无水乙醇定容至 1 mL, 使用香精注射机将其均匀注入常规卷烟中, 每支卷烟添加量 0.7 mg, 即烟丝质量的 0.1%, 空白卷烟注射相同量的无水乙醇。

将添加卷烟及空白卷烟置于恒温恒湿箱中, 在标准条件下平衡 48 h, 按照 ISO 标准要求, 使用吸烟机进行抽吸, 抽吸参数为抽吸容量 35 mL, 持续时间 2 s, 抽吸间隔 60 s。抽吸后的剑桥滤片置于样品瓶中, 加入 20 mL 二氯甲烷溶液, 以 9 μg/mL 的乙酸苯乙酯为内标, 超声萃取 10 min, 过 0.22 μm 滤膜, 待 GC-MS 分析。

GC 条件: DB-5MS 毛细管色谱柱 (60 m × 250 μm × 0.25 μm); 程序升温为初始温度 50 ℃, 保持 2 min, 以 5 ℃/min 速率升温至 280 ℃, 保持 5 min; 进样口温度为 280 ℃; 载气为高纯氦气, 流速为 1 mL/min; 进样量为 1.0 μL; 分流比为 3 : 1。

MS 条件: 电离方式为电子轰击; EI 源电子能量 70 eV; 离子源温度 230 ℃; 四极杆温度为 150 ℃; 扫描模式为 SIM; 质量扫描数为 91 amu、104 mu、

123 amu 和 148 amu。

由于 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸酯化合物缺少标准品, 不能采取标准曲线的方法, 故直接参照内标峰面积, 得出 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸酯化合物裂解释放巨豆三烯酮的相对含量 (质量分数)。

$$C = A_{\text{样}} / A_{\text{内}} \times C_{\text{内}}$$

式中, $A_{\text{样}}$ 为样品峰面积, $A_{\text{内}}$ 为内标峰面积, $C_{\text{内}}$ 为内标质量分数。

卷烟主流烟气粒相物中巨豆三烯酮含量变化计算公式:

$$\text{变化率} = (C_{\text{样}} - C_{\text{空}}) / C_{\text{空}} \times 100\%$$

式中, $C_{\text{样}}$ 为添加碳酸酯后, 卷烟主流烟气中巨豆三烯酮的相对含量, $C_{\text{空}}$ 为空白卷烟主流烟气中巨豆三烯酮的相对含量。

1.4 数据处理

NMR 分析数据采用 MestReNova 处理; TG-DTG 分析数据采用 Origin 2019 处理; GC-MS 分析数据采用 Agilent MSD 工作站处理。

2 结果与分析

2.1 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸酯合成条件优化结果分析

以 α-紫罗兰酮为原料合成 3-氧代-α-紫罗兰醇衍生物, 其合成路线如图 1 所示, 首先将 α-紫罗兰酮还原为 α-紫罗兰醇, 再通过酯化反应获得 α-紫罗兰醇碳酸酯, 然后经氧化得到 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸酯。

根据 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸酯的合成路线, 第一步反应涉及 α,β-不饱和酮的还原, 在单独以硼氢化钠为还原剂时, 得到的是 1,2-和 1,4-还原产

物的混合物,而在 CaCl_2 存在下, α,β -不饱和酮主要发生 1,2-还原生成烯丙醇。第二步是酯化反应,反应条件选择见表 1。由表 1 可知,由于烯丙醇羟基活性较低,当使用三乙胺或吡啶为碱(序号 1—2)时,以及添加 DMAP 为催化剂(序号 3—4)时,反应均较难发生。而当直接使用 DMAP 为碱(序号 5)时,产率有大幅度提升,在 2 倍用量时的产率接近最大值(序号 6)。第三步反应涉及烯丙位的氧化,用于制备 α,β -不饱和酮。该反应通常在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或过渡金属离子催化下,以过氧化物为氧化剂,通过自由基反应来实现^[19]。本文采用 Cu^+ 为催化剂,在 TBHP 物氧化作用下,以中等至较高产率得到了目标化合物。

