基于纳米尺寸低聚硅倍半氧烷潜香体的合成、表征及其香料醛分子缓释性能研究

韩建伟^{1*}, 薛陈伟¹, 张志昂¹, 王利民¹, 王成云¹, 肖作兵², 朱为宏¹

1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 精细化工研究所, 上海 200237

2. 上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 201418

*通讯作者, E-mail: jianwei.han@ecust.edu.cn

收稿日期: 2018-08-23; 接受日期: 2018-09-13; 网络版发表日期: 2019-01-18

国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFA0200302)资助项目

摘要 在功能性香精与香料的应用中, 香气怡人与留香持久是需要长期挑战的目标. 为了达到该目标, 通过形成可切断的共价键来实现香料的缓释留香是有效的途径之一. 基于此, 本文合成了一系列基于纳米尺寸的低聚硅倍半氧烷(POSS)基体、缩醛结构作为键链的纳米潜香体. 该类潜香体在温和条件下能够缓慢地释放香料醛分子. 模拟仿生的酸性环境条件, 研究了pH对潜香体释放香料分子的影响, 发现酸性强弱对香料分子的释放有着重要的关系, pH值也与缩醛键链接的化学键的断裂成正相关关系. 在弱酸环境中, 释放相对较慢, 达到释放平衡的时间相对较长, 具有优异缓释的效果. 此外, 利用该类新颖的潜香体对丝绸、纸张进行负载, 并研究了仿生环境下的香料醛分子的释放, 与单纯香料醛分子对照样进行了对比和讨论.

关键词 低聚硅倍半氧烷, 缩醛, 可逆共价键, 醛酮香料, 缓释

1 引言

香精与香料广泛地应用于我们日常生活的消费品中, 如食品、个人洗护品、墙纸以及纺织品^[1-3]. 但香精固有的易挥发、不稳定的特性难以实现长久地留香. 此外, 一些芳香醛酮类香料分子很容易发生氧化分解而变质, 某种程度上限制了其在实际中的应用效果^[4,5], 因此开发能够长久释放达到合理阈值香料分子的潜香体成为当前的热门研究课题. 现阶段, 实现长效留香的方法主要有两种: (1) 微胶囊技术, 即利用 β -环糊精、壳聚糖以及其他聚合物将芳香物包裹起来^[6,7].

在外力作用下, 香料分子从微囊中释放出来, 如肖作兵等^[8-10]在微胶囊香料包裹方面做了广泛地深入研究. (2) 潜香体, 即将非挥发的基体, 通过易断裂的化学键及其他分子间作用力作为链接基, 与香料分子相连而构成一类新的潜香化合物. 该潜香体体系在温和的外在条件刺激下, 非芳香性的基体与香料分子间发生化学键的断裂或者作用力解离, 从而实现香料分子的释放^[11-13]. 其中, 环境响应的链接基被切断反应的外在条件包括: 水解、光照、氧化、温度、以及pH的变化等^[11,14-17]. Firmenich香精香料公司的Herrmann博士^[11]在分子潜香体领域做了卓有成效的研究工作. 此外,

引用格式: Han J, Xue C, Zhang Z, Wang L, Wang C, Xiao Z, Zhu WH. Controllable release of volatile aldehydes from polyhedral oligomeric silsesquioxane-based pro-fragrances. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 597-606, doi: [10.1360/N032018-00196](https://doi.org/10.1360/N032018-00196)

Levrاند课题组^[18]利用肼类衍生物与羰基化合物合成一系列的脎基团作为链接基的潜香体, 在pH响应的条件下释放出挥发性醛酮香料分子。该课题组^[19]进一步通过向水溶液中加入 N,N -二苄基胍二胺以及醛酮化合物, 形成一种动态混合物, 并且研究醛酮分子的可控释放。另外, Trachsel等^[20]制备了4,4-二苯基-4*H*-苯并二噁英作为潜香体, 研究其在光照条件下释放芳香醛酮。

