

愈创木酚- β -D-葡萄糖苷的合成及其加香应用

张改红¹, 石栋栋¹, 庞登红², 白冰¹, 毛多斌^{1*}, 黄龙^{2*}

(1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 湖北中烟工业有限责任公司, 湖北 武汉 430000)

摘要: 以乙酰溴- α -D-葡萄糖 (I) 和愈创木酚 (II) 为原料, 分别采用银盐法、相转移催化法和离子液体法, 合成了愈创木酚-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-葡萄糖苷 (III); 中间体 III 脱去乙酰基得到了目标产物愈创木酚- β -D-葡萄糖苷 (IV)。中间体及产物结构经 ¹HNMR、¹³CNMR、FTIR 和 HRMS 确认。通过 TG-DSC 和感官评吸分别考察了糖苷 IV 的热稳定性和加香效果。结果表明, 3 种方法均可得到中间体 III, 离子液体法优于相转移催化法及银盐法。离子液体法的反应条件为: 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([bmim]BF₄) 为催化剂, 无水 K₂CO₃ 为缚酸剂, 二氯甲烷为溶剂, $n(\text{II}):n(\text{I}):n(\text{催化剂})=1.0:1.0:0.3$, 室温反应 4 h, 在该条件下糖苷 III 的收率为 52.6%。糖苷 III 在甲醇钠/甲醇体系中脱去乙酰基, 得到目标糖苷 IV, 收率 77.4%。TG-DSC 结果表明, 糖苷 IV 在 228.0 °C 以下具有较好的热稳定性。将糖苷 IV 添加于卷烟中能改善香气品质。

关键词: 糖苷化; 离子液体; 愈创木酚- β -D-葡萄糖苷; 热稳定性; 加香

中图分类号: O629.13 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)10-2099-06

Synthesis of guaiacol- β -D-glucopyranoside and its flavoring application

ZHANG Gaihong¹, SHI Dongdong¹, PANG Denghong², BAI Bing¹,
MAO Duobin^{1*}, HUANG Long^{2*}

(1. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China; 2. China Tobacco Hubei Industrial Co., Ltd., Wuhan 430000, Hubei, China)

Abstract: The target product guaiacol- β -D-glucoside (IV) was obtained from deacetylation of intermediate guaiacol-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucoside (III), which was synthesized from 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl bromide (I) and guaiacol (II) by silver salt method, phase transfer catalysis method and ionic liquid method, respectively. The structures of intermediate III and product IV obtained were firstly confirmed by ¹HNMR, ¹³CNMR, FTIR and HRMS. Then, the thermal stability and flavoring effect of target product IV were investigated by TG-DSC and sensory evaluation. The results showed that intermediate III could be synthesized by all of the three above-mentioned methods with ionic liquid method superior to phase transfer catalysis and silver salt methods. The yield of intermediate III produced by ionic liquid method reached 52.6% under the reaction conditions: 1-Butyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate ([bmim]BF₄) as catalyst, anhydrous potassium carbonate as acid binding agent, dichloromethane as solvent, $n(\text{II}):n(\text{I}):n(\text{catalyst})=1.0:1.0:0.3$, room temperature and reaction time of 4 h. The glycoside IV obtained from acetyl group removal of intermediate III in sodium methoxide/methanol system had a yield of 77.4%. TG-DSC result demonstrated that the targeted compound had good thermal stability below 228.0 °C. Moreover, adding glycoside IV to cigarettes improved the aroma quality.

Key words: glycosylation; ionic liquids; guaiacol- β -D-glucoside; thermal stability; flavoring

糖苷键合态香料前体, 又被称为潜香化合物, 本身性质稳定, 不易挥发损失, 不易氧化分解, 但是植物生长过程中形成的次级代谢产物, 这类物质在辐射、加热等条件下能够逐渐释放出特征香气物

收稿日期: 2022-03-24; 定用日期: 2022-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220267

