

麦芽酚- β -D-葡萄糖苷的便捷合成及其加香应用

张改红, 徐改改, 白冰, 杨静, 黄备备, 毛多斌

(郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 为了改进糖苷化反应的合成工艺, 以 D-葡萄糖为原料, 合成了溴代四乙酰葡萄糖(II), 化合物 II 与麦芽酚(I)分别经相转移催化和 Koenigs-Knorr 糖苷化反应合成了麦芽酚-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-葡萄糖苷(III), 化合物 III 脱乙酰基得到目标产物麦芽酚- β -D-葡萄糖苷(IV)。产物结构经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR、HRMS 确证。考察了糖苷 IV 的热裂解和加香评吸效果。结果表明, 对于糖苷化反应, 相转移催化法优于 Koenigs-Knorr 法。相转移催化法的反应条件为: 丙酮为溶剂, 无水 K_2CO_3 为缚酸剂, 四丁基溴化铵(TBAB)为相转移催化剂, n (麦芽酚): n (溴代四乙酰葡萄糖)=1.0:1.2, 室温反应 4 h, 化合物 III 的产率为 75.6%。化合物 III 在甲醇钠/甲醇体系进行水解得到化合物 IV。糖苷 IV 受热裂解能释放出麦芽酚等特征香味成分, 将其添加于卷烟中能够改善香气品质。

关键词: 糖苷化; 麦芽酚- β -D-葡萄糖苷; 相转移催化; 热裂解; 卷烟; 香味成分

中图分类号: O629.13 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2020)05-0997-05

Facile preparation of maltol alcohol- β -D-glucopyranoside and its flavoring application

ZHANG Gaihong, XU Gaigai, BAI Bing, YANG Jing, HUANG Beibei, MAO Duobin

(School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: To improve the synthesis of glycoside reaction, 2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl bromide (II) was synthesized from D-glucose. A glycosylation reaction between compound II and maltol (I) led to maltol-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucoside (III) by phase transfer catalysis and Koenigs-Knorr method, respectively. Subsequently, the target compound maltol- β -D-glucoside (IV) was obtained by hydrolysis of compound III. These compounds were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR and HRMS. The effects of pyrolysis and aroma evaluation of glycoside IV were studied. The results indicated that compound III synthesized by two above-mentioned methods was target product, phase transfer catalysis was better than Koenigs-Knorr method. The optimal conditions for the preparation of compound III by phase transfer catalysis were as follows: acetone as solvent, anhydrous potassium carbonate as acid binding agent, and tetrabutyl ammonium bromide (TBAB) as phase transfer catalyst, n (maltol): n (2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl bromide)=1.0:1.2, reaction at room temperature for 4 h. Under these conditions, the yield of compound III reached 75.6%. Compound III was hydrolyzed in sodium methoxide/methanol system to obtain compound IV. Glycoside IV could release characteristic flavor components such as maltol by pyrolysis, which can be added to cigarettes to improve aroma quality.

Key words: glycosylation; maltol- β -D-glucoside; phase transfer catalysis; pyrolysis; cigarette; flavor component

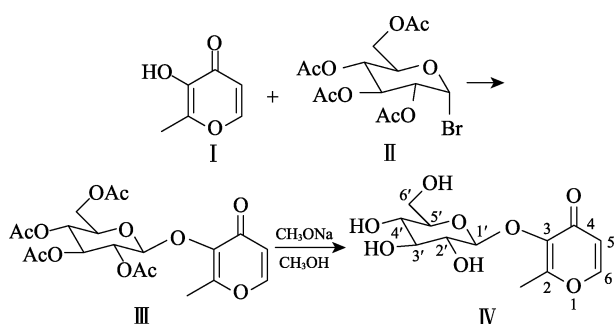
糖苷是许多天然香味成分的前体物质, 常温下性质稳定, 但在加热、酶解等条件下, 糖苷键断裂释放出香味成分, 从而达到缓释香气的效果^[1-6], 因

此, 糖苷是一类耐高温的香料前体。烟草中某些挥发性香味物质是以糖苷的形式存在, 且在加工、储存过程中能够保持稳定。具有焦甜香的环戊烯醇酮

类化合物,如麦芽酚^[7]是 GB 2760—2014^[8]规定允许使用的食用香料(麦芽酚: S10098),在食品或烟用香精调配中应用广泛。但这类物质嗅香重、挥发性强,特别是在高温下更易挥发,对产品质量的稳定性有很大影响^[9]。如果将此类香料物质衍生化成为不易挥发的糖苷则具有潜在的加香价值。