目前传统有机小分子和有机聚合物已被广泛地用作香料基体。相比于低分子量的化合物, 含有大分子量的基体的潜香体其释放香料的速率更为缓慢^[21~28]。有机硅化合物因化学惰性和无毒而备受关注, 其中低聚硅倍半氧烷(POSS)是一类具有有机/无机杂化结构的纳米级的化合物, 其尺寸为1~3 nm, 分子结构式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, 立体构型呈笼状结构, 其中Si原子的数量与R (氢原子或者其他有机官能团)的数量为等量关系(1:1.5)^[29]。当 $n=8$ 时, POSS的无机二氧化硅核心具有良好的热稳定性和化学稳定性, 而R基团的多样性可使其与各种聚合物体系兼容。此外, POSS分子可方便地进行功能化修饰, 便于在不同基材表面及其内部的纳米尺寸上产生优异的相容性和分散性^[30], 故POSS化合物可以充当聚合物链之间的交联剂、催化剂载体、药物控释剂、环氧化催化剂等, 并在纺织品中有广泛的应用, 如织物防水防油整理、防皱整理和阻燃整理^[31~33]。基于以上考虑, 本文利用带有二羟基的POSS作为基体, 与芳香醛类香料分子合成具有可逆的缩醛类化合物作为潜香体, 这样基于缩醛类化合物在酸性条件下不稳定, 从而水解释放香料分子(图1)。从实际应用方面考虑, 主要基于大自然条件下的潮湿水汽与空气中的二氧化碳可以构成释放的酸性条件, 从而完成潜香体的释放条件而达到香料释放的效果。因此我们选取了5种常用的含有醛基的香精分子, 包括新杨

茉莉醛(helional)、香草醛(vanillin)、肉桂醛(cinnamaldehyde)、兔耳草醛(cyclamen aldehyde)和乙酰香兰素(vanillin acetate), 合成了对应的缩醛类潜香体(图2), 通过顶空固相微萃取(SPME)配合气相色谱的方式来分析和测试^[34~37], 系统研究了不同酸性条件下的缓释趋势。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1,2-丙二醇异丁基POSS购自上海迈瑞尔试剂公司(中国)。茉莉醛、香草醛、肉桂醛、兔耳草醛和乙酰香兰素购自于上海泰坦化学科技股份有限公司(中国)。所有的反应均在氮气保护下, 在干燥的反应管中完成。根据标准方法, 在使用前将溶剂蒸馏并干燥, 除非另有说明, 所使用的药品均是购买后直接使用, 并未做无水等处理。

柱色谱所使用的是200~300目的硅胶, 通过紫外灯或碘缸显色观察。反应通过薄板层析色谱(TLC)监测(配合紫外灯)。在Bruker 400MHz核磁共振仪(德国)上进行 ^1H 和 ^{13}C NMR测试, 四甲基硅烷(TMS)用作内标($\delta=0$ ppm)。使用电喷雾电离(ESI-TOF)质谱仪(安捷伦仪器公司, 美国)获得质谱信息。

2.2 实验方法

2.2.1 潜香体的合成与表征

根据图2所示, 将1,2-丙二醇异丁基POSS (1, 0.47 g, 0.5 mmol)溶解在甲苯(10 mL)中, 香料醛2 (0.6 mmol)以及对甲苯磺酸(0.009 g, 0.05 mmol)加入到50 mL圆底烧瓶中。反应在120℃下回流6 h。反应结束后, 反应液经饱和碳酸氢钠(10 mL×2)洗涤, 采用乙酸乙酯萃取(15 mL×2), 有机相再经饱和食盐水洗涤、无水硫酸钠干燥后, 通过柱色谱分离(流动相为石油醚/乙酸乙酯, 体积比为40:1), 得到目标化合物3。

2-(2-甲基-3-(3,4-亚甲二氧基苯基)-1,3-二氧戊环异丁基POSS缩醛(3a)。白色固体(0.39 g, 68% yield)。m.p.: 87~89℃。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.93~6.47 (m, 3H), 5.92 (s, 2H), 4.85 (t, $J=3.6$ Hz, 1H), 4.31~4.18 (m, 1H), 4.17~4.10 (m, 1H), 3.69~3.61 (m, 1H), 3.54 (m, 1H), 3.49~3.34 (m, 3H), 2.93~2.73 (m, 1H), 2.46~2.21 (m, 1H), 2.03~1.93 (m, 1H), 1.85 (m,

图1 可逆的缩醛控制释放机制(网络版彩图)

Figure 1 Controllable release of carbonyl compounds by reversible acetals (color online).