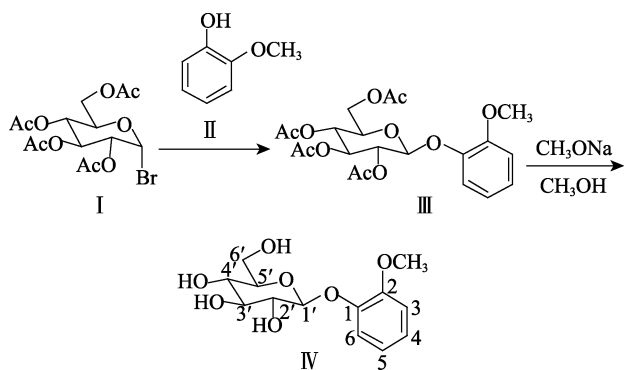
基金项目: 河南省科技攻关计划项目 (192102110212)

作者简介: 张改红 (1980—), 女, 副教授, 博士, E-mail: 50654048@qq.com。联系人: 毛多斌 (1962—), 男, 教授, E-mail: maoduobin@sohu.com; 黄龙 (1973—), 男, 研究员, E-mail: huanglonghbzy@163.com。

质,从而达到缓释香味物质的效果^[1-5],此类化合物在食品、烟草等领域发挥重要作用。

愈创木酚具有水果香、焦酱香^[6],主要用于配制咖啡、香草和烟草等类型香精,但是愈创木酚易挥发,空气中易氧化,稳定性差^[7],故提高其稳定性是此类化合物发挥最大功效和作用的关键。糖基化是一种非常有效的解决方法,即将酚分子和葡萄糖结合制备糖苷类化合物。糖苷的引入可改变母体分子结构,改善其稳定性。目前,麦芽酚葡萄糖苷^[8]、百里香酚葡萄糖苷^[9]等已见文献报道,麦芽酚糖苷为白色固体,常温下性质稳定,通过热解释放出麦芽酚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮和呋喃酮等具有焙烤焦糖香、果香和菠萝样香气的香味物质。而愈创木酚- β -D-葡萄糖苷的合成报道较少,DIGNUMA 等^[10]合成了愈创木酚- β -D-葡萄糖苷,收率仅为 18%。MAYR 等^[11]合成了愈创木酚- β -D-葡萄糖苷,糖苷化一步收率为 34%。

由于文献报道的愈创木酚- β -D-葡萄糖苷的合成收率均较低,为提高其合成收率,本文分别采用银盐法、相转移催化法及离子液体(ILs)催化法来合成目标糖苷,并对 3 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 TG-DSC 对目标糖苷的热稳定性进行考察,通过感官呼吸探讨目标糖苷的加香效果,为进一步开发热稳定型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

愈创木酚(质量分数 99%)、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([bmim]BF₄)、1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎓([bmim]Cl)、1-丁基-3-甲基溴化咪唑鎓([bmim]Br)、无水碳酸钾(质量分数均为 99%)、其他溶剂及试剂,国药集团化学试剂有限公司;乙酰溴- α -D-葡萄糖(质量分数 98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;4A 分子筛,阿法埃莎(天津)化学有限公司;四丁基溴化铵(TBAB,质量分数 99%),北京百灵

威科技有限公司;空白烤烟型卷烟样品,河南中烟工业有限责任公司。

AVANCE III 600 MHz 超导核磁共振波谱仪(TMS 为内标),瑞士 Bruker 公司;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;STA 449 F3 热重/差热同步热分析仪,德国 Netzsch 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 愈创木酚-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-葡萄糖苷(III)的合成

1.2.1.1 银盐法

向 100 mL 三口圆底烧瓶中依次加入 1.25 g (10 mmol) 愈创木酚(II)、5.14 g (12.5 mmol) 乙酰溴- α -D-葡萄糖(I)、5 g 4A 分子筛、30 mL 二氯甲烷,搅拌条件下加入新制备的硅胶负载的 Ag₂CO₃ 催化剂 4.1 g (15 mmol),避光条件下加热搅拌,回流反应 7 h,反应过程中通过薄层色谱(TLC)监测,用 *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=3:1 的混合溶剂作为展开剂。反应完全后,停止搅拌,将溶液过滤,滤液减压浓缩,得到红棕色膏体,用 200~300 目硅胶柱层析分离,用 *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=3:1 的混合溶剂洗脱,得到白色固体化合物 III 1.32 g,收率为 29.0%。