2.2 化合物结构表征结果分析

2.2.1 α -紫罗兰醇碳酸酯的表征结果 α -紫罗兰醇碳酸苄酯(2a),为淡黄色油状化合物,产率 83%。¹H NMR(600 MHz, CDCl_3), δ : 7.37~7.32(m, 5 H), 5.58~5.52(m, 1 H), 5.47~5.42(m, 1 H), 5.40(s, 1 H), 5.20~5.17(m, 1 H), 5.14(q, J = 12.1 Hz, 2 H), 2.07(d, J = 9.4 Hz, 1 H), 1.98(s, 2 H), 1.53(dd, J = 3.7, 1.6 Hz, 3 H), 1.41(dd, J = 13.6, 8.1 Hz, 1 H), 1.36(dd, J = 6.5, 2.4 Hz, 3 H), 1.14(dd, J = 13.2, 4.9 Hz, 1 H), 0.86(d, J = 4.5 Hz, 3 H), 0.77(s, 3 H)。¹³C NMR(150 MHz, CDCl_3), δ : 153.43, 134.41, 133.91, 132.51, 129.34, 127.53, 127.39, 127.29, 120.21, 74.63, 68.27, 52.89, 30.90, 30.25, 26.35, 25.88, 21.99, 21.76, 19.58。

α -紫罗兰醇碳酸癸酯(2b),无色黏稠物,产率 87%。¹H NMR(600 MHz, CDCl_3), δ : 5.58~5.52(m, 1 H), 5.49~5.44(m, 1 H), 5.40(s, 1 H), 5.20~5.14(m, 1 H), 4.13~4.08(m, 2 H), 2.09(d, J = 9.2 Hz, 1 H), 1.99(s, 2 H), 1.67~1.63(m, 2 H),

1.43~1.39(m, 1 H), 1.36(dd, J = 6.4, 2.5 Hz, 3 H), 1.31~1.25(m, 14 H), 1.18~1.14(m, 1 H), 0.89~0.87(m, 6 H), 0.80(d, J = 5.1 Hz, 3 H)。¹³C NMR(150 MHz, CDCl_3), δ : 154.63, 134.71, 133.58, 130.64, 121.27, 75.20, 67.89, 53.93, 31.94, 31.88, 31.49, 29.52, 29.49, 29.29, 29.23, 28.70, 27.36, 26.92, 25.70, 23.02, 22.78, 22.67, 20.61, 14.11。

α -紫罗兰醇碳酸月桂酯(2c),无色黏稠物,产率 85%。¹H NMR(600 MHz, CDCl_3), δ : 5.58~5.52(m, 1 H), 5.49~5.43(m, 1 H), 5.40(s, 1 H), 5.19~5.16(m, 1 H), 4.13~4.08(m, 2 H), 2.09(d, J = 9.3 Hz, 1 H), 1.99(s, 1 H), 1.67~1.64(m, 2 H), 1.44~1.40(m, 1 H), 1.36(dd, J = 6.4, 2.5 Hz, 3 H), 1.30~1.25(m, 18 H), 1.18~1.14(m, 1 H), 0.89~0.87(m, 6 H), 0.80(d, J = 5.1 Hz, 3 H)。¹³C NMR(150 MHz, CDCl_3), δ : 154.64, 134.73, 133.59, 130.58, 121.28, 75.08, 67.90, 53.96, 31.97, 31.93, 31.50, 29.65, 29.63, 29.57, 29.50, 29.35, 29.25, 28.72, 27.34, 26.93, 25.72, 23.03, 22.79, 22.70, 20.62, 14.13。

α -紫罗兰醇碳酸十六酯(2d),无色黏稠物,产率 82%。¹H NMR(600 MHz, CDCl_3), δ : 5.59~5.52(m, 1 H), 5.49~5.43(m, 1 H), 5.40(s, 1 H), 5.19~5.15(m, 1 H), 4.11~4.09(m, 2 H), 2.09(d, J = 9.3 Hz, 1 H), 1.99(s, 2 H), 1.67~1.63(m, 2 H), 1.44~1.39(m, 1 H), 1.36(dd, J = 6.5, 2.6 Hz, 3 H), 1.31~1.25(m, 26 H), 1.18~1.18(m, 1 H), 0.89~0.87(m, 6 H), 0.80(d, J = 5.1 Hz, 3 H)。¹³C NMR(150 MHz, CDCl_3), δ : 154.63, 134.51, 133.58, 130.52, 121.21, 75.10, 67.90, 53.91, 31.94, 31.60, 31.46, 29.71, 29.70, 29.67, 29.65, 29.58, 29.50, 29.38, 29.25, 28.70, 27.36, 26.92, 25.71, 23.02, 22.82, 22.71, 20.62, 14.15。