图 2 含POSS缩醛潜香体的结构及其合成路线

Figure 2 Chemical structures and synthetic route of POSS acetals as fragrance delivery systems.

7H), 1.74~1.61 (m, 2H), 0.95 (d, $J=6.6$ Hz, 42H), 0.87 (m, 3H), 0.60 (d, $J=7.0$ Hz, 16H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 147.46, 145.62, 134.23, 122.03, 109.55, 108.00, 100.72, 74.88, 73.79, 71.47, 71.06, 67.80, 39.12, 38.72, 25.70, 23.89, 23.86, 22.50, 22.47, 13.12, 8.19. HRMS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ Calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_{17}\text{Si}_8\text{Na}$ 1145.3917; Found 1145.3904.

2-(3-甲氧基-4-羟基苯基)-1,3-二氧戊环异丁基POSS缩醛(3b). 白色固体(0.29 g, 54% yield). m.p.: 127~130°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.99 (m, 2H), 6.90 (dd, $J=8.1, 2.4$ Hz, 1H), 5.70 (d, $J=1.7$ Hz, 1H), 4.47~4.33 (m, 1H), 4.26 (dd, $J=8.2, 6.8$ Hz, 1H), 3.90 (d, $J=1.3$ Hz, 3H), 3.83 (dd, $J=8.2, 6.9$ Hz, 1H), 3.67~3.59 (m, 1H), 3.59~3.40 (m, 3H), 1.95~1.78 (m, 7H), 1.77~1.64 (m, 3H), 1.03~0.90 (m, 42H), 0.60 (dd, $J=7.1, 2.1$ Hz, 16H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 146.50, 129.68, 120.12, 114.00, 108.60, 104.37, 103.81, 75.23, 74.93, 73.90, 71.50, 71.12, 67.99, 67.79, 55.92, 23.86, 22.82, 22.50, 8.24. HRMS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{O}_{17}\text{Si}_8\text{H}$ 1083.3785; Found 1083.3784.

2-(3-苯基-2-丙烯基)-1,3-二氧戊环异丁基POSS缩醛(3c). 淡黄色固体(0.35 g, 65% yield). m.p.:

103~105°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.38~7.31 (m, 2H), 7.30~7.16 (m, 3H), 6.70 (dd, $J=16.0, 4.4$ Hz, 1H), 6.09 (m, 1H), 5.36 (d, $J=6.3$ Hz, 1H), 4.27 (m, 1H), 4.13 (dd, $J=8.1, 6.7$ Hz, 1H), 3.80 (dd, $J=8.1, 5.5$ Hz, 1H), 3.51 (dd, $J=10.0, 5.5$ Hz, 1H), 3.48~3.32 (m, 3H), 1.78 (m, 7H), 1.70~1.55 (m, 2H), 0.88 (d, $J=6.6$ Hz, 42H), 0.53 (dd, $J=7.0, 3.0$ Hz, 16H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 135.84, 135.43, 134.75, 128.57, 128.40, 126.98, 125.12, 104.53, 103.97, 75.22, 74.82, 73.88, 71.42, 70.99, 67.75, 67.56, 25.70, 23.86, 22.82, 22.51, 8.22. HRMS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{82}\text{O}_{15}\text{Si}_8\text{Na}$ 1085.3706; Found 1085.3706.

2-(4-异丙基-2-甲基苯基)-1,3-二氧戊环异丁基POSS缩醛(3d). 白色固体(0.40 g, 71% yield). m.p.: 67~69°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.10~6.98 (m, 4H), 4.72 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 4.24~4.12 (m, 1H), 4.08 (m, 1H), 3.71 (m, 1H), 3.54~3.44 (m, 1H), 3.43~3.28 (m, 3H), 2.88~2.74 (m, 2H), 2.28 (m, 1H), 1.95 (m, 1H), 1.78 (m, 7H), 1.68~1.54 (m, 2H), 1.17 (d, $J=6.9$ Hz, 6H), 0.88 (d, $J=6.6$ Hz, 42H), 0.83~0.76 (m, 3H), 0.53 (d, $J=7.0$ Hz, 16H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 146.31, 137.74, 129.13, 126.23, 107.33, 74.89, 74.76, 73.79, 71.53, 71.09, 67.82, 39.00, 38.58, 37.41, 37.33, 37.13,

33.68, 25.71, 24.08, 23.87, 22.79, 22.51, 13.17, 8.20. HRMS (ESI-TOF): m/z $[M+H]^+$ Calcd for $C_{47}H_{92}O_{15}Si_8H$ 1121.4669; Found 1121.4685.

