

亚临界条件下水相液化烟草工艺及产物的研究*

朱克明^{1,2}, 郑志锋³, 李振杰¹, 尤俊衡¹, 郑云武², 王昆淼¹, 刘 灿^{1,2}

(1 云南省烟草化学重点实验室, 云南 昆明 650000; 2 西南林业大学, 云南 昆明 650000; 3 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 以云南烟叶为原料, 以水为溶剂, 采用水热法制备液化物。以液化提取率为目标, 对影响烟叶提取率的液料比、液化温度、液化时间三个影响因素进行了单因素实验, 并在此基础上用正交实验来确定烟叶最佳液化工艺。分别使用石油醚和二氯甲烷对液化物进行萃取, 用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对萃取成分进行分析。结果表明: 烟叶的最优液化工艺是液料比为 15 : 1, 液化温度为 180 ℃, 液化时间为 2 h。影响烟草提取率的顺序为: 液化温度>液化时间>液料比, 液化温度对提取率有显著影响。石油醚萃取液中以烷烃类化合物为主, 二氯甲烷萃取液得到的化合物成分较全。

关键词: 烟叶; 水热; 液化

中图分类号: TQ283

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2019)21-0075-05

Study on Technology and Products of Aqueous Liquefaction Tobacco under Subcritical Condition *

ZHU Ke-ming^{1,2}, ZHENG Zhi-feng³, LI Zhen-jie¹, YOU Jun-heng¹, ZHENG Yun-wu², WANG Kun-miao¹, LIU Can^{1,2}

(1 Yunnan Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Yunnan Kunming 650000; 2 Southwest Forestry University, Yunnan Kunming 650000; 3 School of Energy, Xiamen University, Fujian Xiamen 361102, China)

Abstract: Yunnan tobacco leaves were used as raw materials, and water was used as solvent to prepare liquefied products by hydrothermal method. With the goal of liquefaction extraction rate, single factor experiments were carried out on three influencing factors, liquid/material ratio, liquefaction temperature and liquefaction time, which affected the extraction rate of tobacco leaves. Based on this, orthogonal experiments were used to determine the optimal liquefaction process of tobacco leaves. The liquefied products were extracted using petroleum ether and dichloromethane, respectively, and the extracted components were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the optimum liquefaction process of tobacco leaves was as follow: the ratio of liquid to material was 15 : 1, the liquefaction temperature was 180 ℃, and the liquefaction time was 2 h. The order of affecting the extraction rate of tobacco was as follow: liquefaction temperature>liquefaction time>liquid to material ratio, and liquefaction temperature had a significant effect on the extraction rate. Alkane compounds were the main components in petroleum ether extraction solution, and the dichloromethane extract had a relatively complete compound.

Key words: tobacco leaves; hydrothermal; liquefaction

烟草自从欧洲传入我国, 一直是我国重要的一类经济作物, 烟草工业是国家重要的财政来源。据统计, “十二五”期间, 烟草行业上缴的财政总额高达 4.13 万亿元, 占全国总财政收入的比重始终维持在 7.2% ~ 7.5% 之间。烟草是一种复杂的天然产物, 其化学物质种类繁多, 迄今已鉴定出烟草中 7357 种成分^[1-4]。其中一大类可以归为致香成分, 致香成分关乎卷烟的吃味, 是评价卷烟等级的一个重要指标。根据香味程度卷烟可以分为四个等级, 并且大部分卷烟生产的等级在中低档^[5]。所以, 烟草化学中提取香味物质一直是研究热点和重

点, 烟草中的致香成分来源包括生物碱类等含氮化合物、碳水化合物、有机酸等含氧化合物、萜烯类芳香化合物。还有一类物质称潜香物质, 这些物质本身没有香味, 但是经过高温裂解会产生小分子香气物质, 主要有糖酯、糖苷、类胡萝卜素、西柏烷类化合物和赖百当类化合物^[6-7]。

