

一种盘纸添加剂的合成及热解分析

徐若飞¹ 刘志华² 陈章玉² 缪明明² 李斌²

(1. 云南曲靖卷烟厂, 曲靖 655001)

(2. 云南烟草科学研究院, 昆明 650106)

摘要: 本文采用相转移催化法合成了一种乙基香兰素的葡萄糖苷, 其结构通过各种波谱数据得到表征, 同时利用热解分析和评吸研究了其作为盘纸添加剂增香的可能性。

关键词: 乙基香兰素四乙酰葡萄糖苷 盘纸添加剂 合成 热解

Study on the Synthesis and Pyrolysis of a Cigarette Paper Additive

Xu Ruo-fei¹, Liu Zhi-hua², Chen Zhang-yu², Miao Ming-ming², Li Bin²

(1. Qujing Cigarette Factory, Qujing 655001)

(2. Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106)

Abstract: Glucoside of ethyl vanillin was prepared by phase-transfer synthesis method in this article and structure was confirmed by NMR, IR and MS. The compound reported could be a promising cigarette paper additive based on pyrolysis and sensory evaluation of it.

Key words: Ethylvanilly tetra-acetyl-D-glucopyranoside Cigarette additive Synthesis Pyrolysis

0 引言

卷烟燃烧时产生的侧流烟气是环境烟气的重要组成部分^[1]。随着反吸烟运动的兴起, 人们对卷烟提出了许多的限制, 尤其是对“二手烟”——侧流烟气提出了许多要求, 如减少侧流烟气, 改善侧流烟气味道等等。作为卷烟行业, 针对改善侧流烟气也做了不少工作, 如采用一些香精香料加入盘纸中, 在燃烧时释放到侧流烟气中, 改善侧流烟气的味道。但作为普通的香精香料在加入盘纸中时, 会遇到很多问题, 由于大部分香精香料是高挥发性物质, 因此加在盘纸上容易挥发, 且容易影响盘纸的外观, 尤其是影响卷烟的嗅香。

采用潜香物质可以有效地解决上述问题^[2, 3]。潜香物质其本身没有香味或对香感觉作用不大, 但它在燃烧中却能产生重要的致香物质。实验显示, 将香精香料配方中的部分原料用其潜香物质代替, 可以有以下作用: 改善嗅香中的不良气息; 保证香精质量的稳定; 提高卷烟的质量。为此, 本文将采用相转移催化法合成一种可用于盘纸加香的潜香物质——乙基香兰素四乙酰葡萄糖苷^[4], 结合评吸和热解分析研究其作为盘纸添加剂的可能性。

1 仪器与试剂

Bruker公司DRX-500型核磁共振仪 (CDCl₃作溶剂, TMS为内标); 质谱 (FABMS) 用VG AUTO-Spec 3000质谱仪测定; PE公司FT-IR Spectrum 1000红外光谱仪 (KBr压片); BUCHI公司B545熔点仪 (温度计未校正); BUCHI旋转蒸发器, IKA磁力搅拌器; 热解分析采用CDS PYROPROBE 2000, 检测采用质谱HP6890GC/5972。

乙基香兰素为云南烟草科学研究院香精香料中心提供, 其余试剂均为进口或国产分析纯 (或化学纯)。

2 实验方法

2.1 溴代乙酰糖基化合物中间体的合成

中间体的制备分两个步骤, 乙酰化和溴取代。于500mL干净三口瓶中加入1.5mol的乙酸酐, 0.5mL的高氯酸作催化剂, 室温搅拌下, 分批加入葡萄糖0.2mol, 控制反应温度不超过40℃, 约30min内加完, 加完后继续搅

拌30min, TLC检测, 乙酰化已完成, 往上述反应瓶中滴加三溴化磷0.10mol, 约30min加完, 水浴控制反应温度不超过40℃, 三溴化磷加完后, 缓慢加入15mL水, 加冰水浴, 控制反应温度不超过40℃, 加完后继续搅拌2-3h, TLC检测, 溴取代完成, 反应结束后, 将反应液倒入适量冰水中, 搅拌数分钟, 过滤, 5%NaHCO₃冷溶液洗至中性, 得白色固体, 可直接作下一步反应, 总收率>95%。

2.2 乙基香兰素四乙酰葡萄糖苷的合成

7g乙基香兰素(42mmol)溶解在50mL二氯甲烷中, 氮气保护下加入70mL5%的氢氧化钠溶液和2.26g四丁基溴化铵(7mmol), 搅拌0.5h后, 加入5.75g(13mmol)溴代四乙酰葡萄糖和40mL二氯甲烷形成的溶液, 室温下搅拌过夜。分出有机层, 用20mL5%氢氧化钠溶液洗涤两次, 在用冷水洗至溶液呈淡黄色, 无水硫酸钠干燥过夜, 减压蒸去有机溶液得到粗产物, 用硅胶柱层析(洗脱液V乙酸乙酯:V石油醚=1:2)分离, 浓缩分离物, 用乙醇重结晶, 得到醇化产物为无色晶体, 收率为11%。

