

两种新型羰基呋喃类香料前体的制备及其热性能

李欣燕, 张晓雨, 赵巧玥, 崔冰, 来洪涛, 邵志晖*, 赵铭钦*

(河南农业大学烟草学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 为开发羰基呋喃类香料前体, 分别以 2-乙酰基吡啶、2-乙酰基噻吩和糠醇为起始原料, 在 ^{ipr}PNP 型 Pincer 锰催化剂的催化作用下经脱氢偶联反应一步合成 3-(呋喃-2-基)-1-(吡啶-2-基)丙-1-酮(III a)和 3-(呋喃-2-基)-1-(噻吩-2-基)丙-1-酮(III b)。通过 ¹HNMR、¹³CNMR、HRMS 表征目标化合物的结构, 并对其热性能进行测试。结果表明, 化合物 III a 从 99.9 °C 开始降解, 主要失重区间为 99.9~875.0 °C, 在 256.0 °C 失重速率最大, 总失重率为 97.31%; 化合物 III b 从 116.2 °C 开始降解, 主要失重区间为 116.2~875.0 °C, 在 269.0 °C 失重速率最大, 总失重率为 98.42%。在 300~900 °C 有氧裂解氛围下, 化合物 III a 裂解后主要有烯基呋喃、烷基吡啶、2-乙酰基吡啶等特征香味物质; 化合物 III b 裂解后鉴定出 2-丙基呋喃、噻吩及其衍生物、烯基呋喃等特征香味物质。通过对单料烟进行加香效应评价, 确定化合物 III b 的最适宜添加量为 3 mg/kg。

关键词: 羰基呋喃类香料前体; 糠醇; 3-(呋喃-2-基)-1-(吡啶-2-基)丙-1-酮; 3-(呋喃-2-基)-1-(噻吩-2-基)丙-1-酮; 热性能; 热裂解; 加香效应; 香料与香精

中图分类号: TS264.3; O622.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)06-1350-06

Preparation and thermal properties of two novel carbonyl furan spice precursors

LI Xinyan, ZHANG Xiaoyu, ZHAO Qiaoyue, CUI Bing, LAI Hongtao, SHAO Zhihui*, ZHAO Mingqin*

(College of Tobacco Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: In order to develop carbonyl furan spice precursors, 3-(furan-2-yl)-1-(pyridin-2-yl)propan-1-one (III a) and 3-(furan-2-yl)-1-(thiophen-2-yl)propan-1-one (III b) were synthesized, under the catalysis of ^{ipr}PNP pincer manganese, respectively *via* one step dehydrogenative coupling reaction of 2-acetylpyridine, 2-acetylthiophene and furfuryl alcohol. The compounds obtained were then characterized by ¹HNMR, ¹³CNMR and HRMS, followed by analysis on their thermal properties. The results showed that compound III a started degrading at 99.9 °C with the main weight loss interval ranging at 99.9~875.0 °C, and reached the maximum weight loss rate at 256.0 °C with a total weight loss rate of 97.31%, while compound III b began to degrade at 116.2 °C with the main weight loss interval of 116.2~875.0 °C, and reached the maximum weight loss rate at 269.0 °C with a total weight loss rate of 98.42%. The aerobic cracking products of compound III a from 300~900 °C were mainly composed of alkenyl furans, alkyl pyridines, 2-acetylpyridine and other characteristic fragrance substances, while those of compound III b mainly included 2-propylfuran, thiophene and its derivatives, alkenyl furans as well as other characteristic fragrance substances. Based on the evaluation of incense effect, the most suitable amount of compound III b added in a single cigarette was 3 mg/kg.

Key words: carbonyl furan spice precursors; furfuryl alcohol; 3-(furan-2-yl)-1-(pyridin-2-yl)propan-1-one; 3-(furan-2-yl)-1-(thiophen-2-yl)propan-1-one; thermal properties; thermal cracking; incense effect; perfumes and essences

收稿日期: 2022-08-24; 定用日期: 2022-12-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220788

基金项目: 河南省科技厅重点科技攻关项目(30600715); 河南农业大学校内基金(30501028)

作者简介: 李欣燕(1998—), 女, 硕士生, E-mail: lixinyan1618@163.com。联系人: 邵志晖(1991—), 男, 讲师, E-mail: shaozh21@henau.edu.cn; 赵铭钦(1964—), 男, 教授, E-mail: zhaomingqin@126.com。