1.2.1.2 相转移催化法

向 500 mL 三口圆底烧瓶中依次加入 2.5 g (20 mmol) 愈创木酚、适量碱[如 32 g (230 mmol) 无水碳酸钾]、250 mL 溶剂(如二氯甲烷)、10 g 4A 分子筛、2.0 g (6.0 mmol) TBAB。室温搅拌下,将 8.1 g (20 mmol) 乙酰溴- α -D-葡萄糖溶于 100 mL 溶剂中并滴入反应液,滴加完毕,继续搅拌反应,反应过程中用 TLC 监测,用 *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=3:1 的混合溶剂作为展开剂。反应完全后,停止搅拌,将溶液过滤,滤液减压浓缩,得到棕色膏体。用 200~300 目硅胶柱层析分离,用 *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=3:1 混合溶剂洗脱,收集含有目标产物的溶液进行减压浓缩,得到化合物 III 3.66 g,收率 40.3%。

1.2.1.3 离子液体催化法

向 500 mL 三口圆底烧瓶中依次加入 2.5 g (20 mmol) 愈创木酚、32 g (230 mmol) 无水碳酸钾、250 mL 二氯甲烷、10 g 4A 分子筛、6.0 mmol 催化剂(如 1.4 g [bmim]BF₄)。室温搅拌下,将 8.1 g (20 mmol) 乙酰溴- α -D-葡萄糖溶于 100 mL 二氯甲

烷中并滴入反应液, 滴加完毕, 继续搅拌反应 4 h, 反应过程中用 TLC 监测, 用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 3 : 1$ 的混合溶剂作为展开剂。反应完全后, 停止搅拌, 将溶液过滤, 滤液减压浓缩, 得到棕色膏体。用 200~300 目硅胶柱层析分离, 用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 3 : 1$ 的混合溶剂洗脱, 收集含有目标产物的溶液进行减压浓缩, 得到化合物 III 4.78 g, 收率 52.6%。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ : 7.12 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-6), 7.07 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-5), 6.91 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-3), 6.88 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-4), 5.30~5.29 (m, 2H, H-3'+H-2'), 5.28 (m, 1H, H-5'), 5.19~5.10 (m, 1H, H-4'), 4.96 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-1'), 4.27 (m, 1H, H-6'), 4.16 (m, 1H, H-6'), 3.82 (s, 3H, H-OCH₃), 2.09 (s, 3H, H-Ac), 2.08 (s, 3H, H-Ac), 2.04 (s, 6H, 2×H-Ac)。 $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3), δ : 170.66, 170.33, 169.45, 169.42, 150.74, 146.13, 124.77, 120.85, 120.31, 112.76, 100.88, 72.65, 71.96, 71.25, 68.47, 61.97, 56.02, 20.73, 20.68, 20.67, 20.63。IR (KBr), ν/cm^{-1} : 2925, 2845, 1744, 1500, 1369, 1224, 1072, 1039, 905, 757, 700。HR-ESI/MS, m/Z : $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$: 计算值 472.1813, 实测值 472.1813。

1.2.2 愈创木酚- β -D-葡萄糖苷 (IV) 的合成

向 500 mL 圆底烧瓶中依次加入 1.82 g (4 mmol) III, 8 mL 新制备的 0.2 mol/L $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液, 150 mL 无水甲醇, 室温搅拌 6 h。反应过程中用 TLC 监测 [先用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 3 : 1$ 展开, 后用 $V(\text{氯仿}) : V(\text{甲醇}) = 5 : 1$ 展开], 反应完全后, 停止搅拌, 向溶液中添加适量硅胶, 减压浓缩, 得到淡黄色粉末, 经硅胶柱层析分离纯化, 先用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 3 : 1$ 洗脱, 后用 $V(\text{氯仿}) : V(\text{甲醇}) = 5 : 1$ 洗脱, 收集含有目标产物的溶液, 再减压浓缩, 得到白色固体化合物 IV 0.88 g, 收率 77.4%。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_3OD), δ : 7.19 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-6), 7.02 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H, H-5+H-3), 6.92 (m, 1H, H-4), 4.91 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, H-1'), 3.90 (m, 1H, H-3'), 3.88 (s, 3H, H-OCH₃), 3.71 (dd, $J = 12.2, 3.8$ Hz, 1H, H-2'), 3.54~3.50 (m, 2H, H-5'+H-4'), 3.4 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, H-6')。 $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CD_3OD), δ : 149.51, 146.70, 122.71, 120.90, 116.76, 112.39, 101.46, 76.80, 76.45, 73.53, 69.95, 61.10, 55.28。IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3378, 2925, 2848, 1599, 1500, 1453, 1369, 1253, 1215, 1081, 1018, 893, 839, 742。HR-ESI/MS, m/Z : $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 计算值 309.0945, 实测值 309.0950。