2.3 热解分析

产物用CDS PYROPROBE 2000型热裂解仪进行热裂解

热解气氛: 氦气

初始温度: 25℃

程序升温: 15.00℃/ms

分别升温至300℃(600℃, 900℃), 保持时间10s;

产物用HP6890GC/5972MS检测

柱子: HP-5MS(长30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25μm)

载气: 氦气

载气流速: 1.0mL/min

检测器: 扫描质量范围45-450m/z

程序升温: 50℃(保持时间1min), 升至240℃(保持时间3min), 升温速率为15℃/min。

2.4 样品加在盘纸中评吸

取合成样品2mg, 溶解在1mL水中配制成2mg/mL的溶液, 将其均匀地抹在10支空烟管上(滤嘴不通风), 30℃下干燥2h, 用固定烤烟叶组打成卷烟后按国标平衡48h。

评吸按国标GB5606-1996执行。

3 结果与讨论

3.1 乙基香兰素四乙酰葡萄糖苷的波谱数据:

C₂₃H₂₈O₁₂, 白色粉末, m. p. 128.8-130.4℃

IR (KBr), ν_{\max} , cm⁻¹: 1755, 1620, 1600, 1590

¹H NMR (CDCl₃, 500MHz, TMS), δ : 1.40 (t, 3H, -OCH₂CH₃), 1.80-2.10 (4s, 12H, 4*-COCH₃), 3.80, (s, 3H, -OCH₃), 4.18, (m, 2H, -OCH₂CH₃), 4.12-4.22 (dd, 2H, H-6), 4.90 (d, 1H, H-5), 5.10-5.17 (m, 4H, H1~4), 7.24-7.41 (m, 3H, -C₆H₃-), 9.84 (s, 1H, -CHO)

FAB+MS, m/z: 497 (M⁺)

从核磁数据和质谱看, 与文献报道相同^[4], 可以基本确定合成了目标产物。

3.2 热解分析

表1 乙基香兰素四乙酰葡萄糖苷主要热解产物(峰面积)

保留时间/分钟	化合物	300℃	600℃	900℃
1.38	乙醛	-	48.54	
1.74	乙酸	40.52	19.09	
2.09	苯	-	7.62	
6.80	苯乙醇	4.52	-	
8.47	壬醛	1.55	-	产物复杂, 但未检
10.02	萘	-	1.24	测到乙基香兰素或
13.74	乙基香兰素	14.96	0.64	香兰素
14.45	乙酰萘	7.32	-	
15.61	联苯	2.49	-	

16.60	苿苿	1.9	-
23.80	丁酸苯乙醇酯	2.7	0.38

从表1可以看出, 在300℃时, 乙基香兰素四乙酰葡萄糖苷的裂解产物以乙酸为主, 其次便是乙基香兰素; 而在600℃, 仍然有大量乙酸产生, 但乙基香兰素的释放量急剧减少; 到900℃时, 已经检测不到乙基香兰素了, 这说明乙基香兰素四乙酰葡萄糖苷主要是在较低的温度释放乙基香兰素, 在温度较高时乙基香兰素本身将发生剧烈热裂解。由于卷烟燃烧时, 大部分盘纸参与燃烧且温度相对较高, 因此合成的产物比较适合添加在盘纸中, 它可以在盘纸温度达到较高的温度以前裂解而释放出目标致香成分。

3.3 评吸

评吸时嗅香不明显, 但抽吸时能明显感受到侧流烟气中的乙基香兰素的气味。而且与对照相比, 卷烟香气丰满度明显好于对照卷烟, 烟香透发, 飘逸, 烟气细腻, 醇和, 对卷烟余味无不良影响, 可以作为卷烟增香性添加剂使用。

4 结论

本文合成了一种乙基香兰素的葡萄糖苷, 其结构通过各种波谱数据得到表征, 同时利用热解分析和评吸研究了其作为盘纸添加剂增香的可能性。结果显示目标化合物常温下没有明显的嗅香, 在相对较低的温度下(300℃)就可以发生热裂解, 从而释放出乙基香兰素改善侧流烟气的味道。

参考文献

- [1] Baker, R. R. Smoke Chemistry. In: Tobacco: Production, Chemistry and Technology, (Eds D.Layten Davis and Mark T. Nielsen). pp411, Blackwell Science, Osney Mead, Oxford, 1999.
- [2] 缪明明. 烟用潜香物质的分子设计. 烟草科技 1997, (6), 26.
- [3] 胡应裕, 金亮, 夏玲. 低焦油卷烟加香浅述. 卷烟降焦技术国际研讨会论文集. 1999, 210-212.
- [4] U. S. Patent: 4, 803, 002. 1989.