2-(3-甲氧基-4-乙酰基苯基)-1,3-二氧戊环异丁基 POSS缩醛(**3e**). 白色固体(0.29g, 52% yield). m.p.: 105~107°C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.10~7.03 (s, 1H), 7.01~6.85 (m, 2H), 5.72 (s, 1H), 4.40~4.27 (m, 1H), 4.15 (dd, $J=8.2$ Hz, 1H), 3.88 (dd, $J=8.1$, 5.5 Hz, 1H), 3.78 (d, $J=1.5$ Hz, 3H), 3.55 (m, 1H), 3.44~3.33 (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 1.89~1.71 (m, 7H), 1.70~1.56 (m, 2H), 0.88 (dd, $J=6.6$, 1.5 Hz, 42H), 0.53 (dd, $J=7.0$, 2.6 Hz, 16H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 168.85, 151.06, 136.32, 122.62, 122.58, 119.07, 110.55, 103.74, 75.44, 74.99, 73.87, 71.40, 71.01, 68.06, 67.68, 55.87, 25.70, 23.86, 22.85, 22.50, 20.67, 8.24. HRMS (ESI-TOF): m/z $[M+H]^+$ Calcd for $C_{44}H_{85}O_{18}Si_8H$ 1125.3890; Found 1125.3895.

2.2.2 顶空固相微萃取(SPME)

固相微萃取用来检测释放的香料醛分子. 石英纤维萃取头的直径为75 μm , 表面涂有碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(CAR/PDMS)的吸附涂层, 购于Supelco, Inc. (美国). 在吸附芳香物质前, 首先将SPME的萃取纤维头在气相色谱进样口进行老化处理30 min, 以除去吸附的杂质, 之后插入待测样品瓶中的顶空部分(注意避免让萃取头接触溶液以免污染萃取头). 在60°C的条件下萃取30 min. 萃取完毕后, 快速将针头插入气相色谱的进样口然后安全推出纤维头, 使其在气相色谱进样口对吸附的香气成分进行热解析, 解析时间为5 min, 同时启动气相色谱进行数据采集分析.

2.2.3 气相色谱

气相色谱(GC)仪采用Agilent GC 7890A (美国)型号, 配有DB-Innowax极性色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 载气为高纯度99.999%氦气, 流速为2.0 mL/min. 程序升温: 初始温度50°C保持2 min, 以5°C/min升温到230°C, 之后升温到250°C保持15 min, 分流比为10:1, 接口温度为250°C.

2.2.4 潜香体3释放香料醛分子

称取20 mg潜香体, 溶于1 mL的二氯甲烷中, 然后

将其置于10 mL的顶空瓶内, 待溶剂挥发后, 将20 μL 浓度为100 ppm的邻二氯苯作为内标加到顶空瓶中. 再加入0.5 mL不同pH的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液. 然后将顶空瓶密封, 在60°C下加热一定时间(20 min). 将萃取头插入顶空瓶中, 顶空瓶内萃取头长度为2 cm, 萃取时间为30 min, 萃取完毕插入气相色谱仪的进样口进行解析. 进样口的温度为250°C, 解析时间为5 min. 采集检测的香料醛分子的出峰面积和内标出峰面积, 计算得到芳香物质的相对含量.