目前, 生物质转化利用的方法主要有直接燃烧, 但是转化质量更高、研究更多的是生物质热化学转化, 包括热解气化和液化制油^[8-9]。相关学者对烟草中成分的提取也做了大量研究。挥发性物质是烟草的重要组成, 根据挥发性物质的性质, 开发

* 基金项目: 云南省烟草化学重点实验室开放项目(2017539200340395); 云南省科技计划项目(2017FD236)。

第一作者: 朱克明(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质化学品开发和应用。

通讯作者: 刘灿(1982-), 男, 博士, 讲师, 主要从事生物基材料、生物基化学品开发。

王琨淼(1983-), 男, 博士, 主要从事烟草化学方面的研究。

了许多分离、检测的装置和技术,主要有水蒸气蒸馏萃取、超临界流体萃取、同时蒸馏萃取、冷阱萃取和直接溶剂萃取等方法被用来捕获挥发性产品^[10-13]。尚善斋等^[14]用丙酮水溶液常温浸渍玉溪产烟叶,并从得到的浸膏中进一步分离提纯得到了香兰素- β -D-葡萄糖苷。杨艳芹等^[15]采用三级分子蒸馏技术对超临界 CO₂ 萃取的废弃烟末提取物进行了分离研究,实验表明每级蒸馏得到的主产物不相同。奚安等^[16]比较了正己烷、乙醇及它们的复合溶剂从废弃烟末中提取烟草净油的收率及净油中的成分区别。Yu Ding 等^[17]用甲基叔丁基醚提取了烟草中的中性成分,并与传统溶剂方法做了比较,节省了时间和溶剂。李桂花等^[18]总结了同时蒸馏萃取法在食品和烟草分析等领域提取挥发组分的应用情况。国内外研究都停留在较低温度下提取烟草挥发性物质且现有富集某类物质的报道,但对高于一般温度烟草提取,并对提取液简单二次处理鲜有报道。本研究在相对高温下采用水相液化烟叶,并用有机溶剂萃取提取液,用气相色谱质谱联用仪检测萃取物质。

1 实验

1.1 材料与仪器

材料:烟叶由云南省烟草公司提供;实验室自制去离子水;二氯甲烷(分析纯),广东省化学试剂工程技术研究开发中心;石油醚(分析纯),广东省化学试剂工程技术研究开发中心;乙醇(分析纯),广东省化学试剂工程技术研究开发中心。

仪器:DHG-9420A型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;CP214电子天平,奥豪斯仪器(常州)有限公司;水热反应釜,西安仪贝尔仪器设备有限公司;SYP1023马弗炉,上海神开石油仪器有限公司;GC-MSQP2010,岛津有限公司。

1.2 制备方法

(1) 液化与萃取

烟叶制成粉末状,50℃干燥5h至绝干状态,称重。加入去离子水。置于水热反应釜中180℃液化,抽滤之后得到不溶物和提取液两部分。将不溶物进行干燥处理,并称量至绝干质量;提取液部分分别用等体积石油醚和二氯甲烷从水中萃取有机液化物,提取率由公式(1)计算得出。

$$\text{提取率} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 ——水热反应釜和绝干烟叶的质量, g
 m_2 ——水热反应釜和绝干不溶物的质量, g
 m ——绝干烟叶质量, g

(2) 萃取物的 GC-MS 分析条件

气相色谱条件:色谱柱:Rtx-5ms(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。载气为氦气,载气流速为1.0 mL/min,进样口温度为280℃,进样量为1 μL,采用分流进样,分流比为40:1。采用程序升温,初温50℃,保持3 min,以5℃/min升至200℃,保持10 min,接着以8℃/min升至280℃,保持5 min。

质谱条件:采用全扫描模式采集信号,电离源为EI,电离能量70 eV;接口温度280℃,离子源温度230℃,扫描质量范围35~350 m/z,溶剂延迟2 min。MS谱库:NIST库。