1.3 TG-DSC 分析

采用热重/差热同步热分析仪对糖苷 IV 进行热

重分析和差示扫描量热分析。载气 N_2 , 流量 35 mL/min, 试样量 5~10 mg, 升温速率为 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围: 室温~700 $^\circ\text{C}$ 。

1.4 感官评吸

称取愈创木酚 0.12 g, 愈创木酚- β -D-葡萄糖苷 (IV) 0.28 g, 分别用无水乙醇溶解并定容至 1.0 mL, 采用自动注射加香仪分别将上述两种香料溶液添加到未加香空白卷烟烟支中, 每支卷烟加香 10 μL , 空白对照为加入等体积量无水乙醇的烟支。将上述空白对照烟支和加香处理过的烟支置于温度 (22±1) $^\circ\text{C}$ 、相对湿度 60%±3% 的恒温恒湿箱中平衡 48 h 以上。参照 GB 5606.4—2005《卷烟第 4 部分: 感官技术要求》, 组织 7 位专家进行评吸并按照卷烟感官质量标准打分, 对评吸结果进行分析。

2 结果与讨论

2.1 化合物 III 合成方法探讨

糖苷化反应的核心问题是立体选择性和收率, 即如何高效、高收率地得到单一构型的产物。根据离去基团的不同, 通常将糖供体分为三类: 三氯乙酰亚胺酯^[12]、全乙酰基或苯甲酰基类糖基供体^[13]、卤代糖^[14]。其中, 溴代糖作为糖基供体时, 反应条件温和, 易于控制, 可得到单一 β 构型产物^[15]。因此, 本文以乙酰溴- α -D-葡萄糖作为糖基供体, 分别尝试了银盐法、相转移催化法、离子液体催化法来合成化合物 III。课题组前期^[16]探索并优化了银盐法合成 5-甲基糠醇-2,3,4,6-四-*O*-乙酰基- β -D-葡萄糖苷, 因此在合成化合物 III 时, 直接采用优化后的银盐法, 以硅胶负载的 Ag_2CO_3 为催化剂, 4A 分子筛为干燥剂, 二氯甲烷为溶剂, 加热条件下反应 7 h, TLC 监测有 3 个产物生成: 极性较小的为 2,3,4,6-四乙酰葡萄糖; 极性中等的为化合物 III; 还有一个极性较大的未知物, 可能是酚在银盐条件下生成的副产物。延长反应时间, 化合物 III 不再增加, 用银盐法合成化合物 III, 收率较低, 为 29.0%。

由于银盐法收率较低, 考虑到酚在碱性条件下, 亲核性增强, 因此, 尝试采用碱性条件下的相转移催化法合成化合物 III, 结果如表 1 所示。

由表 1 中实验 (1) 可见, 采用经典的相转移催化体系^[17], 以质量分数为 10% 的 NaOH 水溶液作为碱性缚酸剂, CH_2Cl_2 - H_2O 双相体系为溶剂, TBAB 为相转移催化剂, 加热回流反应, 收率为 30.5%, 反应中 TLC 监测, 有两个明显的产物生成: 含量较多的为极性较小的 2,3,4,6-四乙酰葡萄糖; 含量较少的为极性较大的化合物 III。可能原因是反应体系中

的水会导致化合物 I 发生水解生成 2,3,4,6-四乙酰葡萄糖, 继续延长反应时间, 收率并未明显增加。实验(2)参考课题组前期方法^[8], 仅以丙酮为溶剂, 无水碳酸钾固体作为碱性缚酸剂, TBAB 为相转移催化剂, 室温反应, 收率为 35.4%, TLC 监测, 发现仍有 2,3,4,6-四乙酰葡萄糖, 化合物 III 的量较少。实验(3)用二氯甲烷代替丙酮为溶剂, 化合物 III 的收率有所提高(40.3%)。为了缩短反应时间、提高反应收率, 实验(4)继续探索了二氯甲烷作溶剂, 加热回流下反应, 化合物 III 的收率与实验(3)相比并未明显增加(39.5%), 反应液的颜色较室温反应〔实验(3)〕时明显加深, 体系复杂。利用相转移催化法合成化合物 III, 与文献[10-11]报道的方法相比, 由于添加相转移催化剂 TBAB, 并将缚酸剂由 NaOH 换成碳酸钾, 收率有所提高, 但并不理想。