目前,仅有少量关于麦芽酚糖苷的研究报道。徐绥绪等^[10]从红参中提取麦芽酚糖苷并对其结构进行鉴定。黎其万等^[11]用银盐法合成麦芽酚糖苷,中间产物未经分离鉴定。

本文尝试以溴代四乙酰葡萄糖(II)为糖基供体和麦芽酚(I)进行反应,采用相转移催化法和 Koenigs-Knorr 法来合成麦芽酚- β -D-葡萄糖苷。对两种合成方法进行对比,旨在为目标糖苷的合成提供更加简洁高效的途径。通过热裂解-气相色谱/质谱法(Py-GC/MS)对目标糖苷在不同温度下的热裂解行为进行研究,结合感官呼吸探讨目标糖苷的加香效果,为进一步开发糖苷类香料前体的应用提供参考。具体合成路线如下所示:



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

麦芽酚、四丁基溴化铵(TBAB),质量分数 99%,北京百灵威科技有限公司;无水碳酸钾,质量分数 99%,天津市凯通化学试剂有限公司;4A 分子筛,天津阿法埃莎化学有限公司;硅胶负载的碳酸银催化剂,自制^[12];D-葡萄糖及其他试剂,国药集团化学试剂有限公司,以上试剂均为 AR。空白烤烟型卷烟样品,河南中烟工业有限责任公司提供。

R-1001VN 旋转蒸发仪,郑州长城科工贸有限公司;AB Sciex Triple TOF 6600 超高效液相色谱-高分辨质谱联用仪,美国 SCIEX 公司;Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Bruker 公司;AVANCE III 600 MHz 超导核磁共振波谱仪(TMS 为内标),瑞士 Bruker 公司;5250T-7890A-5975C 热裂解气质联用仪,美国 Agilent 公司;Cijector 型自动注射加香仪,德国 Burghart 公司;KBF240 恒温恒湿箱,德国 Binder 公司。

1.2 合成步骤

1.2.1 溴代四乙酰葡萄糖(II)的合成

参考文献[13]的方法合成溴代四乙酰葡萄糖,得到淡黄色固体, m.p. 87~88 °C。产品低温冷藏保存备用。

1.2.2 麦芽酚-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-葡萄糖苷(III)的合成

1.2.2.1 Koenigs-Knorr 法

向圆底烧瓶中依次加入 2.50 g (20 mmol) 麦芽酚, 9.70 g (24 mmol) 溴代四乙酰葡萄糖, 4.00 g 4A 分子筛, 60 mL 二氯甲烷, 搅拌下, 加入新制备的硅胶担载的碳酸银催化剂 8.20 g (30 mmol), 加热回流反应 8 h, 薄层色谱 TLC 监测, 待完全反应后过滤, 滤液减压浓缩, 得到黄色膏状物, 经硅胶柱层析分离〔洗脱液为 V(石油醚): V(乙酸乙酯)=1:1 混合溶剂〕, 甲醇重结晶得白色针状结晶 4.01 g, 收率 43.9%。

1.2.2.2 相转移催化法

依次向圆底烧瓶中加入 0.25 g (2 mmol) 麦芽酚、3.20 g (23 mmol) 无水碳酸钾、25 mL 丙酮, 室温搅拌下加入 0.20 g (0.62 mmol) TBAB 用恒压滴液漏斗逐滴滴加 0.97 g (2.40 mmol) 溴代四乙酰葡萄糖的 10 mL 丙酮溶液, 室温搅拌 4 h, 薄层色谱 TLC 监测, 待反应完全后过滤, 滤液减压浓缩, 得到橙黄色膏状物。经硅胶柱层析分离〔洗脱液为 V(石油醚): V(乙酸乙酯)=1:1 混合溶剂〕, 收集含有目标产物的溶液, 减压浓缩, 之后用甲醇重结晶, 得到化合物 III, 白色针状结晶 0.69 g, 收率为 75.6%。