定量方法:色谱峰面积归一化法。

2 结果与讨论

水在亚临界状态下,介质的介电常数随着温度的升高而降低,水演变为类弱极性有机溶剂。弱极性的水在亚临界状态可以溶解生物质中解聚的低分子化合物和有机小分子。同样烟

草剩余物中小分子物质在水相亚临界下可以被溶解和提取,从而获得烟草中致香物质。为了高效的获取水相萃取物,对液化的物料比、液化温度、液化时间进行了研究。同时对最佳提取工艺下获得烟草液化物成分进行分析。

2.1 烟叶液化工艺对提取率的影响

为得到水对烟叶液化的影响规律,获得最大提取率的最优条件。设计液料比、液化温度、液化时间三个因素进行单因素实验,在单因素实验的基础上设计正交实验,并以此来确定烟叶液化物的最佳提取工艺。

2.1.1 液料比对烟叶提取率的影响

在液化温度为180℃、液化时间为1h的条件下,分析液料比(水:烟叶粉末)对烟叶提取率的影响,设定10:1、12:1、15:1、17:1、20:1五个液料比梯度,研究不同液料比对烟叶液化物提取率的影响,结果如图1所示。

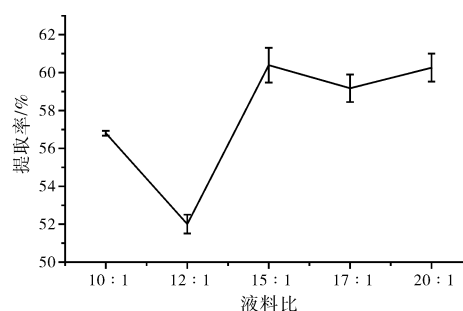


图1 液料比对烟叶提取率的影响

Fig. 1 Effect of liquid-to-material ratio on extraction rate of tobacco leave

由图1可知,总体上烟草提取率随溶液水的增加表现增长趋势。液料比12:1时烟草提取率最小,当液料比高于12:1提取率升高,最后提取率趋于稳定。分析可知,液料比过低,固体中的物质存在溶解饱和现象,从而降低水热提取的提取效率。当液料比大于12:1后,由于水溶剂量增加,提取率增高。但随后液料比继续升高,液化体系中的固含物减少,可提取物质随之降低,故整个提取率变化不大,趋于稳定。可以确定液料比15:1、17:1、20:1的三个水平做正交实验。

2.1.2 液化温度对烟叶提取率的影响

在液化时间为1h,液料比为15:1的条件下,分析液化温度对烟叶提取率的影响,设定140℃、150℃、160℃、170℃、180℃五个温度梯度,不同温度对烟叶提取率的影响结果如图2所示。

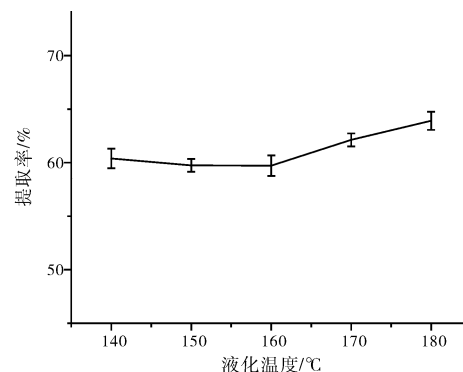


图2 液化温度对烟叶提取率的影响

Fig. 2 Effect of liquefaction temperature on extraction rate of tobacco leave

由图 2 可知, 随液化温度的升高, 烟叶提取率随温度的升高先减后增, 增到一定程度后趋于稳定。整体上液化物提取率呈现上升趋势。分析可知, 温度越高水的介电系数随之降低, 水的非极性性质越强。因此在非极性溶剂下可以更高效率提取烟叶中的小分子物质。故可以确定液化温度是 160 °C、170 °C、180 °C 的三个水平做正交实验。

