

乙酸氧钒催化 α -蒎烯与过氧化氢烯丙位氧化的介质效应郑 敏¹, 寻有益¹, 周硕林², 肖 毅², 徐 琮², 尹笃林^{2*}

(1. 湖南第一师范学院, 湖南 长沙 410205;

2. 湖南师范大学 石化新材料与资源精细利用国家地方联合工程实验室, 湖南 长沙 410081)

摘要: 以乙酸氧钒为催化剂, 过氧化氢为氧化剂, 研究了 α -蒎烯的氧化反应. 考察了以 4 个碳原子的有机物丁酮、乙二醇二甲醚、乙酸乙酯、1,4-二氧六环、四氢呋喃、叔丁醇和二氯甲烷作为溶剂构成反应介质, 以及溶剂用量、反应温度和反应时间等因素对催化性能的影响, 发现在醚类和乙酸乙酯中乙酸氧钒对 α -蒎烯与过氧化氢的烯丙位氧化具有优良催化作用. 结果表明, 在催化剂用量为 10.0%、反应温度为 40 °C、乙二醇二甲醚为溶剂、反应 8 h 时 α -蒎烯转化率达 82.9%, 主要烯丙式氧化产物的选择性达 73.5%, 其中马鞭草烯酮、马鞭草烯醇和龙脑烯醛的选择性分别为 45.9%、17.3 % 和 10.3%.

关键词: 乙酸氧钒; α -蒎烯; 过氧化氢; 催化; 氧化

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

植物中的单萜类化合物是一种高价值生物质资源, 具有广泛的应用前景. α -蒎烯(**1**)属于量大面广的重要单萜烯, 是我国丰富的松节油资源的主要成分. 通过 α -蒎烯氧化得到的酮、醇和环氧化物等在香料、医药和食品添加剂等领域都是重要的天然碳基化学品或中间体, 因而具有重要的理论与应用研究意义. α -蒎烯因其含有特殊的双环双键结构而具有较高的反应活性及独特的反应多样性, 其精细转化在催化领域具有很强的挑战性, 一直吸引着国内外催化工作者不断探索^[1-12]. 在 α -蒎烯过氧化氢氧化转化为含氧衍生物工作中, 肖毅等^[13]以乙酰丙酮氧钒为催化剂, 一步生成龙脑烯醛的选择性达 47.2 %. Maksimchuk 等^[14]以 $\text{H}_5\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}/\text{SiO}_2$ 等为催化剂, 其转化率在 44%~73%, 但产物选择性不突出. Casuscelli 等^[15]用 MCM-41 结构的含钛介孔材料催化 α -蒎烯与过氧化氢氧化, 转化率仅为 12%~16%, 他们的工作表明用过氧化氢作氧化剂可以在液相将 α -蒎烯氧化.

近年来对钒化合物在精细化学品合成反应中的催化作用取得新的认识, 以芳香羧酸氧钒-有机碱催化体系氧化茴香脑合成茴香醛^[16], 在温和条件

下底物转化率与茴香醛选择性达到 97% 和 89%. 李家其等^[17]将 8-羟基喹啉加入到 V_2O_5 催化的 H_2O_2 氧化环己烯反应体系中, 可以使环己烯烯丙位氧化成环己烯酮的速率显著加快, 反映出配体与钒的配位作用可以调节催化中心的强度. 周颖霏等^[18]研究了 4 价钒配合物及其分子筛负载后对烃类的催化氧化性能, 发现两种类型的钒配合物催化剂具有相似的催化氧化活性, 而负载型可以使芳香烃对位产物的选择性得到提高. 这些结果表明配体或表面基团与钒物种的强相互作用对催化性能的影响较大. 我们选择乙酸氧钒作为 α -蒎烯与过氧化氢氧化化的催化剂, 考察了温和条件下不同溶剂构成的反应介质对催化性能的影响特征, 并尝试了对该催化剂进行回收和再利用.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

制备乙酸氧钒时, 取 0.2 mol 乙酸和 0.2 mol Na_2CO_3 溶解, 加入配制的 0.1 mol VO_2 溶液, 50 °C 搅拌反应 3 h. 过滤, 用水漂洗 2 次并干燥得绿色固体乙酸氧钒 16.1 g. 以 PE2400II-CHNS/O 型元素分析

收稿日期: 2017-12-19; 修回日期: 2017-01-20.