¹HNMR (600 MHz, CDCl₃), δ : 7.64 (d, J = 5.4 Hz, 1H, H-6), 6.34 (d, J = 5.4 Hz, 1H, H-5), 5.36 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-1'), 5.29 (t, J = 9.6 Hz, 1H, H-3'), 5.22~5.16 (m, 1H, H-2'), 5.12 (t, J = 9.6 Hz, 1H, H-4'), 4.20 (dd, J = 12.0、4.2 Hz, 1H, H-6'), 4.13 (dd, J = 12.0、4.2 Hz, 1H, H-6'), 3.69~3.63 (m, 1H, H-5'), 2.32 (s, 3H, H-CH₃), 2.14 (s, 3H, 2×H-Ac), 2.05 (s, 3H, H-Ac), 2.03 (d, J = 2.4 Hz, 6H, H-Ac)。¹³CNMR (150 MHz, CDCl₃), δ : 173.67, 170.47, 170.12, 170.05, 169.54, 161.31, 153.75, 141.24, 117.34, 99.40, 72.52, 71.80, 71.33, 68.44, 61.56, 20.87, 20.66, 20.62(2C), 15.24。IR(KBr), ν /cm⁻¹: 2949(C—H), 1747(C=O), 1652(C=O), 1616(C=C), 1433(C—H), 1361(C—H), 1230(C—O), 1208(C—O), 1187(C—O), 1070(C—O), 1041(C—H), 841(C—H)。HR-ESI/MS, m/z : C₂₀H₂₄O₁₂, 计算值 [M+H]⁺=457.1346, 理论值 457.1339。

1.2.3 麦芽酚- β -D-葡萄糖苷(IV)的合成

向圆底烧瓶中加入 0.20 g (0.4 mmol) 化合物 III, 0.5 mL 0.2 mol/L CH₃ONa/CH₃OH 溶液, 15 mL 无水 CH₃OH 作溶剂, 室温下搅拌反应 4 h。反应过程中薄层色谱 TLC 监测, 待反应完全后, 加入适量硅胶粉末减压浓缩, 得到干燥的黄色粉末。经硅胶柱层

析分离,先用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯})=1 : 1$ 洗脱,再换 $V(\text{氯仿}) : V(\text{甲醇})=5 : 1$ 混合溶剂洗脱,得到化合物Ⅳ,白色固体 0.09 g,收率 82.4%。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ : 8.14 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-6), 6.44 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-5), 5.49 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, OH), 5.07 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, OH), 4.98 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, OH), 4.74 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-1'), 4.46 (t, $J = 5.4$ Hz, 1H, OH), 3.67~3.62 (m, 1H, H-3'), 3.47~3.41 (m, 1H, H-2'), 3.37~3.34 (m, 1H, H-4'), 3.22~3.17 (m, 1H, H-6'), 3.17~3.14 (m, 1H, H-6'), 3.11 (m, 1H, H-5'), 2.37 (s, 3H, H-CH₃)。 $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, DMSO), δ : 174.70, 161.83, 156.19, 142.26, 116.69, 104.11, 77.79, 76.82, 74.40, 70.08, 61.36, 15.73。 IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3321(O—H), 2885(C—H), 1640(C=O), 1605(C=C), 1434(C—H), 1362(C—H), 1251(C—O), 1193(C—O), 1060(C—O), 989(C—H), 838(C—H)。 HR-ESI/MS, (m/z): $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$, 计算值 $[\text{M}+\text{Na}]^+=311.0743$, 理论值 311.0740。

1.3 麦芽酚- β -D-葡萄糖苷(Ⅳ)的 Py-GC/MS 分析方法

1.3.1 热裂解条件

取适量固体样品,加入石英管中,放置于裂解器的加热丝中,裂解氛围:氮气,对样品进行 300、600、900 °C 的热裂解分析。Py-GC/MS 条件为:热裂解探头的起始温度 50 °C,升温速率 5 °C/ms,最终升至 300、600 和 900 °C,分别保持 15 s。

1.3.2 GC/MS 分析条件

HP-5MS 毛细管柱 (30 m \times 250 μm \times 0.25 μm); 进样口温度:280 °C;升温程序:40 °C(保持 2 min), 6 °C/min 的速率升至 280 °C,保持 7 min;载气:氮气, 1 mL/min,分流比 50 : 1;电离方式:EI 离子源,电离能量 70 eV;传输线温度:280 °C;离子源温度:230 °C;四极杆温度:150 °C;质量扫描范围:50~550 m/z ;采用标准质谱库 NIST 谱库进行定性分析。