咪喃杂环化合物广泛存在于食品香料中, 是构成天然食品香气特征的重要微量成分之一。与传统香料相比, 咪喃类香料具有数量多、分布广、香势强、阈值低、香气好的优点, 大部分具有咖啡香、果香和烤肉香等香气特征, 在食品、饮料、化妆品、烟草等行业应用广泛。但咪喃类香料在天然品中含量很低, 且价值高, 食品行业所用多为合成产品。因此, 开发性质稳定的新型咪喃类香料十分必要^[1]。

烟草和烟气中富含各种杂环化合物, 常见有咪喃、吡啶、吡咯、吡嗪及其衍生物。烟气中羰基咪喃类化合物可提供卷烟香气的甜烤香、焦木香、焦甜香、奶香等。吡啶类化合物在烟叶和烟气中含量均十分丰富, 在烟叶和烟气中分别鉴定出 63 种和 324 种吡啶类化合物, 主要对卷烟抽吸余味产生影响, 增强烟香, 改善吃味^[2-5]。噻吩类化合物是具有典型焦香和果香的一类香精香料^[6]。为丰富卷烟的香气特征, 合成同时含有噻吩骨架结构的羰基咪喃类化合物和含有吡啶骨架结构的羰基咪喃类化合物对丰富烟香具有重要意义。羰基咪喃传统的合成方法是以咪喃为原料、酸酐或酰卤化物为酰化剂, 在路易斯酸作用下进行傅克酰基化 (Friedel-Crafts) 反应^[7-9]。傅克酰基化反应尽管在工业化上较为成熟, 但是仍存在如当量酰基化试剂的使用、原子经济性差、反应条件苛刻等弊端。近年来, 借氢/氢转移 (BH/HA) 反应已成为广泛使用的合成方法^[10-12], 该方法以低活性可再生的醇为起始原料, 在过渡金属配合物催化下催化醇的脱氢生成相应的羰基化合物, 再与 CH—酸性化合物缩合, 最后通过氢转移生成 α -烷基化产物。在这一领域, 以贵金属和廉价金属为基础的过渡金属催化剂, 如 Pt、Pd、Ir、Ru、Fe、Co 和 Mn 等已得到广泛研究^[13-15], 而以糠醇为原料合成羰基咪喃类化合物的催化体系鲜有报道。目前, 3-(咪喃-2-基)-1-(吡啶-2-基)丙-1-酮 (III a)、3-(咪喃-2-基)-1-(噻吩-2-基)丙-1-酮 (III b) 的合成及热性能研究鲜见报道。热裂解-气相色谱/质谱联用仪 (Py-GC/MS) 是研究卷烟产品和高温食品香料热解规律的常用仪器^[16], 可利用其模拟卷烟燃烧过程, 对咪喃类香料前体裂解产物进行探究^[17-20]。

在此, 本文拟开发一种高效、绿色的方法, 实现廉价金属锰催化剂催化糠醇与 α -甲基酮的脱氢偶联合成饱和羰基咪喃类化合物。2-乙酰基吡啶、2-乙酰基噻吩和糠醇在锰催化剂作用下经脱氢偶联一步得到 III a 和 III b, 对其结构及热稳定性和热裂解产物进行表征和分析, 并对其裂解途径进行初步推断。通过对目标化合物 III b 的卷烟加香效应研究, 确定最适宜添加量, 以期羰基咪喃类香料的开发利用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

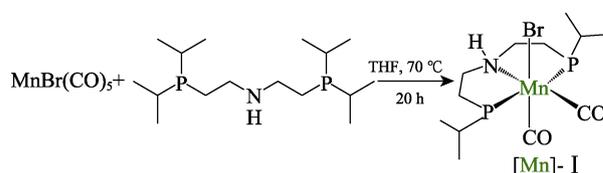
单料烟烟丝为许昌中部橘黄 3 级烟叶 C3F (豫烟 87); ⁵⁷Mn 型 Pincer 锰催化剂参照文献^[21]由本实验室合成; Cs₂CO₃ (SP)、氘代氯仿 (CDCl₃, GR)、五羰基溴化锰 (AR)、糠醇 (I a, AR)、2-乙酰基吡啶 (II a, AR)、2-乙酰基噻吩 (II b, AR), 上海毕得医药科技股份有限公司; 甲苯、石油醚、乙酸乙酯, AR, 天津市大茂化学试剂有限公司; 无水乙醇、超干四氢咪喃 (THF), GR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 双[2-(二异丙基膦基)乙基]胺 (质量分数为 10%), 北京伊诺凯科技有限公司。