基金项目: 湖南省教育厅青年项目 (15B050) (the Young Fund of Hunan Provincial Education Department (15B050)), 湖南省科技厅重点研发计划 (2015NK3029) (the Key Research and development Project of Hunan Provincial Science and Technology (2015NK3029)) 和国家自然科学基金 (21776068 和 21003043) (the National Natural Science Foundation of China (21776068 and 21003043)).

作者简介: 郑敏 (1979-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为有机催化 (Zheng Min (1979-), Female, Master, Associate Professor, Research field: organic catalysis).

* 通讯联系人, E-mail: dulinyin@ 126. com.

仪测得所制备的乙酸氧钒[VO(OAc)₂]中的 C 和 H 的质量百分比分别为 14.81% 和 3.84% (理论值分别为 14.92% 和 3.76%)。以 Avatar-370 型 FT-IR 光谱仪 (美国 Nicolet 公司) 测得乙酸氧钒[VO(OAc)₂]的特征红外吸收峰为 3 000~3 300 (甲基峰)、1 300~1 400 (C—O)、1 600~1 700 (C=O)、1 000 (V=O)、550 (519) (V—O), 其红外光谱图与文献[19]一致。

1.2 催化反应与分析

在三颈烧瓶中进行催化反应, 水浴恒温, 搅拌反应. 一般反应条件为: α -蒎烯 H₂O₂ 的物质质量比为 4, 溶剂与蒎烯体积比为 4, 乙酸氧钒的用量为蒎烯 10% (质量百分比), 反应温度 40 ℃. 反应物样品经乙酸乙酯萃取后分析, 催化剂重复使用时将萃余物在 60 ℃ 真空干燥后转移投入下一次反应. 用 Saturn 2100 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Varian 公司) 进行定性检测, 用 GC-920 气相色谱仪 (上海海欣色谱仪

器有限公司) 以苯乙醇作为内标进行定量分析, 获得催化性能数据. 产物各组分的质谱数据均与文献 [10] 相符, 其中主产物马鞭草烯酮 (4) 的 m/z : 150/32 [M]⁺, 135/64, 122/21, 107/100, 91/66, 79/47, 55/22, 41/39.

2 结果与讨论

2.1 溶剂种类对反应的影响

以乙酸氧钒为催化剂, 用 H₂O₂ 氧化 α -蒎烯, 主要生成烯丙氧化产物, 如图 2 所示的桃金娘烯醛 (2)、马鞭草烯醇 (3) 和马鞭草烯酮 (4) 等. 也可形成 2, 3-环氧蒎烷 (5), 其连串的碳环异构化可得龙脑烯醛 (6). 不同溶剂对 α -蒎烯转化率和产物分布的影响见表 1, 在这些溶剂中乙酸氧钒对 α -蒎烯转化的催化活性依次为: 乙二醇二甲醚~1,4-二氧六环>丁酮>叔丁醇>乙酸乙酯>四氢呋喃>二氯甲烷.

表 1 溶剂对乙酸氧钒催化氧化 α -蒎烯的影响
Table 1 Influences of solvents on α -pinene oxidation catalyzed by VO(OAc)₂

Solvent	Conversion /%	Selectivity/%					
		2	3	4	5	6	Others
Butanone	68.8	8.5	34.6	16.7	—	13.4	26.9
Dichloromethane	3.7	57.3	2.7	40.0	—	—	—
Ethylene glycoldimethyl ether	82.9	10.3	17.3	45.9	3.6	22.8	—
Dioxane	81.7	7.7	23.2	32.4	9.3	27.4	—
Tetrahydrofuran	14.6	36.8	18.7	6.5	20.8	17.3	—
Ethyl acetate	15.4	6.1	27.3	41.9	5.2	19.5	—
Tert-butyl alcohol	56.1	26.2	23.7	3.8	20.6	—	25.7

可以看出, 除了二氯甲烷, 其它含氧溶剂分子中碳原子数都为 4. 而因其所含氧官能团不同, 对于 α -蒎烯氧化的活性和选择性也造成很大影响. 在单环二醚 1,4-二氧六环中, 40 ℃ 反应 8 h 后的 α -蒎烯转化率为 81.7%, 乙酸氧钒的催化活性与在对应的开环二醚乙二醇二甲醚中相当. 单环单醚四氢呋喃中乙酸氧钒的活性则不到它们的 1/5, 这可能是二醚更能促进 α -蒎烯在两相中迁移, 促进 α -蒎烯和过氧化氢与催化剂的接触作用, 从而大大提高了 α -蒎烯的转化率. 在乙酸乙酯中乙酸氧钒的活性与四氢呋喃作溶剂几乎一致, α -蒎烯转化率为 15% 左右.