1.4 感官评吸

称取麦芽酚 0.13 g,麦芽酚糖苷 0.26 g,分别用无水乙醇溶解并定容至 1.5 mL,采用香精香料注射机分别将上述两种香料溶液添加到空白卷烟烟支中,每支卷烟加香 10 μL ,加香起始点 2 mm,加香终止点 58 mm。空白对照为加入等量无水乙醇溶液的烟支。将上述空白对照烟支和加香处理过的烟支置于温度 (22 \pm 2) °C、相对湿度 60% \pm 2% 的恒温恒湿箱中平衡 48 h 以上。参照 GB 5604.4—2005 的感官评吸标准,组织 10 个以上专家进行评吸,并对评吸结果进行分析。

2 结果与讨论

2.1 化合物Ⅲ合成方法的选择

麦芽酚与溴代四乙酰葡萄糖反应时,首先尝试 Koenigs-Knorr 法^[14],以新制备的硅胶负载的碳酸银

为催化剂,4A 分子筛为吸水剂,加热回流反应 8 h,薄层色谱 TLC 监测有两个产物生成,极性较小的为化合物Ⅲ,极性较大的为 2,3,4,6-四乙酰葡萄糖。延长反应时间,化合物Ⅲ不再增加,2,3,4,6-四乙酰葡萄糖进一步增多。可能的原因是,反应体系中少量的水会导致溴代四乙酰葡萄糖发生水解生成 2,3,4,6-四乙酰葡萄糖。Koenigs-Knorr 法合成化合物Ⅲ,收率中等,为 43.9%。

采用相转移催化体系合成Ⅲ,结果如表 1 所示。首先,采用经典的相转移催化体系(方法 1),二氯甲烷做溶剂,10% NaOH 水溶液为碱性缚酸剂, TBAB 为相转移催化剂,加热回流反应 9 h,收率为 40.2%,继续延长反应时间或改变反应物投料比,收率均无明显变化。为了提高反应收率,尝试用文献[15]报道的丙酮和 10% KOH 体系,并且不加 TBAB(方法 2),室温下反应 9 h,收率为 45.3%。在此基础上,加入相转移催化剂 TBAB(方法 3),反应速度明显加快,产物收率有所提高(55.6%)。对比方法 1 和 3,丙酮作为溶剂比二氯甲烷作为溶剂反应效果更好。对比方法 2 和 3,相转移催化剂 TBAB 能加快反应速度,提高反应收率。考虑到反应体系碱性的强弱对溴代糖水解等副反应的发生有影响,因此,重点考察了碱对反应的影响(丙酮为溶剂, TBAB 为相转移催化剂)。用碱性较弱的 10% K₂CO₃ 水溶液代替 10% KOH 水溶液(方法 4),收率较低,只有 30.8%。之后,尝试用无水 K₂CO₃ 固体代替 10% K₂CO₃ 水溶液(方法 5),发现反应速度明显加快,反应 4 h,原料麦芽酚几乎消失,收率达 75.6%。继续延长反应时间,超过 5.5 h,副产物增多,收率降低。因此,选择方法(5)作为合成化合物Ⅲ的方法。

表 1 碱和相转移催化剂对反应收率的影响

Table 1 Effect of base and phase transfer catalyst on the yield of compound Ⅲ

方法	碱(质量分数)	相转移催化剂	溶剂	反应温度/°C	反应时间/h	收率/%
1	10% NaOH 水溶液	TBAB	二氯甲烷	加热回流	9	40.2
2	10% KOH 水溶液	—	丙酮	室温	9	45.3
3	10% KOH 水溶液	TBAB	丙酮	室温	9	55.6
4	10% K ₂ CO ₃ 水溶液	TBAB	丙酮	室温	9	30.8
5	无水 K ₂ CO ₃	TBAB	丙酮	室温	4	75.6

注:实验条件为 $n(\text{I}) : n(\text{II})=1.0 : 1.2$, $n(\text{TBAB}) : n(\text{I})=0.3 : 1$, 无水碳酸钾 3.20 g, 10% 碱溶液 2 mL。

分析可能的原因为,方法 1~4 均使用碱性水溶液作为缚酸剂,由于反应体系中有水存在,溴代四乙酰葡萄糖易发生水解,从而生成 2,3,4,6-四乙酰葡萄糖,导致反应收率下降。实验中也发现,用薄层

