



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Josipa Sarjanović

# **Selektivna oksidacija benzilnog alkohola i njegovih derivata uz primjenu različitih katalizatora**

## **Kemijski seminar I**

Doktorski studij Kemija, smjer: Anorganska i strukturna kemija

prema radu: M. M. Heravi, N. Ghalavand, E. Hashemi, *Chemistry* **2** (2020) 101–178.

mentorica: izv. prof. dr. sc. Jana Pisk

Zagreb, 2025. godina



# Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1. Općenito o oksidaciji alkohola.....	2
2.2. Parametri koji utječu na reakcije katalitičke oksidacije.....	4
2.3. Upotreba vodikovog peroksida kao zelenog oksidansa .....	7
2.4. Katalizatori u oksidaciji benzilnog alkohola i njegovih derivata.....	9
2.4.1. Benzilni alkohol.....	9
2.4.2. Derivati benzilnog alkohola.....	15
§ 3. ZAKLJUČAK .....	17
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	19

## § 1. UVOD

Oksidacija alkohola u aldehide i ketone je jedna od fundamentalnih transformacija u organskoj sintezi. Primjenjuje se u brojnim razvojnim procesima, posebice u parfemskoj i farmaceutskoj industriji.<sup>1</sup> S obzirom na rastuće ekološke izazove i cilja razvoja održivih kemijskih procesa, u procesu istraživanja sve više se slijede načela zelene kemije. Uobičajene metode oksidacije, iako učinkovite, često zahtijevaju primjenu toksičnih, skupih i ekološki neprihvatljivih oksidansa poput spojeva kroma(VI), bromata i permanganata.<sup>1</sup> Stoga je razvoj ekološki prihvatljivih, sigurnih i ekonomski isplativih alternativa postao prioritet, pri čemu se vodikov peroksid ( $H_2O_2$ ) istaknuo kao oksidans s velikim potencijalom.<sup>1,2</sup>

Vodikov peroksid posjeduje niz prednosti kao oksidacijsko sredstvo. Cjenovno je pristupačan te dostupan u količinama dovoljnim za potrebe industrije. Sadrži veliki udio kisika čime omogućuje visoku učinkovitost oksidacijskih procesa uz minimalnu proizvodnju nusproizvoda. Za razliku od konvencionalnih oksidansa koji generiraju opasni otpad, vodikov peroksid se razgrađuje na vodu i kisik, što ga čini ekološki prihvatljivim reagensom.<sup>3,4</sup>

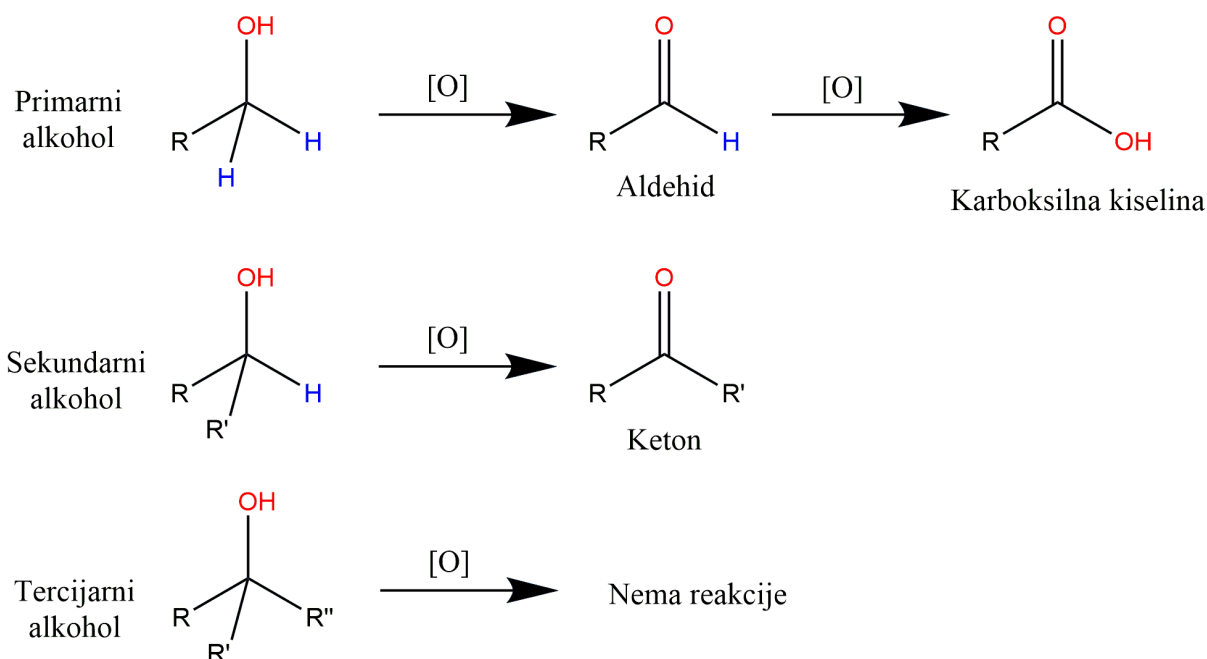
Poseban istraživački interes usmjeren je na selektivnu katalitičku oksidaciju benzilnih i heterocikličkih alkohola koji predstavljaju ključne intermedijere u sintezi farmaceutskih spojeva, bojila, mirisa i kemikalija analitičke čistoće.<sup>3</sup> Selektivnost oksidacijskih reakcija presudna je za minimiziranje nastanka neželjenih nusproizvoda i povećanje ukupne učinkovitosti procesa. Razmatraju se različiti katalitički sustavi za poboljšanje selektivnosti i učinkovitosti oksidacije vodikovim peroksidom, uključujući katalizatore metala poput željeza, mangana i paladija, kao i heterogene katalizatore poput zeolita i oksida metala na različitim nosačima.<sup>5</sup> Svaki od navedenih sustava pruža specifične prednosti u pogledu reakcijskih uvjeta, prinosa produkta i mogućnosti ponovne upotrebe katalizatora, doprinoseći razvoju održivijih i učinkovitijih kemijskih procesa.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Općenito o oksidaciji alkohola