2.2.5 SPME-GC分析丝绸上和纸张上释放的香料醛分子

称取20 mg潜香体于烧杯中, 加入1.5 mL乙醇使其溶解, 再加入0.1 g十二烷基磺酸钠, 用水稀释至10 mL, 搅拌至均匀的乳液相. 裁取5 cm $\times$ 8 cm的丝绸样品, 将其浸泡在乳液中, 静置2 h, 再取出晾干. 将0.5 mL pH为6的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液均匀喷洒在丝绸上, 并加入20 μL 的邻二氯苯作为内标. 顶空瓶在密封状态下于60°C下加热, 然后用顶空固相微萃取的方式进行分析测试. 类似地, 称取等摩尔量的纯香料, 按照相同的操作步骤, 制备浸泡在纯香料中的丝绸, 以作对比测试.

如图3所示, 对纸张的处理与丝绸类似, 测试中选取较为典型的兔耳草醛进行顶空测试. 称取20 mg化合物**3d**以及等摩尔量的兔耳草醛, 经过溶解、稀释、浸泡、晾干等操作步骤, 最后进行顶空测试.

3 结果与讨论

3.1 潜香体的合成

如图2所示, 化合物1,2-丙二醇异丁基POSS是具有较大分子量并含多个硅原子的化合物, 在甲苯中具有良好的溶解度. 因此其丙二醇结构与新杨茉莉醛、香草醛、肉桂醛、兔耳草醛和乙酰香兰素的醛基官能团发生反应, 脱水生成缩醛类化合物, 以52%~71%的收率得到潜香体**3**. 反应规模放大至十几克级, 可以用分水器等捕捉生成的水, 也得到几乎相当的收率. 从香料醛的结构上看, 无论脂肪醛、烯基醛和芳香醛都可以很好地反应, 脂肪醛的潜香体收率要优于芳香醛和烯基醛.

图 3 POSS缩醛潜香体处理加香纸张或丝绸示意图(网络版彩图)

Figure 3 Schematic procedure of POSS acetals on fragrance treatment of paper or silk (color online).

3.2 潜香体缩醛链接基切断释放香料醛的机理

潜香体释放香料醛分子的关键是缩醛链接基的切断。缩醛分子含有两条碳氧键，在酸催化下发生水解而断裂。其水解反应首先发生缩醛快速质子化，然后亲核水分子进攻缩醛取代质子化烷氧基，生成不稳定的半缩醛，这样不稳定的半缩醛水解是控制步骤(图1)。在酸催化过程中，水也参与了半缩醛的水解，其醇的离去与去质子化同时进行，因此酸环境与水汽对于潜香体释放醛分子是必需的条件。

3.3 潜香体释放香料醛分子的结果分析

根据GC的定量结果和释放曲线来进行芳香醛组分的测定以及对释香过程进行分析研究。释放的香料醛的浓度 C 通过下面的公式进行计算：

$$C = \frac{A_1 \times 100 \times 20 \times 10^{-3}}{A_2 \times 10} \quad (1)$$

式中， A_1 指从潜香体中释放的香料醛的峰面积， A_2 指内标的峰面积，100指内标的浓度($\mu\text{g/mL}$)，20指内标加入到顶空瓶内的体积(μL)，10指顶空瓶的体积(mL)。

首先，在酸性环境中，潜香体分子发生缩醛键的断裂而释放出香料醛分子，GC-MS以及香料醛2的出峰对比，可以定性地检测出香料醛分子。在定量测试方面，不同香料醛在pH为3和6的缓冲溶液中的释放测试曲线如图4所示。由图中可以看出，在酸性缓冲溶液中随着加热时间的增加，缩醛发生水解释放出的香料物质的浓度也在增加，但是浓度随着加热时间的延长

渐渐趋缓。这一现象与用缩醛水解的反应机理一致。另外，缩醛水解释放出的香料物质浓度与溶液的pH有很大关系，若缓冲溶液的酸性越强，同一时间下释放出的香料物质的浓度也就越大；反之，酸性越弱，则释放出的香料物质的浓度也就越小。该现象也可用缩醛酸性水解动力学来解释：温度一定时，酸性越强，水解速率增加，半衰期变短。质子是活性催化剂，直接影响质子化缩醛的浓度，从而影响水进攻的缩醛数目，从而加快生成半缩醛，致使反应加快。