色谱 TLC 监测反应时, 化合物 III 下面的点是溴代四乙酰葡萄糖的水解产物 2,3,4,6-四乙酰葡萄糖。而方法 5 采用固体 K_2CO_3 作为缚酸剂, 固体 K_2CO_3 在整个反应体系中有一个溶解平衡, 反应中生成的 HBr 与溶解的 K_2CO_3 反应后, 就会有一部分固体 K_2CO_3 溶解, 可以降低反应体系的 pH, 同时反应是在无水体系中进行的, 可尽量减少溴代四乙酰葡萄糖水解等副反应的发生。因此, 糖苷化反应收率有所提高。

2.2 化合物 III 和 IV 的结构解析和构型解析

利用核磁共振氢谱、碳谱、红外光谱和高分辨质谱, 对化合物 III 和 IV 的结构进行了确证。由 1H NMR 谱数据可知, 化合物 III 和 IV 中均含有吡喃环 [III: δ 7.64 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-6), 6.34 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-5), 2.32 (s, 3H, H-CH₃); IV: 8.14 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-6), 6.44 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-5), 2.37 (s, 3H, H-CH₃)] 和糖基 [III: H-1', 2', 3', 4', 5', 6', δ 3.63~5.36; IV: H-1', 2', 3', 4', 5', 6', δ 3.11~4.74]。化合物 III 和 IV 的区别在于, 化合物 III 含有 4 个乙酰基, 乙酰基上氢的信号峰为 δ 2.14 (s, 3H)、2.05 (s, 3H)、2.03 (d, 6H), 而化合物 IV 则不含有乙酰基, 没有这几个氢信号峰。化合物 IV 中含有 4 个—OH 氢信号峰 (δ 5.49、5.07、4.98、4.46), 为化合物 III 脱去乙酰基生成的—OH。在 ^{13}C NMR 谱上, 化合物 III 含有 4 个乙酰基 [C=O, δ 170.47、170.12、170.05、169.54; CH₃, δ 20.87、20.66、20.62(2C)], 化合物 IV 中则不含有乙酰基, 没有这些碳信号峰。化合物 III 和 IV 中碳信号峰 (III: δ 173.67、15.24; IV: δ 174.70、

15.73) 分别为吡喃环上的羰基、甲基碳信号峰。另外, 化合物 III 和 IV 中碳信号峰 (III: δ 161.31、153.75、141.24、117.34; IV: δ 161.83、156.19、142.26、116.69) 为吡喃环上双键碳信号峰。

化合物 III 的红外光谱中, 1747、1652 cm^{-1} 分别为乙酰基羰基、吡喃环上酮羰基 C=O 双键伸缩振动吸收带, 而在化合物 IV 中, 1640 cm^{-1} 为吡喃环上酮羰基 C=O 双键伸缩振动吸收带, 没有乙酰基羰基 C=O 双键伸缩振动吸收带, 而是出现了 3321 cm^{-1} 羟基缔合状态的伸缩振动吸收带。综合氢谱、碳谱和红外光谱可见, 化合物 III 中含有乙酰基, 而经过脱乙酰基反应后, 化合物 IV 中不含乙酰基, 含有—OH。

从 HRMS 数据看, 对于化合物 III, 计算 $C_{20}H_{24}O_{12}$: 457.1346 [M+H]⁺, 实测 457.1339 [M+H]⁺。对于化合物 IV, 计算 $C_{12}H_{16}O_8$: 311.0743 [M+Na]⁺, 实测 311.0740 [M+Na]⁺。数据均在合理误差范围内, 从而证实了化合物 III 和 IV 的结构。

化合物 III 和 IV 的糖苷键构型可以从吡喃糖环上端基质子 (H-1') 的偶合常数 ($J_{1,2}$) 来判断^[16]。D-葡萄糖苷为 α 构型时, 其偶合常数 $J_{1,2}=2\sim 4$ Hz, D-葡萄糖苷为 β 构型时, 其偶合常数为 $J_{1,2}=6\sim 8$ Hz。化合物 III 中 H-1' 化学位移 5.36, 偶合常数 $J_{1,2}=7.8$ Hz; 化合物 IV 中 H-1' 化学位移 4.74, 偶合常数 $J_{1,2}=7.8$ Hz。因此, 化合物 III 和 IV 都为 β 构型糖苷。