Oksidacija alkohola je jedna od ključnih reakcija u organskoj kemiji jer omogućava pretvorbu alkoholnih funkcionalnih grupa u karbonilne spojeve poput aldehida, ketona ili karboksilnih kiselina.<sup>6</sup> Ima široku primjenu u industrijskoj sintezi, farmaceutskoj proizvodnji i biokemiji.

Ovisno o strukturi alkohola, oksidacijskom sredstvu i uvjetima reakcije mogu se dobiti različiti produkti. Primarni alkoholi oksidiraju u dva stupnja, u aldehide, a zatim, ako oksidacija nije kontrolirana, u karboksilne kiseline. Sekundarni alkoholi oksidiraju u ketone, dok tercijarni alkoholi obično ne oksidiraju lako, jer nemaju vodikov atom na karbonilnom ugljiku, što otežava daljnju reakciju (Slika 1).<sup>6</sup>



Slika 1. Oksidacija primarnih, sekundarnih i tercijarnih alkohola.

Oksidacija alkohola se može provesti pomoću različitih oksidacijskih sredstava, među kojima su najznačajniji kromati, permanganati i peroksidi. Tradicionalni oksidansi, poput kalijevog dikromata i kalijevog permanganata, učinkoviti su, no generiraju toksične nusprodukte koji predstavljaju ekološki problem.<sup>2,3</sup> Zbog toga se posljednjih godina preferiraju selektivni i

ekološki prihvatljivi oksidansi, poput vodikovog peroksida i molekularnog kisika, koji u kombinaciji s katalizatorima omogućuju precizniju kontrolu oksidacijskog procesa.<sup>2</sup>

Mehanizam oksidacije alkohola ovisi o vrsti oksidansa i uvjetima reakcije. U slučaju kromatnih reagensa, reakcija započinje formiranjem reakcijskog međuprodukta između alkohola i metalnog centra oksidansa. Nakon eliminacije vodikovog atoma, alkohol prelazi u karbonilni spoj.<sup>7</sup> U oksidacijama kataliziranim metalima poput paladija, platine ili bakra, mehanizam često uključuje prijenos vodika s alkohola na katalizator, što omogućuje stvaranje odgovarajućeg karbonilnog spoja bez dodatnih nusprodukata.<sup>8</sup>