2.2.2 3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸酯的表征结果

3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸苄酯(3a),为无色黏稠物,产率 65%。¹H NMR(600 MHz, CDCl_3), δ : 7.41~7.31(m, 5 H), 5.90(s, 1 H), 5.67~5.58(m, 2 H), 5.22~5.19(m, 1 H), 5.14(qd, J = 12.1, 2.2 Hz, 2 H), 2.51~2.50(m, 1 H), 2.28(dd, J = 32.6,

表 1 酯化反应条件优化
Table 1 Carbonation conditions

序号	碱	催化剂	产率/%
1	三乙胺	—	<5
2	吡啶	—	<5
3	三乙胺	DMAP (0.1 倍体积)	<5
4	吡啶	DMAP (0.1 倍体积)	<5
5	DMAP (1 倍体积)	—	52
6	DMAP (2 倍体积)	—	83
7	DMAP (3 倍体积)	—	84



16.7 Hz, 1 H), 2.06 (dd, $J = 16.7, 7.9$ Hz, 1 H), 1.84 (dd, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 3 H), 1.38 (dd, $J = 6.5, 3.5$ Hz, 3 H), 1.01 (d, $J = 3.9$ Hz, 3 H), 0.91 (d, $J = 2.9$ Hz, 3 H)。 ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3), δ : 199.04, 161.16, 154.37, 135.26, 133.13, 130.14, 128.76, 128.62, 128.41, 128.39, 126.13, 74.76, 69.52, 55.40, 47.53, 36.20, 27.90, 26.91, 23.47, 20.48。HR-ESI-MS (m/z) 计算值: $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 343.190 4, 实测值 343.189 3。

3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸癸酯(3b), 为无色黏稠物, 产率 66%。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3), δ : 5.91 (s, 1 H), 5.65 ~ 5.63 (m, 2 H), 5.18 ~ 5.20 (m, 1 H), 4.11 (td, $J = 6.8, 1.5$ Hz, 2 H), 2.54 ~ 2.51 (m, 1 H), 2.35 ~ 2.29 (m, 1 H), 2.09 (d, $J = 16.6$ Hz, 1 H), 1.88 (s, 3 H), 1.68 ~ 1.63 (m, 3 H), 1.39 ~ 1.26 (m, 16 H), 1.03 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H), 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H)。 ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3), δ : 199.06, 161.16, 154.56, 133.31, 130.17, 126.14, 74.42, 68.14, 55.40, 47.54, 36.24, 31.88, 29.49, 29.29, 29.23, 28.68, 27.91, 26.96, 25.70, 23.47, 22.68, 20.45, 14.12。HR-ESI-MS (m/z) 计算值: $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{O}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 393.299 9, 实测值 393.299 5。

3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸月桂酯(3c), 为无色黏稠物, 产率 71%。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3), δ : 5.91 (s, 1 H), 5.67 ~ 5.60 (m, 2 H), 5.20 ~ 5.18 (m, 1 H), 4.11 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 2.54 ~ 2.52 (m, 1 H), 2.32 (d, $J = 17.1$ Hz, 1 H), 2.09 (d, $J = 16.7$ Hz, 1 H), 1.88 (s, 3 H), 1.68 ~ 1.63 (m, 3 H), 1.39 ~ 1.26 (m, 20 H), 1.03 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H)。 ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3), δ : 199.04, 161.15, 154.55, 133.43, 129.93, 126.14, 74.35, 68.14, 55.43, 47.54, 36.24, 31.92, 29.64, 29.57, 29.49, 29.35, 29.24, 28.68, 27.91, 26.91, 25.70, 23.49, 22.69, 20.48, 14.13。HR-ESI-MS (m/z) 计算值: $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{O}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 421.331 2, 实测值 421.331 9。

3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸十六酯(3d), 为无色蜡状物, 产率 67%。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3), δ : 5.91 (s, 1 H), 5.67 ~ 5.61 (m, 2 H), 5.20 ~ 5.18 (m,