此外，缩醛释放香料的开始速率较快，然后出现了一个减缓的趋势，最终释放的香料醛的浓度趋近固定值。从图4也可以看到，不同类型的缩醛有着不同特征释放规律。5种潜香体3释放浓度分别为：新杨茉莉醛(pH 3, $45 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; pH 6, $25 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; 图4(a))、香草醛(pH 3, $72 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; pH 6, $26 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; 图4(b))、肉桂醛(pH 3, $236 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; pH 6, $135 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; 图4(c))、兔耳草醛(pH 3, $279 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; pH 6, $120 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; 图4(d))和乙酰香兰素(pH 3, $44 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; pH 6, $25 \times 10^{-8} \mu\text{g/L}$; 图4(e))。其中，兔耳草醛的释放浓度最高，尤其在酸度较高的条件(pH 3)下，释放浓度达到 $279 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ，弱酸环境(pH 6)下，浓度可达 $120 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。由此看出，相比其他4种香料醛，兔耳草醛潜香体3d受酸度的影响最大。香兰素的释放浓度明显小于肉桂醛以及兔耳草醛的浓度。该缓释的差异可能是由于香兰素的挥发性较差，同时芳香类的缩醛比脂肪族的缩醛的水解更加困难，从而导致不同缩醛具有其特征的释放曲线。

图 4 pH为3和6的缓冲溶液中潜香体3a~3e (a~e)的香料醛释放曲线(网络版彩图)

Figure 4 Concentration of volatile aldehydes released from pro-fragrances 3a-3e (a-e) in buffered solutions at pH 3 and 6 (color online).

3.4 缩醛酸性水解动力学

根据反应动力学理论, 缩醛水解反应通常为一级反应. 因此, 以3a为例, 以 $\ln(A_2 - A_1) \sim t$ 作拟合, 根据下式计算反应速率系数:

$$r = -\frac{d(A_2 - A_1)}{dt} = k(A_2 - A_1) \quad (2)$$

其中, 速率系数为 k 的绝对值, 绝对值越大, 意味着释放速率越快. 从图5中可以看出, pH 3时的速率系数明显大于pH 6时. 这是因为温度一定时, 酸是该水解反应的

催化剂, 其催化常数正比于酸的摩尔电导, 与阴离子无关, 即 H^+ 是唯一的活性催化剂. 在控速步骤缩醛水解成半缩醛时, 首先是缩醛发生质子化后, 水分子进攻取代, 然后水解生成半缩醛. 因此, 缩醛周围的 H^+ 的浓度直接影响了被质子化的缩醛的多少, 进而影响该控速步骤和整个反应步骤.

3.5 丝绸及纸张释放的芳香醛的顶空固相微萃取分析

为了说明潜香体的缓释效果, 利用潜香体3与等摩

图 5 3a的水解曲线图。(a) pH 6; (b) pH 3

Figure 5 Hydrolysis curve of 3a. (a) pH 6; (b) pH 3.

图 6 经潜香体修饰过的丝绸以及自由醛的顶空浓度曲线图(网络版彩图)

Figure 6 Headspace concentration of fragrance released from pro-fragrance and unmodified fragrance measured on silk fabrics (color online).

尔比的香料醛在丝绸和纸张等载体上进行对比测试. 根据2.2.5小节所描述的处理方法, 可得到丝绸上的潜香体**3a~3e**释放的香料醛的顶空浓度随时间的变化曲线(图6中黑线). 以等摩尔量的相应未改性的醛作为参照(图6中红线). 从图中可以看出, 相比于潜香体, 单纯醛的浓度更高, 单纯醛的浓度是潜香体释放的香料醛的2~14倍. 其中, 5种潜香体**3**与其分别单纯醛达到相对平衡时的释放倍数分别为: 新杨茉莉醛, 14倍(图6(a)); 香草醛, 8倍(图6(b)); 肉桂醛, 6倍(图6(c)); 兔耳草醛, 4倍(图6(d)); 乙酰香兰素, 2倍(图6(e)). 但相比于潜香体释放芳香醛分子, 单纯醛的挥发较快达到了平衡, 而潜香体释放缓慢, 正如所预期的缓释效果. 因为SPME测试一直是在密闭环境下进行的, 无法通过延长看到潜香体与单纯醛释放的交叉点. 由图6可以看出, 兔耳草醛的潜香体**3d**及其单纯醛分子释放浓度较高; 新杨茉莉醛、香草醛和肉桂醛次之; **3e**和乙酰香兰素本身挥发极其缓慢.