虽然丁酮和叔丁醇作溶剂时, 乙酸氧钒对 α -蒎烯氧化的催化活性比乙酸乙酯和四氢呋喃高得多, 但 α -蒎烯烯丙位氧化产物桃金娘烯醛、马鞭草烯酮和马鞭草烯醇的总选择性均低于其他含氧溶剂, 还

生成了以环氧蒎烷连串转化的松香芹醇、水合蒎醇和蒎烷二醇等其他产物. 在二氯甲烷中可能是其与过氧化氢和水的作用很弱, 乙酸氧钒的催化活性最低, 只发生烯丙位氧化, 没有生成环氧化物及其他产物, 主产物桃金娘烯醛的选择性达 57.3%. 在 3 种醚类溶剂中产物的选择性差别较大, 乙二醇二甲醚溶剂中, 40 ℃ 反应 8 h 后烯丙位氧化产物选择性达 73.5%, 主产物马鞭草烯酮的选择性为 45.9%, 而在环状的 1,4-二氧六环中均明显低于乙二醇二甲醚; 在四氢呋喃中的催化活性比 1,4-二氧六环低得多, 而烯丙位氧化的选择性则几乎相当. 但在烯丙位氧化产物的分布上差别较大, 在 1,4-二氧六环中主要发生 4-C 上 C-H 的烯丙位氧化生成马鞭草烯醇和马鞭草烯酮, 而在四氢呋喃中主要发生 10-C 上的氧化, 生成桃金娘烯醛. 当二氯甲烷作溶剂时,

乙酸氧钒催化 α -蒎烯与 H_2O_2 反应的活性很低, 只发生烯丙位氧化. 探索发挥这种区域选择的优势并进行调变以提高其催化活性是很有意义的工作.

值得注意的是, 在这 5 类共 7 种溶剂中, 在 α -蒎烯分子中伯碳 10-C 上的烯丙位氧化都是直接生成了羰基产物桃金娘烯醛, 没有检测到相应的初级氧化产物桃金娘烯醇, 而在仲碳 3-C 上 C-H 的氧化则部分生成羰基产物马鞭草烯酮, 均有不同量的马鞭草烯醇保留在产物中. 众所周知, 伯碳上 C-H 的键能大于仲碳, 产物中理应有桃金娘烯醇, 这可能是由于在 α -蒎烯双环外上 10-C 上的烯丙位氧化成羰基生成共轭的烯醛产物桃金娘烯醛分子的内能上更低, 桃金娘烯醇比马鞭草烯醇更易氧化成对应的

羰基. 马鞭草烯醇氧化成马鞭草烯酮时在环上 $\text{C}=\text{C}$ 与羰基共轭时引起双环张力的增大, 而使其在不同的反应介质中连串氧化成烯酮产物的活化能较大. 在不同类型溶剂中反应后, 马鞭草烯酮选择性由大到小依次为: 乙二醇二甲醚>乙酸乙酯>二氯甲烷>1,4-二氧六环>丙酮>四氢呋喃>叔丁醇. 以 1,4-二氧六环为溶剂时, 相同条件下转化率为 81.7%, 主产物也为马鞭草烯酮.

2.2 乙二醇二甲醚用量对乙酸氧钒催化性能的影响

基于双醚溶剂在该催化体系中的催化活性高, 综合考虑绿色化学要求和 1,4-二氧六环潜在的副作用, 对乙二醇二甲醚作溶剂的催化性能进行了系统的考察. 表2的结果表明溶剂乙二醇二甲醚用量

表 2 乙二醇二甲醚用量对乙酸氧钒催化氧化 α -蒎烯反应的影响

Table 2 Influences of thesolvents amount on α -pinene oxidation catalyzed by $\text{VO}(\text{OAc})_2$