1 H), 4.11 (t, $J = 6.7$ Hz, 2 H), 2.54 ~ 2.52 (m, 1 H), 2.32 (d, $J = 17.3$ Hz, 1 H), 2.08 (d, $J = 16.5$ Hz, 1 H), 1.87 (s, 3 H), 1.68 ~ 1.63 (m, 3 H), 1.39 ~ 1.25 (m, 28 H), 1.02 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H)。 ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3), δ : 198.98, 161.12, 154.55, 133.31, 130.17, 126.13, 74.35, 68.12, 55.40, 47.53, 36.21, 31.93, 29.70, 29.67, 29.67, 29.65, 29.63, 29.57, 29.50, 29.37, 29.24, 28.68, 27.91, 26.97, 25.70, 23.46, 22.70, 20.45, 14.13。HR-ESI-MS (m/z) 计算值: $\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{O}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 477.393 8, 实测值 477.392 6。

由于所用原料 α -紫罗兰酮为消旋体, 且第一步还原反应未进行手性控制, 因此所得到的目标产物为一对差向异构体。以 3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸苄酯为例, 利用核磁共振对其中一种异构体结构进行了解析。图 2 为 3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸苄酯的 ^1H NMR 谱图。由图 2 可知, 共有 12 组氢信号, 从低场到高场积分比例为 5 : 1 : 2 : 1 : 2 : 1 : 1 : 1 : 3 : 3 : 3 : 3, 其中 δ 为 7.40 ~ 7.33 处为多重峰, 积分为 5, 归属为苄醇单元中的 5 个 CH 基的氢信号, δ 为 5.90 处为单峰, 积分为 1, 归属为 3-氧代- α -紫罗兰醇单元酮羰基 α 位独立的双键氢信号; δ 为 5.65 ~ 5.58 处为多重峰, 积分为 2, 归属为 3-氧代- α -紫罗兰醇单元环外双键的 2 个氢信号。由此可以判断, 该化合物存在 3-氧代- α -紫罗兰醇和苄醇结构单元。图 3 为 3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸苄酯的 ^{13}C NMR 谱图。由图 3 可知, 共有 20 个碳信号, 其中 δ 为 199.04 处的单峰, 为典型的不饱和酮碳信号, δ 为 154.37 处的单峰, 为典型的碳酸酯羰基碳信号。结合图 2 和图 3 可以判断, 已成功合成了 3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸苄酯。

2.3 TG-DTG 结果分析

以 3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸苄酯为例, 其 TG-DTG 曲线见图 4。由图 4 可知, 3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸苄酯的起始失重温度为 160 $^{\circ}\text{C}$, 235 $^{\circ}\text{C}$ 时失重速率最大, 350 $^{\circ}\text{C}$ 时已基本失重完全, 说明该化合物在卷烟热解蒸馏区即可发生裂解失重。其他几种碳酸酯失重情况与此类似, 失重范围均在 160 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

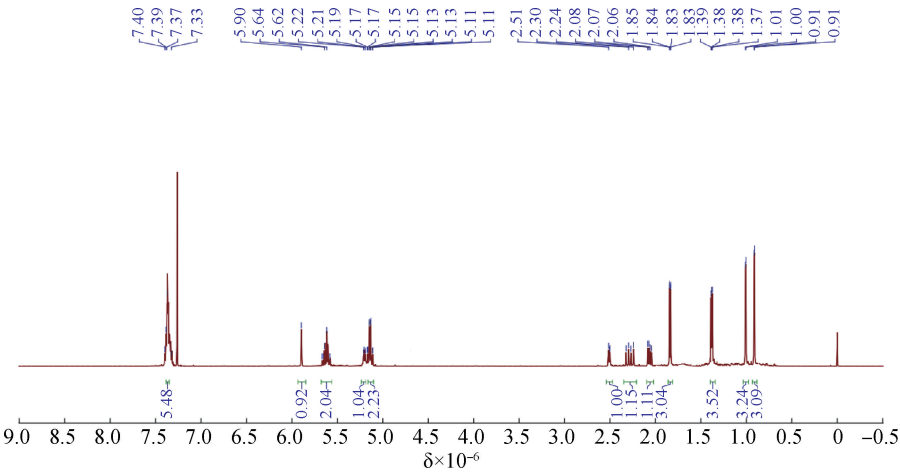


图 2 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸苄酯的¹H NMR 谱图
Fig. 2 ¹H NMR of 3-oxo-α-ionol benzyl carbonate