此外, 基于**3d**测试的释香效果比较理想, 潜香体在纸张上的释放也进行了尝试. 根据2.2.5小节所描述的处理方法, 在纸张上的潜香体释放曲线和兔耳草醛挥发浓度曲线如图7所示. 对比修饰过的丝绸, 在原纸上释放的香料的浓度较低. 可能原因是原纸表面羟基较多, 与兔耳草醛络合作用较强, 因此从单纯兔耳草醛的挥发上看, 在纸张上的挥发速度慢, 浓度较低. 另外, 丝绸的丝线之间缝隙较大, 潜香体更易在丝绸上附着. 因此在丝绸上的潜香体负载量大, 所以释放浓度高. 单从纸张上的释香而言, 同样经过兔耳草醛处理过的纸张迅速释放出香料分子, 而经过潜香体处理过的纸张

图7 经潜香体修饰过的纸张以及自由醛的顶空浓度曲线图(网络版彩图)

Figure 7 Headspace concentration of fragrance released from pro-fragrance and unmodified fragrance measured on paper (color online).

释放出香料分子的速度较缓慢(图7).

4 结论

本文主要研究了一种基于可逆共价键, 通过芳香醛与POSS二醇缩合而形成的缩醛链接基的潜香体. 该类潜香体具有纳米尺寸, 可以在弱酸性环境中有效地缓释香料分子. 另外, POSS衍生物具有纳米结构、无毒、在墙纸和织物上具有高吸附性的特点. 因此, 本文选择了POSS作为基体, 合成了5种缩醛类潜香体. 并研究了在不同酸性环境下, 潜香体释放香料醛的测试. 同时, 也将其应用于丝绸和纸张上, 测试了该类潜香体在实际应用中的效果. 从测试结果可以看出, 该POSS基体的潜香体具有较好的缓释效果.

致谢 本工作在上海应用技术大学香料香精技术与工程学院测试中心、上海市香料研究所和华东理工大学分析测试中心进行测试, 在此一并致谢.

参考文献

- Xiao Z, Zhang Y, Zhu G, Zhou R, Niu Y. *Prog Org Coat*, 2017, 104: 50–57
- Yang Z, Zeng Z, Xiao Z, Ji H. *Flavour Fragr J*, 2014, 29: 114–120
- Wang M, Fu H, She Y, Xiao Z, Zhu G, Hu J. *Polym Compos*, 2015, 36: 2093–2102
- Erkan G, Sarişik M, Pazarlıoğlu NK. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 3707–3714
- Trachsel A, Chapuis C, Herrmann A. *Flavour Fragr J*, 2013, 28: 280–293
- Zeng Z, Fang Y, Ji H. *Flavour Fragr J*, 2012, 27: 378–385
- Yang Z, Yao X, Xiao Z, Chen H, Ji H. *Flavour Fragr J*, 2016, 31: 206–216
- Xiao Z, Wang E, Zhu G, Zhou R, Niu Y. *Polish J Chem Tech*, 2016, 18: 1–8