SHZ-D(III)循环水式真空泵, 河南省巩义市予华仪器有限责任公司; RCT B S025 磁力搅拌器, 德国 IKA 公司; N-1300V-W 旋转蒸发仪, 日本东京理化器械株式会社; Avance III HD 400 MHz 液体超导核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; Triple TOF 5600+ 液相色谱-质谱联用仪, 美国 AB Sciex 公司; Pyroprobe 5250T 热裂解仪, 美国 CDS 公司; 7890A/5975C 气质联用仪, 美国 Agilent 公司; LRH-100S 恒温恒湿箱, 广州市康恒仪器有限公司; 手动卷烟器, 中国 JOYO 公司; 10 μ L 微量注射器, 上海高鸽工贸有限公司。

1.2 方法

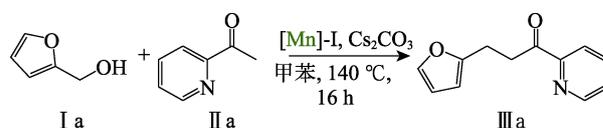
1.2.1 ⁵⁷Mn 型 Pincer 锰催化剂 [[Mn]-I] 的合成

在氩气保护下, 在装有 2 cm 磁子的 50 mL 的 Schlenk 瓶中, 加入五羰基溴化锰 (85 mg, 0.31 mmol)、双[2-(二异丙基膦基)乙基]胺 (150 mg, 0.49 mmol), 最后加入超干 THF 10 mL, 将反应混合物在磁力搅拌器中加热至 70 $^{\circ}$ C, 反应 20 h 后, 静置至室温, 洗脱液为 V(石油醚): V(乙酸乙酯)=10:1, 柱层析分离得到黄色固体 80 mg, ⁵⁷Mn 型锰催化剂的产率为 94%。其反应过程示意图如下所示。



1.2.2 目标化合物的合成

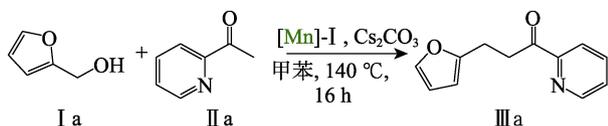
目标化合物 III a 的合成路线示意图如下所示:



在氩气手套箱中, 依次向装有磁子的 25 mL 耐压管中加入 [Mn]-I (2.5 mg, 0.005 mmol)、Cs₂CO₃ (4.0 mg, 0.0125 mmol), I a (43 μ L, 0.5 mmol)、

II a (121 mg, 1.0 mmol), 最后加入 0.5 mL 甲苯, 将反应混合物在磁力搅拌器中加热至 140 °C, 反应 16 h 后, 静置至室温, 采用柱层析对粗产物进行分离, 洗脱液为 $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 4 : 1$, 得到产物为黄色液体 90.5 mg, 3-(呋喃-2-基)-1-(吡啶-2-基)丙-1-酮 (III a) 的产率为 90%。¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 8.61 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.76 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 7.4, 4.9$ Hz, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.20 (s, 1H), 5.98 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 3.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.02 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H)。¹³CNMR (101 MHz, CDCl₃), δ : 200.46 (s), 155.02 (s), 153.16 (s), 149.01 (s), 141.01 (s), 136.93 (s), 127.23 (s), 121.82 (s), 110.18 (s), 105.14 (s), 36.18 (s), 22.33 (s)。HRMS (EI), m/z : [C₁₂H₁₁NO₂] 计算值 201.0790; 测试值 201.0784。

目标化合物 III b 的合成路线示意图如下所示:



在氩气手套箱中, 依次向装有磁子的 25 mL 耐压管中加入 [Mn]-I (2.5 mg, 0.005 mmol)、Cs₂CO₃ (4 mg, 0.0125 mmol)、I a (43 μ L, 0.5 mmol)、2-乙酰噻吩 (II b) (108 μ L, 1.0 mmol), 最后加入 0.5 mL 甲苯, 将反应混合物在磁力搅拌器中加热至 140 °C, 反应 16 h 后, 静置至室温, 柱分离产物为黄色液体 24.7 mg [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 4 : 1$], 3-(呋喃-2-基)-1-(噻吩-2-基)丙-1-酮 (III b) 的产率为 64%。¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 7.64 (dd, $J = 3.8, 1.0$ Hz, 1H), 7.56 (dd, $J = 4.9, 1.0$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.05 (dd, $J = 4.9, 3.8$ Hz, 1H), 6.20 (dd, $J = 3.0, 1.9$ Hz, 1H), 5.97 (dd, $J = 3.1, 0.6$ Hz, 1H), 3.19 (dd, $J = 8.5, 6.7$ Hz, 2H), 3.04~2.98 (m, 2H)。¹³CNMR (101 MHz, CDCl₃), δ : 191.62 (s), 154.44 (s), 144.02 (s), 141.19 (s), 133.67 (s), 131.91 (s), 128.13 (s), 110.28 (s), 105.48 (s), 37.61 (s), 22.73 (s)。HRMS (EI), m/z : [C₁₁H₁₀O₂S] 计算值 206.0402; 测试值 206.0409。