2.3 化合物 IV 的热裂解产物分析

化合物 IV 在 300、600 和 900 $^{\circ}C$ 下的热裂解产物分析结果如表 2 所示。

表 2 不同温度下化合物 IV 的热裂解产物
Table 2 Pyrolysis products of maltol- β -D-glycoside at different temperatures

序号	保留时间/min	裂解产物	结构式	匹配度	相对峰面积/%		
					300 $^{\circ}C$	600 $^{\circ}C$	900 $^{\circ}C$
1	3.26	氧气	<chem>O2</chem>	98	22.91	9.16	1.35
2	3.64	丙酮	<chem>CC(=O)C</chem>	97	46.57	3.84	8.89
3	4.92	苯	<chem>c1ccccc1</chem>	92	—	—	3.42
4	7.83	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	<chem>CC(=O)CC(O)C</chem>	93	6.29	1.65	2.01
5	13.90	呋喃酮	<chem>Cc1cc(O)c(=O)o1</chem>	96	—	—	1.06
6	15.12	麦芽酚	<chem>CC1=CC(=O)C(O)O1</chem>	97	—	83.04	74.22
7	16.49	萘	<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	90	—	—	1.01
8	23.52	1,6-脱水葡萄糖	<chem>O=C1C(O)C(O)C(O)O1</chem>	90	24.23	2.31	8.04

由表2可知,在300℃下,由于裂解温度相对较低,产物组分较少,裂解产物中含量最高的组分为丙酮(3.64 min),其次为1,6-脱水葡萄糖(23.52 min),未检测到麦芽酚的生成。随着温度的升高,糖苷键断裂生成的麦芽酚明显增多,600、900℃下的裂解产物主要是麦芽酚,归一化质量分数分别为83.04%和74.22%。除此之外,还有少量的4-羟基-4-甲基-2-戊酮和呋喃酮。4-羟基-4-甲基-2-

戊酮天然存在于烤烟烟叶、烟气中,具有芳香气味。呋喃酮具有强烈的焙烤焦糖香、果香和菠萝样香气,广泛用作食品、烟草等的增香剂。从Py-GC-MS分析结果来看,麦芽酚糖苷受热能够裂解产生许多香味成分,并且在600℃的热裂解情况最好。

2.4 感官评吸

添加麦芽酚和麦芽酚糖苷的卷烟评吸结果如表3所示。

表3 添加麦芽酚及其糖苷实验卷烟的评吸结果

Table 3 Sensory evaluation of test cigarettes containing maltol or its compound IV

样品	光泽	香气	谐调	杂气	刺激性	余味
空白对照	光泽油润	香气淡薄、较粗糙	尚谐调	略有杂气	较有刺激	尚净尚舒适
加麦芽酚	光泽油润	香气充足、稍粗糙	谐调	无杂气	略有刺激	较净较舒适,前半段香气丰满,后半段香气不足
加麦芽酚糖苷	光泽油润	香气丰满、细腻	谐调	无杂气	无刺激	纯净舒适,前后香气差异不明显

由表3可知,与空白对照卷烟相比,添加麦芽酚和麦芽酚糖苷的卷烟在香气、谐调、杂气、刺激性、余味方面均有所改善。添加麦芽酚糖苷的卷烟香气丰满、细腻,余味纯净舒适,并且在抽吸时前后几口的香气差异不明显,即释香较均匀。添加麦芽酚的卷烟香气充足、稍粗糙,余味较净较舒适,但是抽吸时香气释放呈前多后少的趋势。可见,麦芽酚糖苷作为香料前体,能够改善卷烟的抽吸品质,同时对香气有缓释作用,使释香均匀。