Jedan od ključnih aspekata oksidacije alkohola jest selektivnost reakcije. Ovisno o uvjetima, moguće je kontrolirati oksidaciju kako bi se zaustavila na aldehidnom ili ketonskom stupnju, čime se sprječava daljnja oksidacija u karboksilne kiseline. Ovaj element je posebno važan u oksidaciji benzilnog alkohola, u kojoj je glavni cilj dobiti benzaldehid kao produkt, a izbjeći preoksidaciju do benzojeve kiseline. Za tu svrhu koriste se blagi oksidansi i katalitički sustavi koji omogućuju selektivnu oksidaciju. Oksidacija alkohola također ima značajnu ulogu u biološkim procesima. U ljudskom organizmu etanol oksidira pomoću enzima alkoholdehidrogenaze u acetaldehid, koji zatim dalje oksidira do octene kiseline djelovanjem aldehiddehidrogenaze. Ovaj proces je ključan u metabolizmu alkohola, no nakupljanje acetaldehida može uzrokovati negativne učinke, uključujući toksičnost i oksidativni stres.<sup>9</sup>

## 2.2. Parametri koji utječu na reakcije katalitičke oksidacije

Postoje mnogi parametri koji utječu na učinkovitost i brzinu reakcije katalitičke oksidacije. Neki od njih su: aktivna površina, tlak, koncentracija reaktanta, vrsta oksidansa, itd. Kako bi se ubrzala izvedba ovih reakcija ključno je izabrati odgovarajuću vrstu katalizatora. Katalizator mora posjedovati specifične fizičko–kemijske osobine, kao što su visoka specifična površina, stabilnost pri visokim temperaturama i sposobnost za lako prihvaćanje i otpuštanje elektrona ili molekula kisika.

Aktivna površina katalizatora je također iznimno važna, povećanje površine katalizatora može značajno povećati broj aktivnih centara i time ubrzati reakciju, što se primjerice postiže upotrebom nano–strukture ili poroznih materijala.<sup>10,11</sup>

Povišena temperatura olakšava sudare molekula i omogućuje lakše aktiviranje reaktanata u reakcijama katalitičke oksidacije. S povećanjem temperature raste kinetička energija čestica, što obično ubrzava reakciju, jer molekule imaju više energije za prevladavanje energijskog praga potrebnog za početak reakcije. Međutim, previsoka temperatura može izazvati deaktivaciju katalizatora, promjene u njegovoj strukturi, ili čak njegovo uništenje, što može negativno utjecati na učinkovitost reakcije.<sup>12,13</sup>

Tlak također može značajno utjecati na reakciju katalitičke oksidacije, posebno u plinovitim reakcijama. Povećanjem tlaka raste koncentracija plinovitih reaktanata poput kisika, što može ubrzati reakciju. U određenim slučajevima, povećanje tlaka može pomoći u održavanju optimalne koncentracije reaktanata i katalizatora u reakcijskoj smjesi. Isto tako, previsoki tlak može uzrokovati mehaničke probleme u reakcijskom sustavu i posljedično loše utjecati na selektivnost reakcije.<sup>14</sup>

Koncentracija reaktanata također ima važan utjecaj na brzinu katalitičke oksidacije. Viša koncentracija reaktanata obično znači veći broj sudara među molekulama, što može povećati brzinu reakcije. Ipak, nakon određenog trenutka, reakcija može doseći maksimalnu brzinu, jer će svi aktivni centri katalizatora biti zauzeti, a daljnje povećanje koncentracije neće imati značajan učinak.<sup>15</sup>

Vrsta oksidansa isto utječe na reakcije katalitičke oksidacije. Oksidans mora biti dostupan u odgovarajućim koncentracijama i kemijskom obliku kako bi učinkovito reagirao s reaktantima. Nedostatak oksidansa može usporiti reakciju, dok višak oksidansa može izazvati neželjene reakcije ili oštetiti katalizator.<sup>16,17</sup>

U tekućim fazama reakcije, pH vrijednost otopine može značajno utjecati na učinkovitost reakcije. Može utjecati na oksidacijski ili redukcijski potencijal mnogih katalizatora, osobito onih na bazi metala, čime se mijenja aktivnost katalizatora. U nekim slučajevima promjena pH može promijeniti i vrstu ionskih ili molekularnih oblika reaktanata što može dovesti do različitih produktnih smjesa.<sup>13</sup>

Konačno, prisutnost stranih tvari, kao što su inhibitori ili promotori, može značajno utjecati na učinkovitost katalizatora. Inhibitori mogu smanjiti aktivnost katalizatora, smanjujući broj aktivnih centara ili blokirajući reakcijske puteve, dok promotori mogu poboljšati katalitičku učinkovitost povećanjem broja aktivnih centara ili stabiliziranjem aktivnog oblika katalizatora. Na primjer, određene molekule kisika mogu djelovati kao promicatelji oksidacije, dok drugi spojevi mogu inhibirati reakciju.<sup>18</sup>

Optimalizacija svih ovih parametara (slika 2), pažljiv odabir katalizatora i kontrola uvjeta reakcije, nužni su za postizanje maksimalne učinkovitosti i selektivnosti u reakcijama katalitičke oksidacije.