1.2.2 性能测试

TG-DTG 和 Py-GC/MS 的测试参照文献[20]进行。

1.2.3 卷烟加香与感官评价方法

用手动卷烟器制成烟丝质量为 0.7 g/支的标准烟支若干。称取 35 mg 化合物 III b, 用少量无水乙醇溶解后定容至 50 mL, 即得质量浓度为 0.7 g/L 的待用母液, 分别取 1、3 和 5 mL 的母液定容至 10 mL, 摇晃均匀后备用。用微量注射器将不同质量浓度稀释液以 10 μ L/支的注射量均匀注入烟支, 得到添加量分别为 1、3 和 5 mg/kg 的卷烟 (添加量是以烟丝

质量为基准, 下同), 放在恒温恒湿箱中平衡 48 h 以上 [温度为 (22 \pm 2) °C、相对湿度为 60% \pm 2%]。注入等量无水乙醇即得到空白对照。评吸小组根据河南中烟工业有限责任公司制定的感官评价方法对卷烟质量进行评价^[22]。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的热重分析

图 1 为目标化合物 III a 的 TG-DTG 曲线。

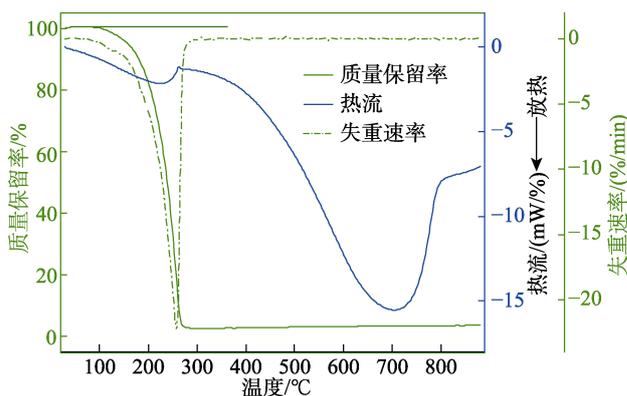


图 1 目标化合物 III a 的 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curve of target compound III a

由图 1 可知, 目标化合物 III a 在第 1 阶段很稳定, 在 99.9 °C 以下未发生分解, 即热稳定阶段, 下一阶段为热分解阶段, 在 99.9~875.0 °C 之间出现明显的失重现象, 温度为 256.0 °C 时失重速率最大, 目标化合物的失重速率随温度升高呈先升高后降低的趋势, 直至热失重过程结束, 失重率为 97.31%。

图 2 为目标化合物 III b 的 TG-DTG 曲线。

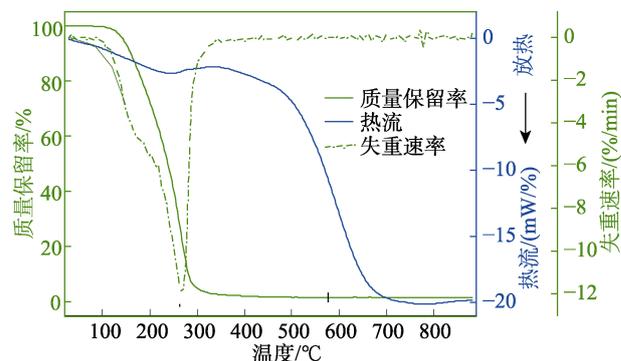


图 2 目标化合物 III b 的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curve of target compound III b

由图 2 可知, 目标化合物 III b 在 116.2 °C 以下未发生分解, 即热稳定阶段; 其在 116.2~875.0 °C 之间发生明显的失重现象, 在 269.0 °C 失重速率最大, 其失重速率随温度上升而降低, 在热失重过程结束时, 总失重率为 98.42%。

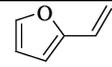
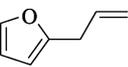
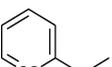
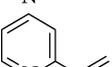
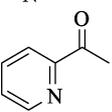
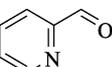
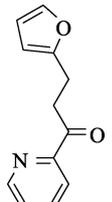
由此说明, 2 个目标化合物在室温下均稳定, 但温度过高则会分解。

2.2 目标化合物的热裂解分析

在 300~900 °C 有氧条件下进行热裂解, 通过峰面积归一化法对各组分进行定量分析, 目标化合物的裂解结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 目标化合物 III a 的热裂解产物