$V_{\text{solvent}} : V_{\alpha\text{-pinene}}$	Conversion /%	Selectivity/%				
		2	3	4	5	6
0 : 1	21.6	5.7	42.6	33.4	—	18.3
2 : 1	55.3	6.8	11.7	71.8	5.0	4.5
4 : 1	82.9	10.3	17.3	45.9	3.6	22.8
6 : 1	73.8	11.3	14.1	40.3	13.9	20.3
8 : 1	73.3	14.7	9.0	44.1	14.9	17.3

对催化 α -蒎烯氧化反应有非常显著的影响. 从中可见, 溶剂与 α -蒎烯体积比为 4 : 1 时, 反应转化率最大为 82.9%, 几乎是无溶剂时的四倍. 虽然溶剂与蒎烯体积比为 2 : 1 时反应转化率只有 55.3%, 但主产物马鞭草烯酮的选择性高达 71.9%. 而在溶剂与 α -蒎烯体积比超过 6 : 1 时, 双键氧化及连串转化产物的选择性升高到 30% 以上. 由此推测乙二醇二甲醚的增加有利于环氧化和环氧蒎烷开环异构

化反应的进行, 而其用量的减少有利于 α -蒎烯的烯丙位氧化反应.

2.3 反应温度对乙酸氧钒催化性能的影响

在乙酸氧钒与蒎烯的质量比 0.04~0.14 评价了催化性能, 发现催化剂用量为 0.10 时, 蒎烯的转化率最高, 主要产物马鞭草烯酮的选择性也是最高, 以此考察反应温度的影响规律. 表 3 为不同温度下乙二醇二甲醚作溶剂时乙酸氧钒对 α -蒎烯催化氧

表 3 反应温度对乙酸氧钒催化氧化 α -蒎烯反应的影响

Table 3 Influences of reaction temperature on α -pinene oxidation catalyzed by $\text{VO}(\text{OAc})_2$

Temperature /℃	Conversion /%	Selectivity/%				
		2	3	4	5	6
10	65.8	8.2	27.8	43.5	3.2	17.3
20	72.9	9.2	23.4	43.9	7.0	16.4
30	74.0	9.4	24.9	44.0	6.7	15.0
40	82.9	10.3	17.3	45.9	3.6	22.8
50	74.8	7.8	10.1	53.2	7.0	21.9

化反应结果. 可以看出, 乙酸氧钒是过氧化氢氧化 α -蒎烯的有效催化剂, 在常温下就能显著地催化底

物 α -蒎烯的氧化, 10 ℃ 反应 8 h 后 α -蒎烯转化率就达 65.9%. 随着反应温度从 10 ℃ 逐步升高, α -蒎烯

转化率略有增加,这一反应温度对反应速率的增加幅度提高不大的现象表明该体系中催化反应的活化能不大.在 40℃, α -蒎烯转化率达到最大值82.9%,主产物马鞭草烯酮选择性为 45.9%,第二个主要组分龙脑烯醛选择性达 22.8%.50℃后, α -蒎烯转化率的减少可能是由于过氧化氢分解速率随温度升高而加快造成反应液中过氧化氢浓度降低造成的.马鞭草烯酮选择性在 50℃达到 53.2%,马鞭草烯醇的选择性下降到 10%,进一步说明马鞭草烯醇氧化到马鞭草烯酮的活化能较大.

2.4 乙酸氧钒催化 α -蒎烯氧化的反应历程

图1为反应时间对乙二醇二甲醚作溶剂时乙酸

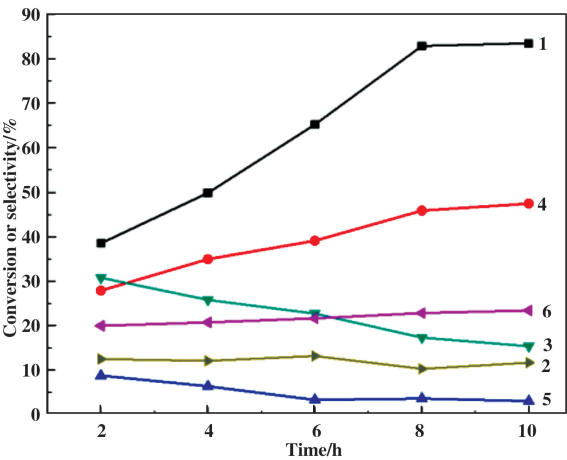


图 1 反应时间对 VO(OAc)₂ 催化氧化 α -蒎烯的影响

Fig.1 Influences of time on α -pinene oxidation catalyzed by VO(OAc)₂

1. α -pinene; 2. myrtenal; 3. verbenol; 4. verbenone;
5. 2,3-epoxypinane; 6. campholene aldehyde