2.1.3 液化时间对烟叶提取率的影响

在液化温度为 180 °C, 液料比为 15 : 1 的条件下, 分析液化时间对烟叶提取率的影响, 设定 1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h 五个提取时间梯度进行水热液化。不同液化时间对烟叶提取率的影响结果如图 3 所示。由图可知, 烟叶的提取率随反应时间的延长呈现先增长后下降趋势。反应时间为 2 h 时提取率最高, 达 69.1%。反应时间低于 2 h 时, 提取率随时间增加而明显增加。分析可知反应时间过短, 烟叶中的小分子物质并不能充分的溶解在溶剂中, 导致液化物的提取率下降。当时间多于 2 h 时, 提取率随时间增加而略微降低。分析可知, 提取时间过短小分子的有机物质并没有充分溶解在溶剂中, 提取时间过长小分子的有机物质会分解, 造成提取率下降。故可以确定液化时间是 1.5 h、2 h、2.5 h 的三个水平做正交实验。

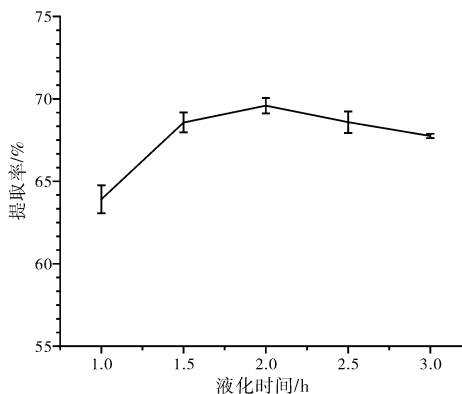


图 3 液化时间对烟叶提取率的影响

Fig. 3 Effect of liquefaction time on extraction rate of tobacco leave

2.2 液化工艺的优化

在不考虑不考虑交互作用的情况下, 以液料比、液化温度、液化时间三个影响因素作为正交实验的主要因子, 各设三个水平, 正交因素水平如表 1 所示。以烟叶的提取率为考察指标, 设计 $L_9(3^4)$ 正交表, 如表 2 所示, 对烟叶进行液化提取工艺条件优化。

表 1 因素水平表
Table 1 Factor level table

水平	A 液料比	B 液化温度/°C	C 液化时间/h
1	15 : 1	160	1.5
2	17 : 1	170	2.0
3	20 : 1	180	2.5

表 2 烟叶提取的正交实验结果表
Table 2 Orthogonal experimental results of tobacco leaf extraction

实验序号	A 液料比	B 液化温度/°C	C 液化时间/h	提取率/%
1	15 : 1	160	1.5	52.1
2	15 : 1	170	2.0	60.1
3	15 : 1	180	2.5	62.1
4	17 : 1	160	2.0	52.1
5	17 : 1	170	2.5	64.1
6	17 : 1	180	1.5	60.1
7	20 : 1	160	2.5	56.1
8	20 : 1	170	1.5	58.1
9	20 : 1	180	2.0	64.1
K1	58.1	53.43	56.77	
K2	58.77	60.77	58.77	
K3	59.43	62.1	60.77	
R	1.33	8.67	4	

表 3 正交实验方差分析表

Table 3 Orthogonal experimental variance analysis table

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	临界值 F_{α}	显著性
A	2.67	2	1.33	0.25	$F_A < F_{0.1}$	不显著
B	130.67	2	65.33	12.26	$F_B > F_{0.1}$	较显著
C	24.00	2	12.00	2.25	$F_C < F_{0.1}$	一般
误差 e	10.67	2	5.33			

注: 查 F 检验: $F_{0.05}(2, 2) = 19.00$, $F_{0.1}(2, 2) = 9.00$ 。

由表 2 和表 3 可知, 用水为溶剂液化烟叶, 以提取率为考察指标, 各液化因素对烟叶液化物的提取率的影响大小顺序为液化温度>液化时间>液料比。另外, 根据正交实验方差分析结果可知, 液化温度对提取率有显著影响, 液料比和液化时间对烟叶的提取无显著影响, 而加大液料比会消耗溶剂, 加长液化时间会影响提取效率, 故综合考虑经济、效率及提取率下, 烟叶最佳液化工艺为 $A_1B_3C_2$, 液料比为 15 : 1, 液化温度为 180 °C, 液化时间为 2 h。