Table 1 Pyrolysis products of target compound III a

序号	保留时间/min	化合物	结构	香味描述	相对含量/%
1	3.442	2-乙烯基呋喃		—	0.462
2	3.656	吡啶		甜味、似烤烟味 ^[23]	3.109
3	4.502	2-甲基吡啶		似白肋烟味, 增强丰富度 ^[2]	1.834
4	5.269	2-烯丙基呋喃		—	0.084
5	6.016	2-乙基吡啶		青香、甜香 ^[24-26]	0.357
6	6.656	2-乙烯基吡啶		—	0.433
7	9.236	2-乙酰基吡啶		爆米花香、坚果香、甜香、水果香 ^[23]	3.667
8	9.499	2-吡啶甲醛		烤香 ^[27]	0.169
9	29.311	3-(呋喃-2-基)-1-(吡啶-2-基)丙-1-酮		—	89.884

注: “—”表示该化合物没有已报道的相关描述, 下同。

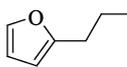
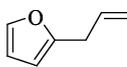
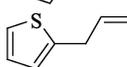
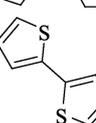
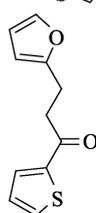
由表 1 可见, 目标化合物 III a 裂解产物为烯基呋喃、吡啶、烷基吡啶、烯基吡啶、2-乙酰基吡啶、3-(呋喃-2-基)-1-(吡啶-2-基)丙-1-酮。在有氧裂解氛围下相对含量最高的是 3-(呋喃-2-基)-1-(吡啶-2-基)丙-1-酮 (89.884%), 结合热重结果分析, 其原因可能是化合物的相对分子质量不大, 高温条件下挥发性比较强, 大部分未发生裂解而直接挥发。香味化合物包括具有甜味和似烤烟味的吡啶^[23] (3.109%)、似白肋烟味且能增强烟气丰富度的 2-甲基吡啶^[2] (1.834%)、青香及甜香的 2-乙基吡啶^[24-26] (0.357%), 具有爆米花香、坚果香、甜香、水果香的 2-乙酰基吡啶^[23] (3.667%) 以及烤香的 2-吡啶甲醛^[27] (0.169%)。

由表 2 可见, 目标化合物 III b 裂解后的主要成

分为噻吩及其衍生物、2-丙基呋喃、烯基呋喃和 3-(呋喃-2-基)-1-(噻吩-2-基)丙-1-酮。3-(呋喃-2-基)-1-(噻吩-2-基)丙-1-酮的相对含量最高, 为 64.292%, 原因可能是其相对分子质量较小, 挥发性强, 仅有小部分发生裂解。裂解产物是具有牛肉味和炸鸡味的噻吩^[28] (2.030%)、花草香和烤牛肉香的 2-甲基噻吩^[28] (3.820%)、煮虾味和肉味的 2-噻吩甲醛^[29] (4.322%)、咖啡香的 2-乙酰基噻吩^[30-31] (16.193%)。2-甲基噻吩和 2-乙酰基噻吩等香味化合物能改善卷烟的香味和吃味, 并增强烟香丰富度, 这也为卷烟加香应用提供了理论参考。

表 2 目标化合物 III b 的热裂解产物

Table 2 Pyrolysis products of target compound III b

序号	保留时间/min	化合物	结构	香味描述	相对含量/%
1	3.094	噻吩		牛肉味、炸鸡味 ^[28]	2.030
2	3.442	2-乙烯基呋喃		—	0.276
3	3.968	2-甲基噻吩		花草香、烤牛肉香 ^[28]	3.820
4	4.238	2-丙基呋喃		—	0.160
5	4.708	2-烯丙基呋喃		—	0.240
6	5.326	2-乙基噻吩		牛肉味 ^[28]	0.542
7	5.824	2-乙烯基噻吩		—	1.174
8	8.468	2-噻吩甲醛		煮虾味、肉味 ^[29]	4.322
9	8.952	2-烯丙基噻吩		—	0.286
10	11.319	2-乙酰基噻吩		咖啡香味 ^[30-31]	16.193
11	14.205	2-丙酰噻吩		—	6.283
12	21.164	联二噻吩		—	0.381
13	30.008	3-(呋喃-2-基)-1-(噻吩-2-基)丙-1-酮		—	64.292