氧钒催化 α -蒎烯氧化反应的影响.从中可见,随着反应时间延长, α -蒎烯转化率逐步增加,反应时间越长,增加的幅度越低,这符合化学反应动力学中浓度影响速率的规律.产物中双键环氧化产物环氧蒎烷的选择性随着反应时间延长而下降,其连串转化产物龙脑烯醛的选择性略有升高,两者之和在 26%左右.而在烯丙位氧化产物中,马鞭草烯酮选择性随着反应时间延长而增加,马鞭草烯醇的选择性则逐步下降,它与马鞭草烯酮选择性之和约 62%.桃金娘烯醛在氧化反应期间, α -蒎烯不同转化率时的选择性均维持在 12%左右.由这些反应动力学规律,可以推断乙二醇二甲醚作溶剂时乙酸氧钒催化 α -蒎烯氧化反应是一系列并行和连串交集的反应历程,如图 2 所示.虽然在该反应体系中存在不同的反应途径,其催化循环仍可能是乙酸氧钒中的 V^{4+} 中心与 H_2O_2 反应转化成 V^{5+} 过氧配合物^[12],该过氧配合物再与蒎烯或初级产物反应,然后实现氧的传递后恢复到 V^{4+} 的乙酸氧钒.溶剂通过主-客体分子间的作用调变过氧配合物及其与蒎烯的结合态的结构和性能,从而改变蒎烯氧化的速率和产物的选择性.

2.5 催化剂回收利用的探索

以上结果表明乙酸氧钒在 α -蒎烯与过氧化氢氧化中具有优良的催化活性,且可通过溶剂的种类和用量的改变而调变活性和选择性,为此考察乙酸氧钒催化剂重复使用可能性.将最佳条件下反应后的催化剂乙酸氧钒,经乙酸乙酯萃取和干燥等处理回收后再用于催化反应,重复使用的结果见表 4.

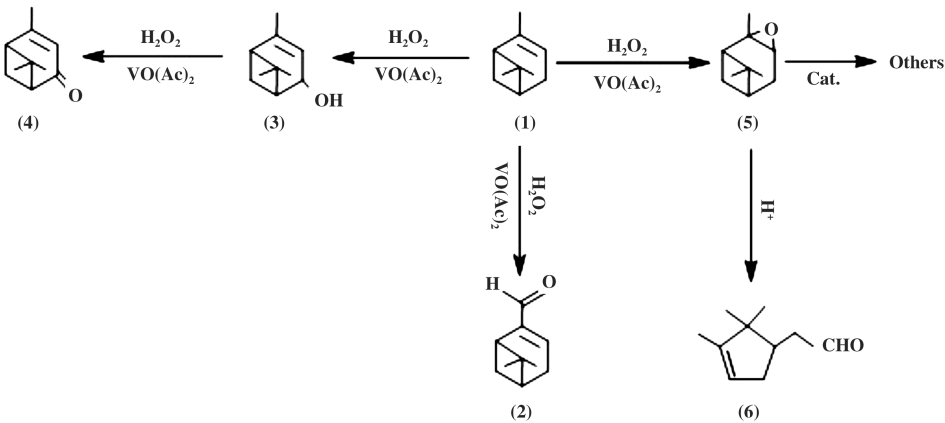


图 2 VO(OAc)₂ 催化氧化 α -蒎烯的反应图式

Fig.2 Scheme of α -pinene oxidation catalyzed by VO(OAc)₂

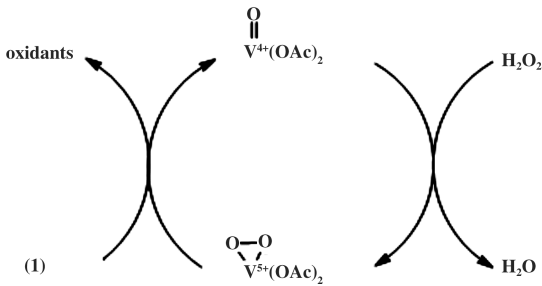


图 3 VO(OAc)₂ 催化氧化 α-蒎烯的催化循环
Fig.3 Catalytic cycling of α-pinene oxidation
catalyzed by VO(OAc)₂