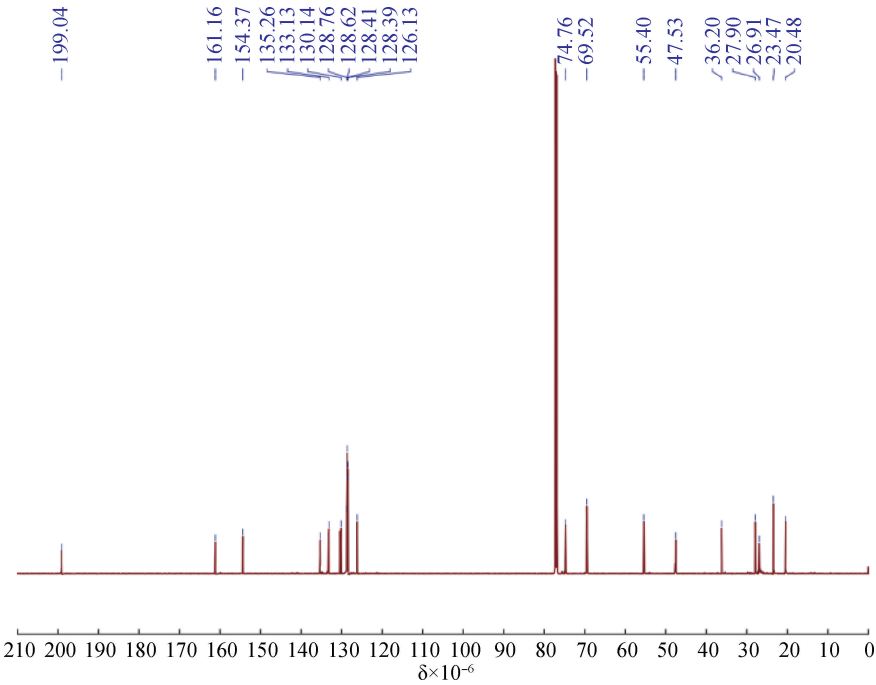


图 3 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸苄酯的¹³C NMR 谱图
Fig. 3 ¹³C NMR of 3-oxo-α-ionol benzyl carbonate

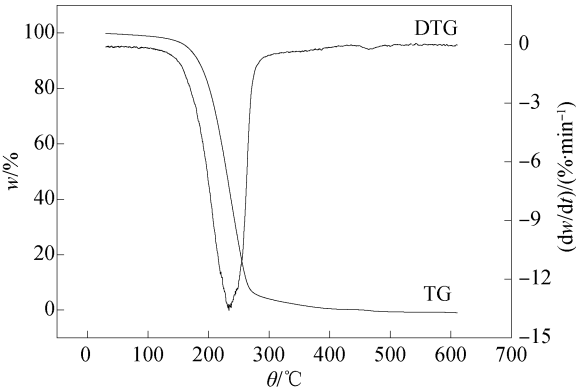


图 4 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸苄酯的 TG-DTG 曲线
Fig. 4 TG-DTG of 3-oxo-α-ionol benzyl carbonate

2.4 热裂解产物及裂解机理分析

以 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸苄酯为例,对其在 300 ℃、600 ℃、900 ℃ 温度下的热裂解产物进行定性分析,主要裂解产物的相对含量见表 2。由表 2 可知,3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸苄酯在受热情况下主要裂解释放巨豆三烯酮和苯甲醇。依据在 DB-5 毛细管色谱柱的保留时间顺序^[20],巨豆三烯酮可检测出 4 种异构体,依次为(4,6Z,8Z)-、(4,6Z,8E)-、(4,6E,8Z)-和(4,6E,8E)-结构,且(4,6Z,8E)-和(4,6E,8E)-结构异构体的相对含量较高,与烟

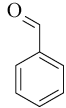
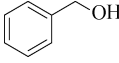
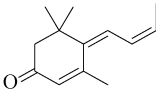
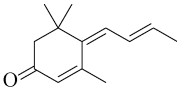
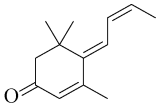
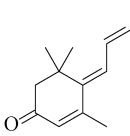
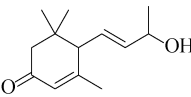
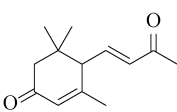
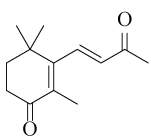
叶及卷烟烟气中的巨豆三烯酮异构体种类较一致^[7,21]。由裂解产物可推测,烯丙醇脱去羟基后形成的烯丙基碳正离子特别稳定,容易发生分子内 β -H脱水形成烯烃,因此3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸苄酯中的烯丙醇酯优先裂解,经重排形成几种巨豆三烯酮异构体,而极度不稳定的苄醇碳酸酯进而分解释放苯甲醇,其裂解机理见图5。此外,裂解产物中也存在少量的苯甲醛、3-氧代- α -紫罗兰醇、3-氧代- α -紫罗兰酮和4-氧代- β -紫罗兰酮,表明除了存在图5中巨豆三烯酮的裂解途径外,也存在苯甲醇单元优先裂解途径,即苯甲醇首先裂解形成苯