2.3 目标化合物的裂解机理

目标化合物在高温下裂解会得到不同产物, 为研究其裂解机制, 将根据热裂解产物的 GC/MS 分析结果对其裂解机理进行推断, 如图 3 和图 4 所示。

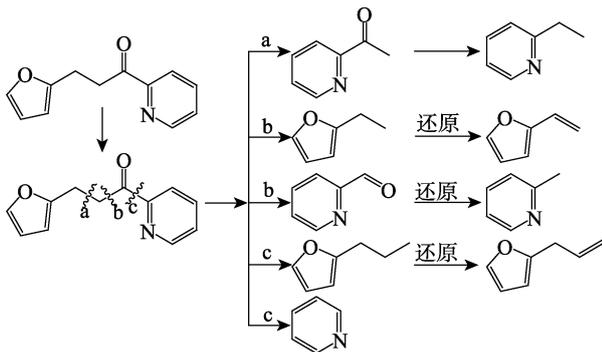


图 3 目标化合物 IIIa 可能的裂解机理

Fig. 3 Possible cleavage mechanism of target compound III a

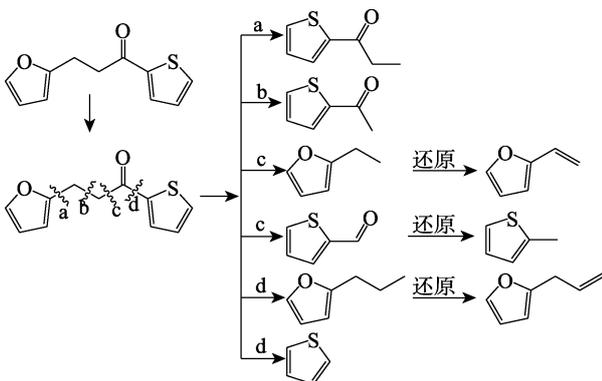


图 4 目标化合物 IIIb 可能的裂解机理

Fig. 4 Possible cleavage mechanism of target compound III b

由图 3 可见, 目标化合物 IIIa 受热后发生裂解反应: (1) 键 a 断裂后, 释放出酰基吡啶中间体捕获氢离子生成 2-乙酰基吡啶, 部分中间体经还原反应成为 2-乙基吡啶; (2) C—C 键 b 断裂, 产生羰基吡啶中间体, 该中间体通过捕获氢离子生成 2-吡啶甲醛, 产生的乙基呋喃中间体在捕获一个氢自由基后形成 2-乙基呋喃; (3) C—C 键 c 断裂后, 释放的吡啶中间体通过捕获一个氢离子生成吡啶。由图 4 可见, 目标化合物 IIIb 的裂解产物在热作用下: (1) C—C 键 a 断裂得到丙酰基噻吩中间体, 通过捕获氢离子生成 2-丙酰基噻吩; (2) C—C 键 b 断裂后, 得到乙酰基噻吩中间体, 中间体通过借氢生成 2-乙酰基噻吩; (3) C—C 键 c 断裂后得到的乙基呋喃中间体通过捕获一个氢离子生成 2-乙基呋喃, 产生的酰基噻吩中间体通过捕获裂解氛围中的氢离子形成 2-噻吩甲醛; (4) C—C 键 d 断裂后, 同时碳氧双键也可能发生氧化断裂, 得到的丙基呋喃中间体和噻吩中间体均通过捕获氢离子生成 2-丙基呋喃和噻吩。

2.4 目标化合物 IIIb 的卷烟加香感官评价

表 3 为目标化合物 IIIb 的卷烟加香评吸结果。

从表 3 可以看出, 与空白对照组相比, IIIb 加入后, 单料烟的吸食品质有所提升, 杂气和刺激性均有不同程度的减轻, 表明目标化合物裂解产生的

呋喃类和吡啶类香味物质产生了作用, 能有效醇和烟气, 为烟支增香、补香。评吸结果显示, 当添加量为 1 mg/kg 时, 对卷烟烟气有一定的改善作用, 但效果不够明显。卷烟的香气量、香气质均随着 IIIb 添加量的增加而得到明显改善, 但当 IIIb 添加量为 5 mg/kg 时, 加香感略重, 掩盖了烟草本香, 吸食口感下降, 刺激性略强。因此, 目标化合物 IIIb 以 3 mg/kg 的施加量加入卷烟时, 吸食品质最佳, 此时卷烟的烟香醇和、协调性好、吃味俱佳。

表 3 目标化合物 IIIb 的卷烟加香评吸结果

Table 3 Cigarette flavor evaluation results of target compound IIIb

添加量/(mg/kg)	评吸结果
0 ^①	香气量尚充足, 香气质一般, 较强的刺激性和杂气, 余味尚舒适
1	香气质、香气量略有提高, 杂气和刺激性有所减轻, 余味较舒适
3	香气质好, 香气量丰满, 烟气细腻, 与烟香协调, 杂气和刺激性明显减轻, 余味舒适, 有回甜
5	香气质好, 香气量充足, 外加香略微掩盖了烟草香, 不协调, 刺激性略强, 余味有残留