- 9 Xiao Z, Li W, Zhu G, Zhou R, Niu Y. *Flavour Fragr J*, 2016, 31: 283–289
- 10 Zhu G, Xiao Z, Zhu G. *Polym Bull*, 2017, 74: 2263–2275
- 11 Herrmann A. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 5836–5863
- 12 Herrmann A. *Eur J Org Chem*, 2003, 6: 967–971
- 13 Herrmann A. *Photochem Photobiol Sci*, 2012, 11: 446–459
- 14 Derrer S, Flachsmann F, Plessis C, Stang M. *Chimia*, 2007, 61: 665–669
- 15 Schilling B, Kaiser R, Natsch A, Gautschi M. *Chemoecology*, 2010, 20: 135–147
- 16 Rataj V, Ruyffelaere F. *Cah Formul*, 2005, 12: 82–96
- 17 Gunaratne HQN, Nockemann P, Seddon KR. *Chem Commun*, 2015, 51: 4455–4457
- 18 Levrand B, Fieber W, Lehn JM, Herrmann A. *Helv Chim Acta*, 2007, 90: 2281–2314
- 19 Godin G, Levrand B, Trachsel A, Lehn JM, Herrmann A. *Chem Commun*, 2010, 46: 3125–3127
- 20 Trachsel A, Buchs B, Herrmann A. *Photochem Photobiol Sci*, 2016, 15: 1183–1203
- 21 Berthier DL, Paret N, Trachsel A, Herrmann A. *Bioconjugate Chem*, 2010, 21: 2000–2012
- 22 Kamogawa H, Mukai H, Nakajima Y, Nanasawa M. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1982, 20: 3121–3129
- 23 Berthier D, Trachsel A, Fehr C, Ouali L, Herrmann A. *Helv Chim Acta*, 2005, 88: 3089–3108
- 24 Morinaga H, Morikawa H, Wang Y, Sudo A, Endo T. *Macromolecules*, 2009, 42: 2229–2235
- 25 Trachsel A, de Saint Laumer JY, Haeffliger OP, Herrmann A. *Chem Eur J*, 2009, 15: 2846–2860
- 26 Wang Y, Morinaga H, Sudo A, Endo T. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2010, 48: 3816–3822
- 27 Morinaga H, Morikawa H, Sudo A, Endo T. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2010, 48: 4529–4536
- 28 Berthier D, Paret N, Trachsel A, Fieber W, Herrmann A. *Polymers*, 2013, 5: 234–253
- 29 Eisenberg P, Erra-Balsells R, Ishikawa Y, Lucas JC, Nonami H, Williams RJJ. *Macromolecules*, 2002, 35: 1160–1174
- 30 Paul DR, Robeson LM. *Polymer*, 2008, 49: 3187–3204
- 31 Zhang Z, Liang G, Wang J, Ren P. *Polym Compos*, 2007, 28: 175–179
- 32 Carosio F, Di Pierro A, Alongi J, Fina A, Saracco G. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 510: 142–151
- 33 Pi P, Hou K, Wen X, Xu S, Cheng J, Xu G, Wang S. *Prog Org Coat*, 2016, 101: 522–529
- 34 Carvalho PN, Pinto LF, Basto MCP, Vasconcelos MTSD. *Microchem J*, 2007, 87: 147–153
- 35 Carro AM, González P, Fajar N, Lorenzo RA, Cela R. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 394: 893–901
- 36 Xiao Z, Zhou X, Niu Y, Yu D, Zhu J, Zhu G. *J Chromatogr B*, 2015, 978–979: 122–130
- 37 Sales JA, de Lourdes Cardeal Z. *Food Addit Contam*, 2003, 20: 519–523

Controllable release of volatile aldehydes from polyhedral oligomeric silsesquioxane-based pro-fragrances

Jianwei Han^{1*}, Chenwei Xue¹, Zhiang Zhang¹, Limin Wang¹, Chengyun Wang¹, Zuobing Xiao², Wei-Hong Zhu¹

¹ Institute of Fine Chemicals, School of Chemistry & Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

² School of Perfume and Flavor Technology and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China

*Corresponding author (email: jianwei.han@ecust.edu.cn)

Abstract: In the area of functional flavors and fragrances, the effective aroma and fragrance lasting are long-term challenges. To achieve this goal, an effective way is forming and cutting-off fragile covalent bonds of pro-fragrances along with controlled release of fragrances. We here report a new family of nanocarrier-based pro-fragrances, which have a high affinity to silk textiles and papers. The new pro-fragrances were prepared by using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) with perfume aldehydes, in which the formed acetal group as a linker that serves to bind the fragrance molecules allowed slow release of aldehyde molecules via hydrolysis reactions. The controllable release of volatile aldehydes was investigated in aqueous suspensions by headspace solid-phase micro-extraction analysis in combination with gas chromatography. The results show that the release of fragrances from this pro-fragrance system with headspace concentrations are 5–10 times slower than the free aldehydes.

Keywords: POSS, acetal, reversible covalent bonds, fragrance, controllable release

doi: [10.1360/N032018-00196](https://doi.org/10.1360/N032018-00196)