Slika 2. Parametri koji utječu na reakcije katalitičke oksidacije



Osim što je važno pratiti faktore poput temperature, količine oksidansa, koncentracije katalizatora, promjene katalizatora i vremena reakcije, izuzetno je važno razmotriti mogućnost recikliranja katalizatora. Recikliranje katalizatora doprinosi održivosti kemijskih procesa smanjenjem potrebe za novim materijalima i smanjenjem količine otpada, a uz to omogućuje smanjenje troškova.

Uz pojedine parametre, potrebno je razlučiti homogene i heterogene vrste katalizatora u reakcijama katalitičkih oksidacija. Homogeni katalizatori su u istoj fazi kao reaktanti u reakciji, dok se heterogeni nalaze u različitoj. Uobičajeno se nalaze u čvrstoj fazi, dok su reaktanti u plinovitoj ili tekućoj fazi.<sup>10</sup> Heterogeni katalizatori omogućuju učinkovitije reakcije jer se površina katalizatora može koristiti za adsorpciju supstrata, što omogućava brže reakcijske procese. Nakon što katalitička reakcija završi, heterogeni katalizator obično se može odvojiti filtriranjem, ispiranjem odgovarajućim otapalom i sušenjem. Ovim postupkom katalizator se može vratiti u reakcijski proces, čime se značajno produžava njegovo životno doba. Pravilno recikliranje heterogenih katalizatora smanjuje potrebu za nabavljanjem novih količina, što posljedično doprinosi smanjenju otpada te pojačava efekt održivosti.

### 2.3. Upotreba vodikovog peroksida kao zelenog oksidansa

Vodikov peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) je kemijska tvar koja se široko koristi u različitim industrijskim i laboratorijskim procesima zahvaljujući svojoj sposobnosti da djeluje kao oksidans. Njegova upotreba kao zelenog oksidansa u kemijskim reakcijama u posljednjim desetljećima postala je predmet intenzivnih istraživanja zbog brojnih prednosti koje nudi u odnosu na tradicionalne oksidanse, kao što su kiseline, klorovi spojevi i organohalogene tvari. Zeleni oksidansi se definiraju kao one kemikalije koje uzrokuju minimalan negativan utjecaj na okoliš, zdravlje i sigurnost u usporedbi s konvencionalnim oksidansima. Vodikov peroksid je dobio reputaciju zelenog oksidansa zbog svoje niske toksičnosti, lakoće razgradnje u okolišu i sposobnosti generiranja reakcijskih proizvoda koji ne ostavljaju štetne ostatke.<sup>3</sup>

Kao oksidans,  $\text{H}_2\text{O}_2$  može reagirati s različitim kemijskim spojevima, izazivajući oksidacijske reakcije koje su od velike važnosti u sintetskoj kemiji, biotehnologiji, i industriji. U kontekstu organske kemije,  $\text{H}_2\text{O}_2$  se često koristi za selektivnu oksidaciju, kao što je oksidacija alkena do epoksida, alkoholnih skupina do ketona ili aldehida, te oksidacija aromatskih spojeva.<sup>19</sup> Ove reakcije su važan alat u proizvodnji lijekova, polimera i drugih industrijskih kemikalija. Tradicionalno, oksidacija u industriji često koristi kemikalije poput kromovih spojeva (npr.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) koji su vrlo štetni za okoliš i zdravlje. Vodikov peroksid je ekološki prihvatljivija alternativa jer se razgrađuje u vodu i kisik, a reakcije s njim proizvode manje štetnih nusprodukata.<sup>3</sup>

Jedan od najznačajnijih aspekata  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao zelenog oksidansa jest njegova sposobnost da djeluje pri pH vrijednosti sedam. Mnogi tradicionalni oksidansi zahtijevaju agresivne uvjete u vidu visoke temperature ili kiselog okruženja, što može dovesti do korozije, stvaranja nusproizvoda ili degradacije osjetljivih molekula.<sup>20</sup> Vodikov peroksid, s druge strane, može se koristiti u različitim uvjetima pH, pa čak i u vodi, što čini njegove reakcije povoljnijima u mnogim kemijskim procesima.