表 1 催化剂对化合物 III 收率的影响

Table 1 Effect of catalysts on yield of compound III

序号	碱	催化剂	溶剂	反应温度/°C	反应时间/h	收率/%
1	NaOH 水溶液	TBAB	二氯甲烷	加热回流	5	30.5
2	无水碳酸钾	TBAB	丙酮	室温	12	35.4
3	无水碳酸钾	TBAB	二氯甲烷	室温	12	40.3
4	无水碳酸钾	TBAB	二氯甲烷	加热回流	5	39.5
5	无水碳酸钾	[bmim]Cl	二氯甲烷	室温	4	42.1
6	无水碳酸钾	[bmim]Br	二氯甲烷	室温	4	46.2
7	无水碳酸钾	[bmim]BF ₄	二氯甲烷	室温	4	52.6

注: 反应条件为: $n(\text{I}) : n(\text{II}) = 1 : 1$, $n(\text{TBAB}) : n(\text{I}) = 0.3 : 1$, $n(\text{ILs}) : n(\text{I}) = 0.3 : 1$, 无水碳酸钾 32 g, 质量分数 10% 的 NaOH 水溶液 2 mL。

离子液体作为绿色溶剂和催化剂, 具有不易挥发、稳定性好、氢键酸碱碱性可调等独特性质, 并且可以循环使用, 应用在糖苷化合物的合成中, 可以达到和相转移催化反应相当的收率^[18-19], 因此, 尝试了离子液体催化合成化合物 III〔实验(5)、(6)、(7)〕。以无水碳酸钾固体作为碱性缚酸剂、二氯甲烷为溶剂, 3 种离子液体代替相转移催化剂 TBAB 催化反应。结果表明, [bmim]BF₄〔实验(7)〕催化效果最好, 收率为 52.6%, [bmim]Br 次之〔实验(6)〕, 收率为 46.2%, [bmim]Cl 催化效果略差〔实验(5)〕, 收率为 42.1%。由此可见, [bmim]BF₄ 能较好地催化化合物 III 的合成, 副产物少、产物收率高, 明显优于文献[10-11]报道的方法。因此, 选择实验(7)的条件作为合成化合物 III 的最佳条件。分析可能的原因是, 离子液体法相对于传统相转移催化法, 反应体系中不需要用水作溶剂, 解决了糖苷在水中温度高容易分解的问题, 故收率提高。同

样是在无水条件下, 实验(7)相对实验(2~4)来说, 收率有所提高, 可能的原因是离子液体的催化效果要优于 TBAB, 离子液体在糖苷化反应中既可作为催化剂也可作为溶剂^[18], 并且催化剂和产物易分离^[20]。

糖苷合成中糖苷化是关键的一步, 本研究中采用银盐法、相转移催化法和离子液体法 3 种糖苷化方法来合成化合物 III, 其中银盐法以硅胶负载的 Ag₂CO₃ 为催化剂, 反应体系复杂, 收率仅为 29.0%, 并且硅胶负载的 Ag₂CO₃ 要现制现用, 否则很容易变质失去催化活性; 相转移催化法中, 以 TBAB 为相转移催化剂, 无水碳酸钾为缚酸剂, 操作简单, 收率为 40.3%; 离子液体法中, 以 [bmim]BF₄ 为催化剂, 反应时间短(4 h)、条件温和、收率达 52.6%, 高于文献[10-11]报道的方法, 为合成化合物 III 的最优方法。