从中可以看出乙酸氧钒经回收后再次催化过氧化氢氧化 α-蒎烯仍有较好的催化性能, 虽然转化率依次略有下降, 但选择性几乎不变, 推断其本征结构和催化性能未在反应中发生改变. 经计量和真空干燥后, 发现第 3 次使用后的催化剂减少了 44%, 可能是回收过程微量的乙酸氧钒带入萃取液层和粘附等造成了流失. 当第 4 次添加新鲜乙酸氧钒, 使之补足到与起始用量相同, 催化反应的转化率和选择性与第 1 次的结果一致. 提高该体系中乙酸氧钒的回收率是另一个值得探索的工作.

表 4 VO(OAc)₂ 催化剂的回收和再利用
Table 4 Recovery and reuse of catalyst

No.	Conversion /%	Selectivity/%				
		2	3	4	5	6
1	82.9	10.3	17.3	45.9	3.6	22.8
2	62.4	12.4	20.6	43.4	5.4	18.2
3	45.9	16.9	22.2	37.8	7.6	15.5
4 ^a	83.0	10.4	17.1	46.2	3.6	22.7

a. added 44% fresh catalyst based on third recovery.

3 结论

通过比较碳原子数都为 4 的含氧有机物和二氯甲烷 5 类溶剂中 α-蒎烯的催化氧化, 发现在室温条件下以 30% H₂O₂ 作为氧化剂, 乙酸氧钒能高效催化 α-蒎烯的烯丙位氧化, 主要产物为马鞭草烯酮和马鞭草烯醇, 溶剂种类和用量对其催化性能有着显著的影响. 进一步认识其它溶剂中乙酸氧钒催化 α-蒎烯氧化的动力学规律、揭示 H₂O₂ 作为氧化剂的利用率和提高乙酸氧钒的回收率将有助于促进该催化剂的应用.

参考文献:

[1] Lajunen M K. Co(II) catalysed oxidation of α-pinene by molecular oxygen, Part III [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2001, **169**(1/2): 33–40.
[2] Mcmorn P, Roberts G, Hutchings G J. Oxidation of α-pinene to verbenone using silica-titania Co-gel catalyst [J]. *Catal Lett*, 2000, **67**: 203–206.
[3] Fahd Al- Wadaani, Elena F. Kozhevnikova, Ivan V. Kozhevnikov. Zn(II)-Cr(III) mixed oxide as efficient bi-functional catalyst for dehydroisomerisation of α-pinene to

p-cymene [J]. *Appl Catal, A*, 2009, **363**: 153–156.
[4] Zuo Chuan-peng(左传鹏), Yin Du-lin(尹笃林), Yang Yong-jun(杨拥军). Beckmann fragmentation of camphor oxime to α-campholenonitrile by sulfonic acid resin(磺酸树脂在樟脑胍贝克曼裂解反应中的催化作用) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2010, **24**(1): 25–30.
[5] Zheng Min, He Bi-fei, Xu Qiong, *et al.* Investigation on the Catalysis in the Oxidation of α-Pinene [J]. *Chem Indus Forest Prod*, 2012, **32**(3): 126–130.
[6] Typhene M, Daniel B, Mirza C, *et al.* Epoxidation of α-pinene catalyzed by methyltrioxorhenium (VII): Influence of additives, oxidants and solvents [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **340**: 9–14.
[7] Analía L, Cánepa Eduardo R, Herrero Mónica E, *et al.* H₂O₂ based α-pinene oxidation over Ti-MCM-41. A kinetic study [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **347**: 1–7.
[8] Ajaikumar S, Ahlqvist J, Larsson W, *et al.* Oxidation of α-pinene over gold containing bimetallic nanoparticles on reducible TiO₂ by deposition-precipitation method [J]. *Appl Catal, A*, 2011, **392**: 11–18.
[9] Fernandez-Mateos A, Herrero Teijon P, Rubio Gonzalez R, *et al.* Radical reactions on pinene-oxide derivatives induced by Ti(III) [J]. *Tetrahedron*, 2011, **67**: 9529–