Vodikov peroksid također pokazuje visoku selektivnost u oksidacijskim reakcijama, što je važno za minimiziranje stvaranja neželjenih nusproizvoda.<sup>21</sup> Na primjer, u reakcijama oksidacije alkena do epoksida,  $\text{H}_2\text{O}_2$  može selektivno oksidirati dvostruku vezu u prisutnosti drugih funkcionalnih skupina te omogućiti visoku pretvorbu i selektivnost. Ovo svojstvo  $\text{H}_2\text{O}_2$  je posebno korisno u industriji proizvodnje kemikalija analitičke čistoće, kao što su farmaceutski spojevi i prirodni proizvodi, gdje je čistoća i selektivnost reakcije od ključne važnosti.

U biotehnologiji,  $\text{H}_2\text{O}_2$  se također koristi u raznim procesima uključujući bioremedijaciju i tretman otpadnih voda.<sup>22</sup> Zbog svojih snažnih oksidacijskih svojstava,  $\text{H}_2\text{O}_2$  može pomoći u razgradnji organskih onečišćenja, poput fenola, metala i pesticida. Korištenjem  $\text{H}_2\text{O}_2$  u biotehnološkim procesima smanjuje se potreba za štetnim kemikalijama i smanjuje negativan utjecaj na okoliš. Osim toga,  $\text{H}_2\text{O}_2$  se koristi u industriji hrane, kozmetici i medicini kao dezinficijens, antiseptik i sredstvo za izbjeljivanje.

Ekološki prihvatljiv pristup oksidacijama koji uključuje  $\text{H}_2\text{O}_2$  također se razvija u kontekstu energetske učinkovitosti i smanjenja emisije štetnih plinova. Vodikov peroksid se može koristiti u fotokatalitičkim i elektrokatalitičkim reakcijama, koje se temelje na korištenju svjetlosti ili električne energije za aktiviranje reakcije.<sup>23</sup> Ove tehnologije imaju potencijal za primjenu u proizvodnji čistih izvora energije, kao što su vodik i kisik, koji mogu zamijeniti fosilna goriva i smanjiti emisije ugljičnog dioksida.

Vodikov peroksid predstavlja značajan napredak u razvoju održivih i zelenih kemijskih procesa, zahvaljujući svojim ekološkim prednostima, visokoj selektivnosti i širokoj primjeni u različitim industrijama. Kao ekološki prihvatljiv oksidans,  $\text{H}_2\text{O}_2$  smanjuje negativan utjecaj na okoliš, povećava efikasnost kemijskih reakcija i nudi održive alternative konvencionalnim oksidansima. Iako postoje izazovi u vezi s njegovim skladištenjem i transportom, daljnja istraživanja u tom području mogu pomoći u prevladavanju spomenutih prepreka i omogućiti još širu primjenu  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao zelenog oksidansa.<sup>24</sup>

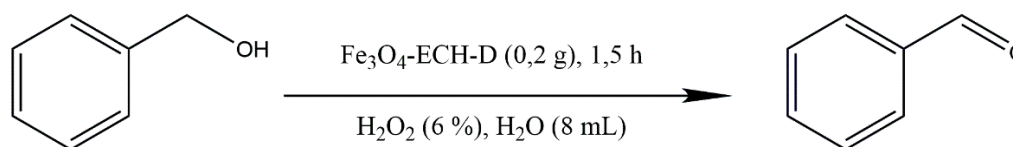
## 2.4. Katalizatori u oksidaciji benzilnog alkohola i njegovih derivata