2.3 最优液化工艺液化物成分分析

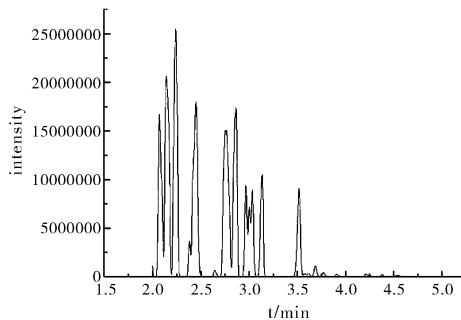


图 4 石油醚萃取物 TIC 图

Fig. 4 TIC diagram of petroleum ether extracts

使用最佳制备工艺(液料比为15:1,液化温度为180℃,液化时间为2h)制备烟草液化物。分别用石油醚和二氯甲烷萃取提取液,用GC-MS进行分析鉴定。得到的TIC图分别如

图4、图5所示,对照NIST谱库,分析出液化物中各化学成分及其相对含量分别列于表4、表5。

表4 提取液的石油醚萃取成分
Table 4 Petroleum ether extracts from extracts

Ret. Time/min	化合物	相对含量/%	Ret. Time/min	化合物	相对含量/%
2.071	2,6,6-三甲基-辛烷	9.51	3.424	2,2-二甲基-己烷	0.03
2.142	3-甲基-戊烷	14.37	3.517	甲基环己烷	4.76
2.241	2,2,6,6-四甲基庚烷	15.21	3.578	2,5-二甲基-己烷	0.14
2.382	2,2-二甲基戊烷	1.24	3.617	2,4-二甲基-己烷	0.15
2.449	甲基环戊烷	13.52	3.687	乙基环戊烷	0.51
2.645	3,3-二甲基-戊烷	0.29	3.770	1,2,4-三甲基环戊烷	0.2
2.757	2-甲基-己烷	14.04	3.910	$\alpha,2,\alpha,3,\beta$)-1,2,3-三甲基-环戊烷	0.11
2.864	3-甲基-己烷	10.47	4.117	2,3-二甲基-己烷	0.02
2.967	顺式-1,3-二甲基-环戊烷	6.49	4.214	2-甲基庚烷	0.29
3.034	1,2-二甲基环戊烷	3.59	4.533	顺式-1,3-二甲基-环己烷	0.11
3.134	庚烷	4.89	4.981	丙基-1-庚醇	0.02

由图4和表4可知,石油醚萃取物中含有丰富的烷烃类物质,只有少量的醇类物质。其中主要是3-甲基戊烷、2,2,6,6-四甲基庚烷、甲基环戊烷、2-甲基-己烷、3-甲基-己烷五类物质,它们相对含量都在10%以上。

由图5和表5可知,二氯甲烷萃取物中,得到了烷烃类、酸类、呋喃类、醛类、酚类等物质,含量较多的三类物质相对含量为烷烃10.99%、酸类5.11%、醛类3.54%。

比较可知,烟叶液化物使用石油醚和二氯甲烷均可以从水中分离出提取物。石油醚和二氯甲烷萃取物中均有相对含量较高的烷烃类化合物,石油醚萃取液没有发现其它类物质,二氯甲烷萃取液里除了烷烃类还有酸类、呋喃类及少量的酚类和吡啶等物质。因此可以得出石油醚溶剂只能萃取液化物中烷烃类化合物,二氯甲烷不仅可以萃取烷烃类化合物,还可以萃取大量的致香物质(呋喃类、酸类等物质)。