①为空白对照组, 表示卷烟中加入等量无水乙醇。

3 结论

(1) 探索出一种高效、绿色、简单的一步合成法, 分别以 2-乙酰基吡啶、2-乙酰基噻吩和糠醇为原料, 经脱氢偶联反应合成羰基呋喃类化合物 IIIa 和 IIIb, 通过 ¹HNMR、¹³CNMR 和 HRMS 对两者结构进行了表征。

(2) 目标化合物 IIIa 和 IIIb 均有一定的热稳定性, 目标化合物 IIIa 在 99.9 °C 开始分解, 主要失重区间为 99.9~875.0 °C, 在 256.0 °C 热失重速率最大, 总失重率达到 97.31%; 目标化合物 IIIb 在 116.2 °C 开始分解, 主要失重区间为 116.2~875.0 °C, 在 269.0 °C 热失重速率最大, 总失重率达到 98.42%。

(3) 在有氧热裂解氛围下, 目标化合物 IIIa 裂解生成具有甜味似烤烟味的吡啶、似白肋烟味且能增强烟气丰富度的 2-甲基吡啶以及具有爆米花香、坚果香、甜香、水果香的 2-乙酰基吡啶等; 目标化合物 IIIb 裂解能产生芳香性物质噻吩, 具有花草香和牛肉香的 2-甲基噻吩、煮虾味、肉香的 2-噻吩甲醛、咖啡香味的 2-乙酰基噻吩等; 2 种目标化合物裂解后均产生多种香味物质, 并进一步对其裂解途径进行初步推断。

(4) 2 种目标化合物均能用作羰基呋喃类香料前体, 目标化合物 IIIb 加入卷烟后能使卷烟香吃味醇

和,提升吸食品质,其在单料烟中的添加量以3 mg/kg时效果最佳。

参考文献:

- [1] WANG C Y (汪朝阳). Recent advances in synthesis of domestic perfumes with furan ring[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2001, (1): 13-15.
- [2] HAN F G (韩富根). Tobacco chemistry[M]. Beijing: China Agriculture Press (中国农业出版社), 2010: 149-154.
- [3] JIA C X (贾春晓), HUANG B B (黄备备), YANG P F (杨鹏飞), *et al.* Neutral aromatic components from cigarette smoke by isotope dilution-GC/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society (质谱学报), 2019, 40(6): 565-574.
- [4] XIANG B F (向本富), LIU Z H (刘志华), ZHU R Z (朱瑞芝), *et al.* Study on the distribution and influencing factors of pyrazins and pyridines in the smoke aerosol of heated tobacco products[J]. Acta Tabacaria Sinica (中国烟草学报), 2021, 27(3): 11-20.
- [5] LI R L (李瑞丽), XU D (徐达), ZHAO Q (赵琪), *et al.* Effect of maillard reaction products on alkaline aroma components of mainstream smoke[J]. Chemical Reagents (化学试剂), 2021, 43(2): 220-224.
- [6] COHEN S M, FUKUSHIMA S, GOODERHAM N J, *et al.* Safety evaluation of substituted thiophenes used as flavoring ingredients[J]. Food and Chemical Toxicology, 2017, 99: 40-59.
- [7] SU W K, JIN C. Ytterbium triflate catalyzed Friedel-Crafts reaction: Facile synthesis of diaryl ketones[J]. Synthetic Communications, 2004, 34(23): 4249-4256.
- [8] GOULAS K A, GOKHALE A A. Kinetics of the homogeneous and heterogeneous coupling of furfural with biomass-derived alcohols[J]. ChemCatChem, 2018, 10(11): 2387-2393.
- [9] KOEHLE M, SARACI E, DAUENHAUER P, *et al.* Production of *p*-methylstyrene and *p*-divinylbenzene from furanic compounds[J]. ChemSusChem, 2017, 10(1): 91-98.
- [10] WANG Y J, SHAO Z H, ZHANG K, *et al.* Manganese-catalyzed dual-deoxygenative coupling of primary alcohols with 2-arylethanol[J]. Angewandte Chemie, 2018, 130(46): 15363-15367.
- [11] LIU Y Q, SHAO Z H, WANG Y J, *et al.* Manganese-catalyzed selective upgrading of ethanol with methanol into isobutanol[J]. ChemSusChem, 2019, 12(13): 3069-3072.
- [12] ROHIT K R, RADHIKA S, SARANYA S, *et al.* Manganese-catalysed dehydrogenative coupling-An overview[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2020, 362(8): 1602-1650.
- [13] CAO X N, WAN X M, YANG F L, *et al.* NNN pincer Ru(II)-complex-catalyzed α -alkylation of ketones with alcohols[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2018, 83(7): 3657-3668.
- [14] IRRGANG T, KEMPE R. 3d-Metal catalyzed *N*- and *C*-alkylation reactions via borrowing hydrogen or hydrogen autotransfer[J]. Chemical Reviews, 2018, 119(4): 2524-2549.
- [15] DAS U K, BEN-DAVID Y, DISKIN-POSNER Y, *et al.* *N*-Substituted hydrazones by manganese-catalyzed coupling of alcohols with hydrazine: Borrowing hydrogen and acceptorless dehydrogenation in one system[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(8): 2179-2182.
- [16] WANG H Y (王红英), CAO L (曹浪), CHEN Y K (陈言坤), *et al.* Investigation on pelargonic acid vanillylamide pyrolysis behavior using gas chromatography-mass spectrometry with on-line pyrolysis[J]. Journal of Instrumental Analysis (分析测试学报), 2018, 37(7): 858-861.
- [17] SHAN Y Y (单园园), LAI M (来苗), ZHAO M Q (赵铭钦), *et al.* Synthesis of a 3,6-dimethyl-2,5-pyrazinedicarboxylate and its application in cigarette flavoring[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(9): 1010-1016.
- [18] CZEGENY Z, BOZI J, SEBESTYEN Z, *et al.* Thermal behaviour of selected flavour ingredients and additives under simulated cigarette combustion and tobacco heating conditions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 121: 190-204.
- [19] LU C T (芦昶彤), CHEN Z F (陈芝飞), MA Y P (马宇平), *et al.* Synthesis and pyrolysis of 2-L-aspartic acid-2-deoxy-D-glucose[J]. Food Science (食品科学), 2018, 39(5): 99-105.
- [20] LAI M (来苗), SONG M Z (宋明洲), WU Z Y (武志勇), *et al.* Preparation and thermal property of the flavor precursor of pyrazine ester[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(9): 1854-1858.
- [21] SHAO Z H, YUAN S S, LI Y B, *et al.* Using methanol as a formaldehyde surrogate for sustainable synthesis of *N*-heterocycles via manganese-catalyzed dehydrogenative cyclization[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2022, 40(10): 1137-1143.
- [22] QIAO X Y (乔学义), WANG B (王兵), MA Y P (马宇平), *et al.* Method developed for sensory evaluation of quality and style characteristics of flue-cured tobacco leaf[J]. Tobacco Science & Technology (烟草科技), 2014, (9): 5-9.
- [23] ZHAO M Q (赵铭钦). Cigarette flavoring[M]. Beijing: China Science Publishing & Media Ltd. (科学出版社), 2008: 135-136.
- [24] SUN B G (孙宝国). The synthesis of new typical perfumers and flavors of pyridines[J]. Speciality Petrochemicals (精细石油化工), 1991, (5): 24-27.
- [25] LIU Y P (刘玉平), SUN B G (孙宝国), TIAN H Y (田红玉), *et al.* The general situation of nitrogen-containing flavor[J]. China Food Additives (中国食品添加剂), 2005, (2): 64-67.
- [26] HUANG X F (黄小凤), LI X D (李晓东), LI Z L (李中林). Present situation and prospect of heterocyclic spices[J]. Chemistry (化学通报), 1995, (8): 1-16.
- [27] WU C W (武超伟), CHEN Z F (陈芝飞), ZHAO Y Z (赵永振), *et al.* Synthesis, pyrolysis and antioxidant activity of 2-L-threonine-2-deoxy-D-glucose[J]. Tobacco Science & Technology (烟草科技), 2018, 51(3): 62-71.
- [28] SHIBAMOTO T. Heterocyclic compounds found in cooked meats[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1980, 28(2): 237-243.
- [29] TANCHOTIKUL U, HSIEH T C Y. Analysis of volatile flavor components in steamed rangia clam by dynamic headspace sampling and simultaneous distillation and extraction[J]. Journal of Food Science, 1991, 56(2): 327-331.
- [30] BUTTERY R G, LING L C, STERN D J. Studies on popcorn aroma and flavor volatiles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(3): 837-843.
- [31] DREHER J G, ROUSEFF R L, NAIM M. GC-olfactometric characterization of aroma volatiles from the thermal degradation of thiamin in model orange juice[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(10): 3097-3102.