2.2 化合物 III 和 IV 的结构解析

中间体 III 和目标产物 IV 的结构经核磁共振氢谱、碳谱、红外光谱和高分辨质谱确证。

由 ¹H NMR 谱数据可知, 化合物 III 和 IV 均含有苯环氢信号峰(III: H-3, 4, 5, 6, $\delta = 6.88 \sim 7.12$, IV: H-3, 4, 5, 6, $\delta = 6.92 \sim 7.19$) 及苯环 2 位上的甲氧基氢信号峰(III: H-OCH₃, $\delta = 3.82$; IV: H-OCH₃, $\delta = 3.88$)。另外, 化合物 III 和 IV 中均含有糖基(III: H-1', 2', 3', 4', 5', 6', $\delta = 4.16 \sim 5.30$; IV: H-1', 2', 3', 4', 5', 6', $\delta = 3.42 \sim 4.91$)。化合物 III 和 IV 的区别在于, 化合物 III 含有 4 个乙酰基, $\delta = 2.09$ (s, 3H)、2.08 (s, 3H)、2.04 (s, 6H) 为乙酰基上氢的信号峰, 而化合物 IV 则不含有乙酰基, 没有对应氢信号峰。由于化合物 IV 的 ¹H NMR 谱所用溶剂是 CD₃OD, 故糖环上的 4 个 —OH 氢信号被屏蔽, 在谱图上没有显示。

在 ¹³C NMR 谱上, 化合物 III 和 IV 均含有苯环碳信号峰(III: $\delta = 150.74, 146.13, 124.77, 120.85, 120.31, 112.76$; IV: $\delta = 149.51, 146.70, 122.71, 120.90, 116.76, 112.39$) 及苯环 2 位上的甲氧基碳信号峰(III: $\delta = 56.02$; IV: $\delta = 55.28$)。另外, 化合物 III 和 IV 中均含有糖基碳信号峰(III: $\delta = 100.88, 72.65, 71.96, 71.25, 68.47, 61.97$; IV: $\delta = 101.46, 76.80, 76.45, 73.53, 69.95, 61.10$)。化合物 III 和 IV 的区别在于, 化合物 III 含有 4 个乙酰基(C=O, $\delta = 170.66, 170.33, 169.45, 169.42$; CH₃, $\delta = 20.73, 20.68, 20.67, 20.63$), 化合物 IV 中则不含有乙酰基, 没有这些碳信号峰。

红外谱图中, 化合物 III 在 1744 cm⁻¹ 处为乙酰基 C=O 键的伸缩振动峰, 而化合物 IV 中没有羰基 C=O 键的伸缩振动峰, 而在 3378 cm⁻¹ 处出现羟基

O—H 缔合状态的伸缩振动峰。由此可见, 化合物 IV 相对于中间体 III 少了乙酰基, 多了羟基。

从 HR-ESI/MS 数据可见, 化合物 III $C_{21}H_{26}O_{11}$, $[M+NH_4]^+$: 计算值 472.1813, 实测值 472.1813。化合物 IV $C_{13}H_{18}O_7$, $[M+Na]^+$: 计算值 309.0945, 实测值 309.0950。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 的糖苷键构型可根据氢谱中糖基吡喃环上端基质子(H-1')和 2 位质子的偶合常数($J_{1,2}$)来判断^[21]。D-葡萄糖苷为 α 构型时, $J_{1,2}=2\sim 4$ Hz; D-葡萄糖苷为 β 构型时, $J_{1,2}=6\sim 8$ Hz。化合物 III 中 H-1' 化学位移 4.96, $J_{1,2}=7.8$ Hz; 化合物 IV 中 H-1' 化学位移 4.91, $J_{1,2}=7.4$ Hz, 由此判断化合物 III 和化合物 IV 均为 β 构型糖苷。