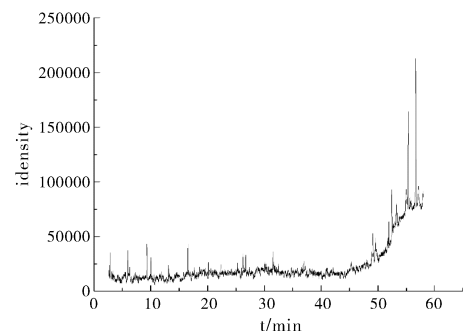


图5 二氯甲烷萃取物TIC图
Fig. 5 TIC diagram of dichloromethane extract

表5 提取液的二氯甲烷萃取成分
Table 5 Dichloromethane extracts from extracts

保留时间/min	化合物	相对含量/%	Ret. Time/min	化合物	相对含量/%
2.760	4-甲基-1-辛烯	0.59	20.148	2,6,11-三甲基-十二烷	1.04
2.796	穿孔酸,三甲基硅基衍生物	0.96	22.368	(S)-3-(1-甲基-2-吡咯烷基)-吡啶	0.73
5.944	糠醛	1.71	25.266	2,6,10-三甲基十三烷	0.56
9.332	3-甲基戊酸	4.15	26.188	1-碘-二十烷	1.69
10.027	5-甲基-2-呋喃甲醛	1.21	26.721	2,4-二叔丁基苯酚	0.99
10.601	苯酚	0.63	31.508	二十烷	1.81
13.100	5,7-二甲基-十一烷	0.83	31.677	1-碘辛烷	1.55
16.555	环己基二甲氧基甲基-硅烷	2.32	32.508	1-溴三庚烷	0.60
18.628	5-羟甲基糠醛	0.62		其他类物质	78.01

3 结论

本实验以烟叶为原料,以水为溶剂进行水热液化。以提取率为研究目标进行了工艺优化,并对最佳工艺制备的液化物进行了分析。通过研究得到以下结论。

(1)通过单因素实验和正交实验,确定了烟叶的最优液化工艺是液料比为15:1,液化温度为180℃,液化时间为2h。影响烟草提取率的顺序为:液化温度>液化时间>液料比,液化温度对提取率有显著影响。

(2)使用最优液化工艺制备烟草液化物。石油醚萃取液中化合物品种单一,大多为烷烃类化合物,二氯甲烷萃取液

得到的化合物成分丰富。

参考文献

- [1] Ma F, Zhang L, Liu B, et al. Construction of a fractional condensation device and its application in the analysis of volatile compounds from tobacco[J]. *Anal. Methods*, 2015, 7(2): 621–628.
- [2] Díaz-Maroto, M C Díaz-Maroto Hidalgo, Sánchez-Palomo E, et al. Volatile components and key odorants of Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) and Thyme (*Thymus vulgaris* L.) oil extracts obtained by simultaneous distillation-extraction and supercritical fluid extraction[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2005, 53: 5385–5389.
- [3] 陈熠熠, 王冲, 赵瑜, 等. 烟草中致香成分提取方法研究进展[J]. *广东化工*, 2015, 42(15): 157–157.
- [4] 邓君君. 中国卷烟市场营销环境变化与 H 集团新产品开发研究[D]. 昆明: 云南财经大学, 2018.
- [5] 彭黔荣. 贵州烟草中性香味物质的提取、分离和分析研究[D]. 成都: 四川大学, 2002.
- [6] 李苇苇. 烟草中几类致香物质的色谱-质谱联用分析研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [7] 吴丽君, 石凤学, 刘晶, 等. 烟草香气成分分析研究进展[J]. *中国农学通报*, 2014, 30(21): 251–257.
- [8] 马君, 马兴元, 刘琪. 生物质能源的利用与研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(4): 2202–2206.
- [9] 张得政, 张霞, 蔡宗寿, 等. 生物质能源的分类利用技术研究[J]. *安徽农业科学*, 2016, 44(8): 81–83.
- [10] 吴鸣建, 杨浩宇, 李国富, 等. 超声辅助索氏提取法提取烟草油工艺优化研究[J]. *香料香精化妆品*, 2016(3): 11–17.
- [11] 赵晓丹, 史宏志, 钱华, 等. 不同类型烟草常规化学成分与中性致香物质含量分析[J]. *华北农学报*, 2012, 27(3): 234–238.
- [12] 李雪梅, 杨叶昆, 徐若飞, 等. 利用超临界流体萃取技术制备烟草净油的研究[J]. *中国烟草学报*, 2004, 10(3): 1–6.
- [13] 洗可法, 沈朝智, 戚万敏, 等. 云南烤烟中性香味物质分析研究[J]. *中国烟草学报*, 1992, 1(2): 1–9.
- [14] 尚善斋, 雷萍, 刘春波, 等. 一种源自烟草的糖苷类化合物及其热裂解分析[J]. *香料香精化妆品*, 2015(5): 17–22.
- [15] 杨艳芹, 袁凯龙, 夏琛, 等. 分子蒸馏分离废次烟末致香成分及在烟草中的应用[J]. *应用化学*, 2015, 32(12): 1448–1454.
- [16] 奚安, 石铭亮, 李德国, 等. 复合溶剂提取烟草净油的工艺研究[J]. *香料香精化妆品*, 2014(4): 24–27.
- [17] Ding Y, Zhu L, Liu S, et al. Analytical method of free and conjugated neutral aroma components in tobacco by solvent extraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1280: 122–127.
- [18] 李桂花, 何巧红, 杨君. 一种提取复杂物质中易挥发组分的有效方法——同时蒸馏萃取及其应用[J]. *理化检验(化学分册)*, 2009, 45(4): 491–496.