### 2.4.1. Benzilni alkohol

Oksidacija benzilnog alkohola (BzOH) u benzaldehid (BzH) važan je proces u kemiji, osobito za proizvodnju aromatskih aldehida koji služe kao međuproducti u sintezama lijekova, mirisa, bojila i polimera.<sup>3,12</sup> Tradicionalno se BzH proizvodi hidrolizom benzalnog klorida i oksidacijom toluena. Međutim, BzH koji je dobiven hidrolizom benzalnog klorida često sadrži tragove nečistoća klora i velike količine otpada, dok se oksidacija toluena provodi u velikim količinama organskih otapala. Za učinkovitiji nastanak BzH se stoga primjenjuje proces oksidacije BzOH budući da on ne producira nečistoće klora.<sup>3</sup> Tradicionalno su se koristili anorganski oksidansi, koji su skupi i stvaraju veće količine otpada teških metala, a zbog sve veće potrebe za BzH koji ne sadrži klor, okrenulo se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao alternativnom oksidansu.<sup>3</sup> U ovom trenutku je potrebno riješiti problem niske selektivnosti oksidacije, budući da BzH lako prelazi u benzojevu kiselinu (BzA) koja je neželjeni nusproizvod. Stoga se uvjeti reakcije pažljivo optimiziraju i odabire se odgovarajuće oksidacijsko sredstvo kako bi se izbjegla preoksidacija.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se koristi kao katalizator jer je pristupačan i ne zagađuje okoliš. Sam po sebi nije dovoljno učinkovit u ovoj katalizi, ali je promijenjen pomoću epiklorhidrida (ECH) koji se koristi za proizvodnju epoksi smola i sintetičkog glicerola. ECH može tvoriti vodikove veze s organskim grupama i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> te je zbog toga izabran kao katalizator za selektivnu oksidaciju BzOH u BzH.<sup>12</sup> Oksidacija BzOH u BzH uz pomoć H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ECH-D katalizatoru pokazuje da parametri pretvorbe BzOH i selektivnosti prema BzH ovise o reakcijskoj temperaturi. Odnos pretvorbe i temperature je proporcionalan, što je prikazano u Tablici 1.

Tablica 1. Katalitička oksidacija BzOH u BzH s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>a</sup>



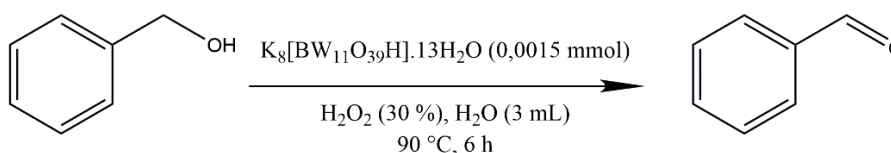
Temperatura / °C	Pretvorba BzOH / %	Selektivnost BzH / %
80	1,7	100
90	23,1	96,9
100	36,6	93,5

<sup>a</sup>Uvjeti reakcije: BzOH (40 mmol), katalizator (0,2 g), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (80 mmol), H<sub>2</sub>O (8 mL), 1,5 h

Kada je reakcija provedena na nižim temperaturama pretvorba BzOH bila je znatno smanjena, što ukazuje na važnost temperature u optimizaciji ovog procesa. Na primjer, pri temperaturi od 90 °C, pretvorba BzOH iznosila je 23,1%, dok je pri temperaturi od 80 °C pretvorba bila samo 1,7%. Pri standardnim reakcijskim uvjetima, pri 100 °C, pretvorba BzOH iznosila je 36,6%, što ukazuje na optimalnu temperaturu koja omogućava veću učinkovitost oksidacije. Ovi rezultati ukazuju da niže temperature mogu značajno usporiti reakciju, čime se smanjuje učinkovitost oksidacije.

Istraživan je utjecaj molarnog omjera  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BzOH}$  na reakcije oksidacije BzOH katalizirane  $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  u vodi, a rezultati su prikazani u Tablici 2.<sup>17</sup>

Tablica 2. Oksidacija BzOH katalizirana s  $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  u vodi s  $\text{H}_2\text{O}_2$  pri različitom omjeru  $\text{H}_2\text{O}_2$  i BzOH<sup>a</sup>



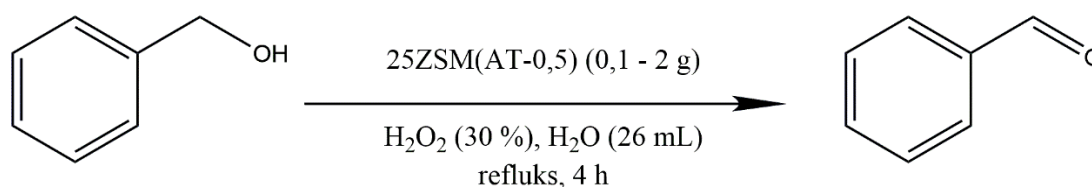
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{BzOH}$ (mol/mol)	Selektivnost BzH (mol%)
1/1	90
2/1	83
3/1	80
4/1	78
5/1	61

<sup>a</sup>Uvjeti reakcije: BzOH (1 mmol),  $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (0,0015 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %),  $\text{H}_2\text{O}$  (3 mL), 90 °C, 6 h