甲醛,然后释放3-氧代- α -紫罗兰醇,后者进一步生成3-氧代- α -紫罗兰酮和4-氧代- β -紫罗兰酮。其他几种碳酸酯与此类似,裂解产物均以巨豆三烯酮和相应的配体醇为主。

2.5 在卷烟中的释放分析

分别将4种合成的3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸酯加入卷烟中,测定卷烟烟气中巨豆三烯酮的含量变化率,结果见表3。由表3可知,4种3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸酯均能在卷烟燃烧过程中释放一定量的巨豆三烯酮,主要以巨豆三烯酮1(4,6*Z*,8*Z*)、巨豆三烯酮2(4,6*Z*,8*E*)和巨豆三烯酮4(4,6*E*,8*E*)

表2 3-氧代- α -紫罗兰醇碳酸苄酯主要裂解产物的相对含量
Table 2 Pyrolysis products of 3-oxo- α -ionol benzyl carbonates

序号	保留时间 /min	裂解产物	结构	裂解产物相对含量/%		
				300 ℃	600 ℃	900 ℃
1	41.94	苯甲醛		1.6	2.5	3.4
2	48.13	苯甲醇		38.2	46.7	35.5
3	81.48	巨豆三烯酮 1 (4,6 <i>Z</i> ,8 <i>Z</i>)		1.5	3.2	2.8
4	82.04	巨豆三烯酮 2 (4,6 <i>Z</i> ,8 <i>E</i>)		5.1	7.5	7.9
5	83.17	巨豆三烯酮 3 (4,6 <i>E</i> ,8 <i>Z</i>)		1.3	2.8	2.7
6	83.51	巨豆三烯酮 4 (4,6 <i>E</i> ,8 <i>E</i>)		4.1	6.2	5.5
7	83.86	3-氧代- α -紫罗兰醇		0.8	0.7	1.2
8	83.99	3-氧代- α -紫罗兰酮		0.6	0.5	0.9
9	84.40	4-氧代- β -紫罗兰酮		0.6	0.7	0.5

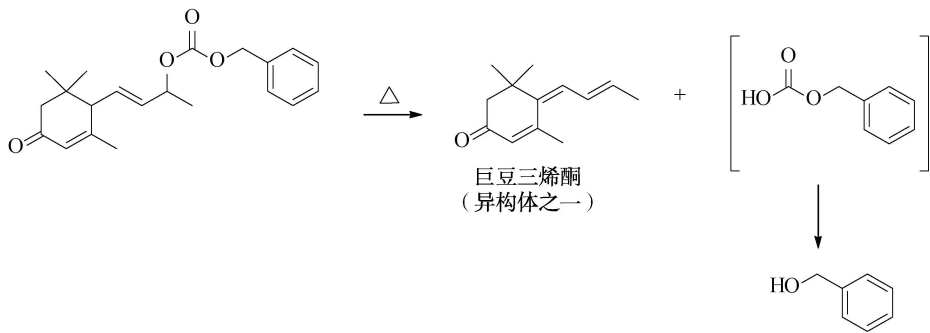


图 5 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸苄酯的裂解机理
Fig. 5 Pyrolysis mechanism of 3-oxo-α-ionol benzyl carbonates

表 3 卷烟烟气中巨豆三烯酮含量变化率
Table 3 Change rate of megastigmatrienones in cigarette smoke

添加化合物	巨豆三烯酮含量变化率/%			
	1(4,6Z,8Z)	2(4,6Z,8E)	3(4,6E,8Z)	4(4,6E,8E)
3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸苄酯	397.5	407.5	75.8	585.3
3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸癸酯	120.5	110.6	34.5	134.9
3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸月桂酯	498.6	487.3	118.6	575.6
3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸十六酯	194.2	180.5	50.4	240.1