(上接第 53 页)

重排反应中催化性能, 发现这三种催化剂都能够在非常温和的室温条件下催化二苯甲酮肟的 Beckmann 重排反应以较高的产率得到酰胺产物。草酰氯与 DMF 反应原位生成的 Vilsmeier-Haack 试剂对双芳基的酮肟、环状的芳基酮肟、芳基烷基取代的酮肟以及简单的环烷基酮肟都有效, 都能以中等到优秀的产率得到酰胺产物。我们将反应放大量至 5 g 时, 反应依然有效, 后处理可直接经萃取、干燥和重结晶得到产物而不经柱层析分离。另外, 该方法中反应试剂与溶剂无需繁琐严格的无水处理, 商品化购买的试剂与溶剂可直接使用。

参考文献

- [1] 张健, 刘园园, 冯维春, 等. 贝克曼重排的研究新进展[J]. *有机化学*, 2019, 39(4): 961–973.
- [2] Luca L, Giacomelli G, Porcheddu A. Beckmann Rearrangement of Oximes under Very Mild Conditions[J]. *J. Org. Chem.*, 2002, 67(17): 6272–6274.
- [3] Vanos C, Lambert T. Cyclopropenium-activated Beckmann rearrangement. Catalysis versus self-propagation in reported organocatalytic Beckmann rearrangements[J]. *Chem. Sci.*, 2010, 1(6): 705–708.
- [4] Narahari S, Reguri B, Mikkanti K. Beckmann rearrangement of oximes using pivaloyl chloride/DMF complex[J]. *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52(38): 4888–4891.
- [5] Srivastava V P, Yadav A K, Yadav L D S. ChemInform Abstract: The Beckmann Rearrangement Executed by Visible-Light-Driven Generation of Vilsmeier-Haack Reagent[J]. *Synlett*, 2015, 45(36): 665–670.
- [6] Kalkhambkar R G, Savanur H M. ChemInform Abstract: Highly Efficient Synthesis of Amides from Ketoximes Using Trifluoromethanesulphonic Anhydride. [J]. *Cheminform*, 2016, 46(50): 60106–60113.
- [7] 周安西, 郑大贵, 祝显虹, 等. SOCl_2/N -甲基吡咯烷酮促进的酮肟 Beckmann 重排[J]. *有机化学*, 2017, 37(11): 2905–2910.