- 9534.
- [10] Jaime-Andres Becerra, Lina-Maria Gonzalez, Aida-Luz Villa. Kinetic study of α -pinene allylic oxidation over $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$ catalyst [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, **423**: 12–21.
- [11] Duan Sheng-cong(段胜聪), Li Xue(李雪), LI Yue(李悦), *et al.* Study on preparation of composite metal oxides by using starch as biotemplate and their catalytic properties of α -pinene oxidation(淀粉模板法制备复合金属氧化物及其催化 α -蒎烯氧化性能的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 339–347.
- [12] Raupp Y S, Ceylan Yildiz, Wolfgang Kleist, *et al.* Aerobic oxidation of α -pinene catalyzed by homogeneous and MOF-based Mn catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2017, **546**: 1–6.
- [13] Xiao Yi(肖毅), Huang Hong-mei(黄红梅), Yin Du-lin(尹笃林), *et al.* Oxidation of p-propenylanisole with hydrogen peroxide over oxovanadium aromatic carboxylates mediated by organic bases(有机碱介入的芳香羧酸氧钒催化过氧化氢氧化茴香脑) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2011, **25**(3): 233–237.
- [14] Maksimchuk N V, Melgunov M S, Mrowiec B. H_2O_2 -based allylic oxidation of α -pinene over different single site catalysts [J]. *J Catal*, 2005, **235**(1): 175–183.
- [15] Casascelli S G, Eimer G A, Canepa A, *et al.* Ti-MCM-41 as catalyst for α -pinene oxidation: Study of the effect of Ti content and H_2O_2 addition on activity and selectivity [J]. *Catal Today*, 2008, **133/135**(3): 678–683.
- [16] Xiao Yi(肖毅), Huang Hong-mei(黄红梅), Yin Du-lin(尹笃林), *et al.* One-step conversion of α -pinene to campholenic aldehyde via $\text{VO}(\text{acac})_2$ -catalyzed oxidation(乙酰丙酮氧钒催化氧化 α -蒎烯一步转化成龙脑烯醛) [J]. *Chin J Appl Chem*, (应用化学), 2010, **27**(11): 1272–1275.
- [17] Li Jia-qi(李家其), Mao Li-qiu(毛丽秋), Yin Du-lin(尹笃林), *et al.* Modification of 8-hydroxyquinoline on cyclohexene oxidation catalyzed by V_2O_5 (8-羟基喹啉对 V_2O_5 催化氧化环己烯的调变作用) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化) [J], 2008, **22**(2): 132–136.
- [18] Zhou Ying-fei(周颖霏), Bai Zi-long(柏子龙), Fang Ming-mang(方明芳), *et al.* Shape selectivity of zeolite-encapsulated vanadium picolinic complexes catalyst for oxidation of alkanes(分子筛负载钒配合物催化剂对烃类氧化的择形选择性研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化) [J], 2002, **16**(6): 408–412.
- [19] Choudary B M, Neeraja V, Lakshmi Kantam M. Vanadyl (IV) acetate: A mild and efficient heterogeneous catalyst for the tetrahydropyranlation of alcohols, thiols and phenols [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2001, **175**: 169–172.

Media Effects in Allylic Oxidation of α -Pinene with Hydrogen Peroxide Catalyzed by $\text{VO}(\text{OAc})_2$

ZHENG Min¹, XUN You-yi¹, ZHOU Shuo-lin², XIAO Yi², XU Qiong², YIN Du-lin^{2*}

(1. Hunan First Normol University, Changsha 410205, China;

2. National & Local Joint Engineering Laboratory for New Petro-chemical Materials and Fine Utilization of Resources, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: $\text{VO}(\text{OAc})_2$ was synthesized and used as catalyst for the oxidation of α -pinene using H_2O_2 as oxidant. The effects of reaction media such organic compound with four carbon atoms, butanone, ethylene glycol dimethyl ether, ethyl acetate, dichloromethane, 1,4-dioxane, tetrahydrofuran and tert.-butyl alcohol as solvent, also amount of solvent, temperature, amount of catalyst and time on catalytic performance were investigated. It is found that vanadyl acetic posses fine catalytic performance for the allylic oxidation of α -pinene in ethers or ethyl acetate. The results showed that under optimized reaction conditions of w (catalyst) = 10%, at 40 °C for 8 h, using ethylene glycol dimethyl ether as solvent, the conversion of α -pinene reached 82.9% with selectivity 45.9% for verbenone, 17.3% verbenol and 10.3% campholene aldehyde.

Key words: vanadyl acetic; hydrogen peroxide; α -pinene; catalytic oxidation