为主,与烟叶及卷烟烟气中的巨豆三烯酮异构体种类相同,但分分布比例有所差异。一般来说,烟叶及卷烟烟气中巨豆三烯酮 1 与巨豆三烯酮 2 的含量比例接近 1 : 4,巨豆三烯酮 2 含量与巨豆三烯酮 4 接近^[7,21]。有报道^[22]指出,巨豆三烯酮 4 种异构体对烟叶品质的影响区别较大,其中巨豆三烯酮 1 和巨豆三烯酮 4 对香气质和香气量均具有显著的正面影响,而添加 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸酯后,卷烟烟气中二者的增加比例较高,表明所合成的碳酸酯具有较好的释放正面巨豆三烯酮异构体的能力。

3 结论

以 α-紫罗兰酮和氯甲酸酯为原料,通过还原、酯化和烯丙位氧化 3 步反应,合成了 4 种 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸酯,在优化的条件下 4 种化合物的总产率均大于 65%。3-氧代-α-紫罗兰碳酸酯热失重区间约为 160~350 ℃,在 300 ℃、600 ℃、900 ℃在线热裂解温度下,可裂解释放巨豆三烯酮及相应的醇类香气物质,裂解机理为 3-氧代-α-紫罗兰结构单元烯丙基优先断键生成巨豆三烯酮。将 3-氧代-α-紫罗兰醇碳酸酯以 0.1% 的添加量用于卷烟,在卷烟主流烟气中均可检出 4 种巨豆三烯酮异构体,其中对烟气品质有正面影响的巨豆三烯酮 1 和

巨豆三烯酮 4 的含量明显提高。作为巨豆三烯酮前体物,3-氧代-α-紫罗兰碳酸酯合成方法简便,可在卷烟中稳定释放巨豆三烯酮,起到增加烟气甜润感、掩盖杂气的作用,实现了烟气中特征成分的定向增强,在卷烟加香中具有较好的应用前景。

参考文献:

[1] WU M C,MA Y,YIN J J,et al. Selenium content, chemical composition and volatile components of essential oil and hydrosol from flowers of *Cardamine violifolia* [J]. Chemistry & Biodiversity,2024,21(2):e202301428.

[2] VAN H T,NGUYEN T T,TON H T T,et al. Phytochemical composition and antibacterial activity of ethanolic extract from trunk of *Rothmannia wittii* (Craib) Bremek. (Rubiaceae) newly found in Vietnam [J]. BioTechnology,2020,101(4):301–307.

[3] BUGHIO S H,SAMEJO M Q,MEMON S,et al. Chemical composition of the essential oils from *Tamarix dioica* and determination of its antibacterial activity[J]. International Journal of Food Properties,2018,20:2660–2667.

[4] RATHER S A,AHMAD MIR N,HUSSAIN P R,et al. Free and glycosidically bound volatile compounds in quince (*Cydonia oblonga* Mill) from Kashmir, India[J]. Food Chemistry Advances,2024,4:100608.

[5] ATOLANI O,ADEOSUN C B,OLUYORI A P,et al. Chemical composition and antioxidant activity of the essential oils from white and green leaves of *Nigeria-grown Ficus microcarpa* [J]. Rasayan Journal of Chemistry,2019,

12(3):1052-1057.

[6] MAGOME H,ARAI M,OYAMA K,et al. Multiple loss-of-function mutations of carotenoid cleavage dioxygenase 4 reveal its major role in both carotenoid level and apocarotenoid composition in flue-cured mature tobacco leaves[J]. Scientific Reports,2023,13(1):12992.

[7] 张仲文,祖朝龙,张保全,等. 土壤理化性质与烤烟巨豆三烯酮含量的灰色关联度分析[J]. 中国农学通报,2016,32(9):174-178.

[8] 杨靖,毛多斌,陈芝飞,等. GC-MS/O 技术测定卷烟烟气中巨豆三烯酮的香气活力值[J]. 中国烟草学报,2016,22,(6):11-17.

[9] XIE R G,YANG M,PENG Q R,et al. CaCl₂-or MgCl₂-catalyzed allylic oxidations of ionone-like dienes[J]. Synlett,2006,2006(16):2617-2620.

[10] 王建林,杨少龙,许炎妹,等. 巨豆三烯酮的合成及表征[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(3):467-469.

[11] 沈杰,梁德民,沙云菲,等. 一种基于新型起始原料的巨豆三烯酮合成方法[J]. 上海大学学报(自然科学版),2023,29(3):562-568.