Kada su količine  $\text{H}_2\text{O}_2$  i BzOH bile ekvivalentne, pretvorba BzOH dosegla je 95%, a produkti su sadržavali BzH i BzA, pri čemu je glavni produkt bio BzH (90% selektivnosti). Povećanjem molarnog omjera  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BzOH}$ , pretvorba BzOH je rasla, međutim, selektivnost prema BzH se smanjivala. Kada je omjer  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BzOH}$  povećan na 5:1, pretvorba BzOH dostigla je 100%, ali se selektivnost prema BzH smanjila na 61%. Rezultati eksperimenata pokazuju da količina  $\text{H}_2\text{O}_2$  značajno utječe na aktivnost i selektivnost oksidacijskih proizvoda u ovom oksidacijskom sustavu. Povećanje količine  $\text{H}_2\text{O}_2$  povećava aktivnost katalizatora, što potiče daljnju oksidaciju BzH i time povećava proizvodnju BzA. Optimalni molarni omjer  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BzOH}$  u ovom oksidacijskom sustavu trebao bi biti 1:1.

Na proces oksidacije BzOH može utjecati i količina korištenog katalizatora, a rezultati su prikazani u Tablici 3. U ovom slučaju je korišten jedan od najpoznatijih kiselih katalizatora u čvrstom agregacijskom stanju, ZSM-5. Njegove male pore i kiselinska svojstva mogu stvarati probleme pri učinkovitosti određenih reakcija te je u tu svrhu razvijena metoda desilikacije pomoću alkilnog tretmana koja utječe na poboljšanje svojstava.<sup>3</sup> Povećavanje količine tog promijenjenog katalizatora do 1,0 g poboljšava selektivnost prema BzH, s najvišom selektivnošću od 86%. Pretvorba BzOH raste s povećanjem količine katalizatora do 1,0 g (53%), a zatim opada pri višim količinama katalizatora, dosežući 49% pri 1,5 g i 47% pri 2,0 g. Ovo ukazuje da višak katalizatora može uzrokovati smanjenje učinkovitosti oksidacije BzOH, vjerojatno zbog raspada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uzrokovane prekomjernim količinama katalizatora. Učinkovitost prema BzA opada s povećanjem količine katalizatora, smanjujući se s 31% pri 0,1 g na 11% pri 2,0 g, što ukazuje da višak katalizatora favorizira nastanak BzH, dok smanjuje nastanak BzA. Na temelju rezultata, optimalna količina katalizatora je 1,0 g, jer omogućava najbolji omjer između visoke pretvorbe BzOH i visoke selektivnosti prema BzH, uz relativno nisku selektivnost prema BzA.

Tablica 3. Selektivna oksidacija BzOH u BzH pri različitim količinama katalizatora s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>a</sup>



Količina katalizatora / g	Pret. BzOH / %	Selek. prema BzH / %	Selek. prema BzA / %
0,1	37	61	31
0,2	45	68	27
0,5	52	80	19
1	53	86	13
1,5	49	87	13
2	47	88	11

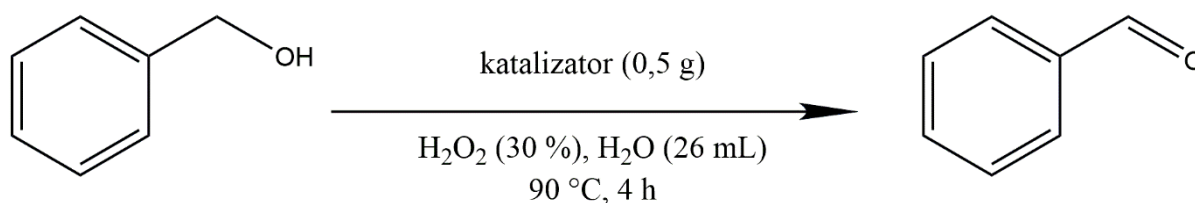
<sup>a</sup>Uvjeti reakcije: Katalizator (0,1 – 2 g), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/BzOH (1:3), deionizirana H<sub>2</sub>O (26 mL), refluks, 4 h

Još jedan komercijalno dostupan zeolit je korišten kao katalizator za oksidaciju BzOH. Radi se o mordenitu (MOR) koji je prvotno bio zasebno testiran, a s obzirom na dobivene rezultate, promijenjen je s različitim kiselinama tijekom samog procesa pripreme katalizatora. Tretiranje kiselinama je rezultiralo dealuminacijom MOR-a. Ovisno o kiselini koja je korištena u

tretmanu dobiveni su MOR–HN, MOR–HC i MOR–OX (gdje je NH – dušična kiselina, HC – klorovodična kiselina i OX – oksalna kiselina). Oksidacija BzOH s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i dodatkom vode provedena je pri 90 °C tijekom 4 sata na MOR–u i njegovim promjenama, a rezultati su prikazani u Tablici 4.<sup>10</sup>