2.3 化合物 IV 的热稳定性分析

采用热重/差热同步热分析法对目标糖苷 IV 的热稳定性进行了测定, 结果见图 1。

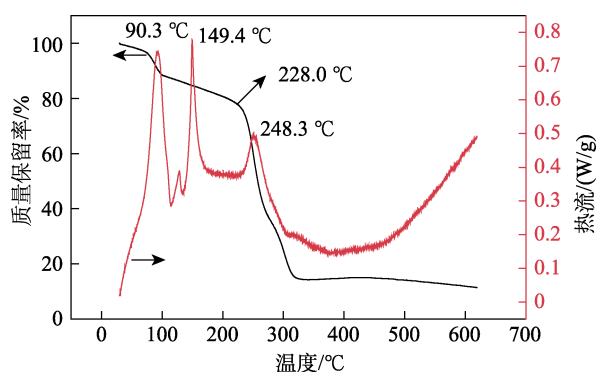


图 1 愈创木酚- β -D-葡萄糖苷的 TG-DSC 曲线
Fig. 1 TG-DSC curves of guaiacol- β -D-glucoside

从图 1 的 TG 曲线可以看出, 样品在 25~700 °C 存在 3 个失重阶段, 配合 DSC 曲线产生 3 个放热峰: 第 1 个放热峰在 90.3 °C, 对应 TG 曲线上的第 1 个失重阶段 (62.3~114.4 °C), 区间失重占总失重的 12.1%; 第 2 个放热峰在 149.4 °C, 对应 TG 曲线上的第 2 个失重阶段 (132.5~185.2 °C), 区间失重占总失重的 10.1%; 第 3 个放热峰在 248.3 °C, 对应 TG 曲线上的第 3 个失重阶段 (221.6~350.3 °C), 区间失重占总失重的 63.6%。前两个阶段失重较缓慢, 可能是由于样品所含水分或残留溶剂的蒸发造成的, 第 3 个阶段失重迅速, 表明样品开始发生热裂解和挥发失重, 这可能由于样品中的糖苷键、羟基等化学键发生断裂造成的。3 个阶段目标糖苷的总失重率为 85.8%。340 °C 后直至 700 °C 样品呈现出极缓慢质量损失过程。热重分析表明, 目标糖苷在 228.0 °C (两条切线交叉点温度) 以下较稳定, 失重缓慢; 228.0 °C 以上, 样品发生剧烈的裂解, 失

重迅速。由此可见, 目标糖苷与易挥发的愈创木酚相比, 稳定性增强。

2.4 感官评吸效果分析

为了进一步考察愈创木酚和 IV 的加香效果, 将愈创木酚和 IV 添加卷烟中进行评吸, 结果如表 2 所示。

表 2 添加愈创木酚及其糖苷 IV 的卷烟加香结果

Table 2 Effect of cigarette flavoring of guaiacol and compound IV

样品	光泽	香气	谐调	杂气	刺激性	余味
空白对照卷烟	油润	淡薄	尚谐调	有杂气	较有刺激	尚舒适
加愈创木酚卷烟	油润	充足, 前后差异较明显	谐调	略有杂气	略有刺激	较舒适
加糖苷 IV 卷烟	油润	丰满, 前后差异不明显	谐调	无杂气	无刺激	舒适

由表 2 可知, 空白对照卷烟烟支和加香处理过的卷烟烟支在光泽、香气、谐调、杂气、刺激性和余味方面均存在较明显的差异。添加愈创木酚和 IV 的卷烟烟支与空白对照卷烟烟支相比, 各方面均有所改善。添加愈创木酚的卷烟烟支香气充足, 但是抽吸时前后香气释放差异较为明显, 呈前多后少的趋势, 余味较舒适。添加 IV 的卷烟烟支逐口抽吸时前后香气差异不明显, 释香较均匀, 香气丰满、细腻, 余味纯净舒适。可见, IV 具有较好的卷烟加香效果, 能够丰富卷烟香气, 改善烟气的香气质、杂气、刺激性、余味, 而且卷烟前后段的香气品质具有良好的 consistency。

3 结论

(1) 采用 I 为糖基供体, 与 II 反应合成 III 和 IV, 在合成化合物 III 的过程中, 分别探索了银盐法、相转移催化法和离子液体法, 银盐法反应体系复杂, 收率较低, 为 29.0%; 相转移催化法, 收率中等, 为 40.3%; 离子液体法反应时间短、条件温和、收率较高, $[bmim]BF_4$ 为催化剂时, 收率为 52.6%, 为合成化合物 III 的最优方法。化合物 III 在甲醇钠/甲醇体系中可以便捷地水解成化合物 IV, 收率为 77.4%。

(2) 目标糖苷 IV 在 228.0 °C 以下具有较好的热稳定性, 应用于卷烟加香中, 能够丰富卷烟香气, 改善卷烟感官品质, 并且具有良好的释香均匀性, 因此, 具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] CUI J L (崔继来). Contribution of glycosidically bound volatiles on the aroma formation of oolong tea and black tea[D]. Chongqing: Southwest University (西南大学), 2016.

(下转第 2121 页)