[12] KIM M J,KIM M,KIM S,et al. Feasibility study on the homogeneity and stability of megastigmatrienone isomers for the development of certified reference material[J]. Journal of Food Composition and Analysis,2023,123:105573.

[13] 刘云飞,郭琪,姬小明,等. 巨豆三烯酮-β-环糊精包合物的制备及其卷烟加香应用[J]. 陕西科技大学学报,2022,40(4):94-99.

[14] 陈振玲,张浩博,周宛虹,等. 烟草中 3-氧代-α-紫罗兰醇-β-D-吡喃葡萄糖苷的分离鉴定及其热解产物分析[J]. 烟草科技,2008,41(7):28-31.

[15] 陈敏,董惠忠,沈世豪,等. 中心切割反相/反相二维液相色谱-串联质谱法测定烟叶潜香类糖苷[J]. 质谱学报,2021,42(6):1175-1182.

[16] 李石头,毕一鸣,帖金鑫,等. 基于 UHPLC 法的巨豆三烯酮前体物同分异构体的定量分析及其在不同产地烟叶中的分布情况[J]. 轻工学报,2023,38(5):83-87.

[17] 张改红,白冰,杨静,等. 3-氧代-α-紫罗兰醇-β-D-葡萄糖苷的合成[J]. 化学世界,2016,57(5):303-307.

[18] 刘建福,杨华武,李克,等. 氧代-α-紫罗兰醇碳酸乙酯的合成及其向卷烟烟气释放巨豆三烯酮的研究[J]. 中国烟草学报,2001,7(2):13-16.

[19] MA T T,XU C,LIU F Y,et al. Selective epoxidation and allylic oxidation of olefins catalyzed by BEA-Ti and porphyrin catalysts[J]. Molecular Catalysis,2023,541:113074.

[20] 蒋举兴,孔维松,吴俊,等. 香精中巨豆三烯酮 E/Z 异构体的相对量比和在 4 种常用气相色谱柱上的出峰顺序[J]. 云南大学学报(自然科学版),2018,40(5):984-994.

[21] 帖金鑫,张青松,李永生,等. 加拿大烟叶与云南 KRK26 烟叶香气成分差异分析[J]. 轻工学报,2023,38(5):74-81.

[22] 李俊丽,叶协锋,赵莉,等. 豫中浓香型烤烟香气质量与中性致香成分关系分析[J]. 山西农业科学,2012,40(12):1268-1272.

Synthesis of megastigmatrienone precursors and their pyrolysis properties

LIAO Fu¹,TIAN Yunong¹,LI Qingxiang¹,LI Shitou¹,XU Liping¹,BAI Bing²,ZHAO Zhenjie¹,HE Wenmiao¹

1. Technology Center,China Tobacco Zhejiang Industrial Co.,Ltd.,Hangzhou 310000,China;

2. College of Tobacco Science and Engineering,Zhengzhou University of Light Industry,Zhengzhou 450001,China

Abstract: In order to solve the problems of difficult synthesis and poor stability of megastigmatrienone, four 3-oxo-α-ionol carbonates were synthesized as precursors of megastigmatrienone using α-ionone as raw material via a three-step reaction of reduction, esterification, and allylic oxidation. The synthesis conditions were optimized, and the thermal release behaviors of the synthesized compounds were studied by thermogravimetric analysis, on-line pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS), and cigarette flavor release analysis. The results showed that using Cu⁺ as the catalyst and TBHP as the oxidant, the target compounds were successfully obtained in moderate to high yields. The weight loss interval of 3-oxo-α-ionol carbonates was approximately 160~350 ℃. At temperatures of 300 ℃, 600 ℃, and 900 ℃, these compounds could pyrolyze to release megastigmatrienone and corresponding alcoholic flavor substances. At an addition level of 0.1%, the release amount of megastigmatrienone from the four 3-oxo-α-ionol carbonates was up to 6 times higher than that of blank cigarettes. Mechanistic studies indicated that upon heating, 3-oxo-α-ionol carbonates preferentially cleaved the allylic alcohol ester bond, followed by dehydration to generate megastigmatrienone. This process can enhance the sweet and smooth sensation of cigarette smoke, effectively mask off-flavors, and thus improve the overall quality of cigarettes.

Key words:3-oxo-α-ionol carbonate;megastigmatrienone;precursor;cigarette flavoring;pyrolysis

[责任编辑:杨晓娟 贾学伟]