3 结论

采用溴代四乙酰葡萄糖(II)为糖基供体,与麦芽酚(I)反应合成麦芽酚-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-葡萄糖苷(III)和麦芽酚- β -D-葡萄糖苷(IV)。在合成化合物III的过程中,分别探索了Koenigs-Knorr法和相转移催化法,Koenigs-Knorr法反应时间长,收率较低,为43.9%;相转移催化法反应条件温和,反应时间短,收率高达75.6%。用甲醇钠/甲醇体系可以便捷地将化合物III水解成化合物IV,收率82.4%。结合Py-GC-MS分析与感官评吸,目标糖苷IV受热裂解能产生麦芽酚等特征香味成分,添加到卷烟中能提高卷烟的香气品质,因此,具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] DZIADAS M, JELEŃ H H. Comparison of enzymatic and acid hydrolysis of bound flavor compounds in model system and grapes[J]. *Food Chemistry*, 2016, 190: 412-418.
- [2] HECKMAN R A, DUBE M F, Lynn D, *et al.* The role of tobacco precursors in cigarette flavor[J]. *Recent Advances in Tobacco Science*, 1981, 7: 107-153.
- [3] XIE Wancui (解万翠), GU Xiaohong (顾小红), GAO Yanxiang (高彦祥), *et al.* Thermal decomposition study of leaf alcohol-glycoside by TGA, DSC and simultaneous Py-GC-MS analysis[J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)* (江苏大学学报:自然科学版), 2006, 27(6): 475-479.
- [4] LEI Sheng (雷声), YANG Xihong (杨锡洪), XIE Wancui (解万翠),

- et al.* Synthesis and structural characterization of rhodinol- β -D-glucosidically bound flavor precursors linkage[J]. *Modern Food Science and Technology* (现代食品科技), 2015, 31(10): 163-167.
- [5] DUAN Haibo (段海波), XIE Wancui (解万翠), JIANG Li (姜黎), *et al.* Application of rhodinol- β -D-glycoside in cigarette flavoring and slow aroma-releasing[J]. *Tobacco Science & Technology* (烟草科技), 2019, 52(4): 57-64.
- [6] XIE W C, TAN Z C, GU X H, *et al.* Thermal decomposition of two synthetic glycosides by TG, DSC and simultaneous Py-GC-MS analysis[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 87(2): 505-510.
- [7] MU Min (穆旻), ZHENG Fuping (郑福平), SUN Baoguo (孙宝国), *et al.* The synthesis of maltol and ethylmaltol and the application in food industry[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology* (中国食品学报), 2006, 6(1): 407-410.
- [8] National Health and Family Planning Committee (国家卫生计生委). National food safety standard for the use of food additives: GB 2760—2014[S]. Beijing: China National Standardization Administration (国家标准化管理委员会), 2015.
- [9] LI Yanling (黎艳玲), LI Yabai (李亚白), DENG Changjian (邓昌健), *et al.* Studies on synthesis, characterization and pyrolysis of zinc (II) and calcium (II) complex compounds of maltol and ethyl maltol[J]. *Tobacco Science & Technology* (烟草科技), 2012, 45(6): 41-44.
- [10] XU Suixu (徐绥绪), WANG Naili (王乃利), LI Yinghui (李英辉). The isolation and identification of 2-methyl-pyrone-3- β -glucoside from Chinese red ginseng[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica* (药学报), 1986, 21(1): 71-72.
- [11] LI Qiwan (黎其万), HUANG Weiping (黄唯平). Synthesis of maltol and maltol-3-O- β -D-glucoside[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry* (合成化学), 2004, 12(4): 391-393.
- [12] YANG Hongxi (杨洪锡), XIE Wancui (解万翠), WANG Weimin (王维民), *et al.* Synthesis and characterization of β -D-glucopyranosides flavor precursors[J]. *Food Science* (食品科学), 2007, 28(11): 179-182.
- [13] ZENG Hongyao (曾鸿耀), LIAO Liangcong (廖良聪), WANG Yinghong (王英红). One-pot synthesis of per-O-acetylated glycopyranosyl bromides from reducing sugars[J]. *Chemical Reagents* (化学试剂), 2013, 35(7): 649-652.
- [14] ZHANG Gaihong (张改红), BAI Bing (白冰), YANG Jing (杨静), *et al.* Synthesis and pyrolysis of 5-methyl furfuryl alcohol- β -D-glucopyranoside[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2019, 36(2): 271-276.
- [15] GUO Ruixia (郭瑞霞), LI Wei (李伟), HAN Weirong (韩卫荣). Synthesis of 7-hydroxyflavone glycoside[J]. *Chemical Reagents* (化学试剂), 2008, 30(2): 123-124, 134.
- [16] PEI Yuehu (裴月湖), HUA Huiming (华会明), LI Zhanlin (李占林), *et al.* Application of nuclear magnetic resonance to the determination of the configuration of glycoside bond[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica* (药学报), 2011, 46(2): 127-131.