U reakciji je BzH glavni produkt, dok je BzA sporedni produkt. Naglasak je bio ispitati kako male promjene utječu na selektivnu oksidaciju BzOH te selektivnost prema BzH. Pretvorba i selektivnost prema BzH bili su niski na neobrađenom MOR–u, dok je katalitička aktivnost u smislu pretvorbe i selektivnosti povećana na svim kiselinskim tretiranim katalizatorima. Također je primijećeno da se nakon kiselinskog tretmana koncentracija BzA značajno smanjila, što potvrđuje da je poboljšanje katalitičkih svojstava mordenitnih uzoraka uočeno nakon kiselinskog tretmana. Smanjenje gustoće kiselinskih mjesta na dealuminiranim MOR uzorcima može biti odgovorno za njegovu blagu oksidacijsku aktivnost koja je pogodna za izbjegavanje daljnje oksidacije u BzA. Lewisova kiselinska mjesta, koja su nastala prazninama kationa (Al<sup>3+</sup>) u kristalnoj strukturi MOR–a tretiranog kiselinama, također pozitivno utječu na oksidacijske reakcije. Prisutnost mezopora (dodatna poroznost) u dealuminiranom MOR–u doprinosi lakšoj difuziji molekula oksidacije, čime omogućuje učinkovitu difuziju BzH prije nego što dođe do daljnje oksidacije u BzA na dealuminiranom MOR uzorku. Među različitim uzorcima tretiranim kiselinama, pretvorba BzOH maksimalno je postignuta na MOR–HN katalizatoru (99 %), dok MOR–HC i MOR–OX katalizatori pokazuju 54 %, odnosno 60 % pretvorbe. To jasno pokazuje da MOR–HN katalizator sa svojom poroznošću, stvorenom zeolitnim mikroporama u kombinaciji s dodatnim mezoporama i makroporama, pokazuje obećavajuću katalitičku aktivnost u oksidaciji BzOH.

Tablica 4. Reakcije oksidacije BzOH koristeći promijenjen MOR katalizator<sup>a</sup>

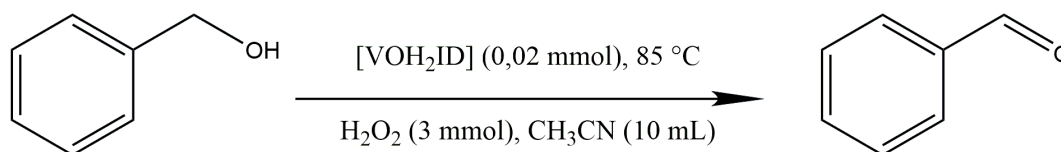


Katalizator	Pret. BzOH / %	Selek. prema BzH / %	Selek. prema BzA / %
MOR	43	41	2
MOR–HN	99	99	0,1
MOR–HC	54	54	0,14
MOR–OX	60	60	0,12

<sup>a</sup> Uvjeti reakcije: Katalizator (0,5 g), BzOH (14 mL), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30 %, 13 mL) deionizirana H<sub>2</sub>O (26 mL), 90 °C, 4 h, atmosferski tlak

U Tablici 5 prikazani su rezultati ovisnosti pretvorbe BzOH u BzH ovisno o vremenu trajanja reakcije uz primjenu [VOH<sub>2</sub>ID] katalizatora (dobivenog reakcijom VO<sup>2+</sup> s dihidroindolonskim ligandom (H<sub>4</sub>ID)).<sup>25</sup> Rezultati pokazuju da vrijeme reakcije značajno utječe na pretvorbu BzOH i selektivnost prema produktima. U početnim fazama, nakon jednog sata reakcije, pretvorba BzOH bila je 50% uz visoku selektivnost prema BzH od 94%, dok je selektivnost prema BzA iznosila 3%. Povećanjem vremena reakcije pretvorba je rasla doseguvši 100% nakon četiri sata, no selektivnost prema BzH opadala je na 71%, a selektivnost prema BzA je povećana na 29%. Ovi rezultati ukazuju da dulje trajanje reakcije povećava proizvodnju BzA čime se smanjuje selektivnost prema željenom BzH. Optimizacija vremena reakcije ključna je za postizanje visoke pretvorbe uz minimalnu proizvodnju BzA.

Tablica 5. Oksidacijski proces BzOH kataliziran s [VOH<sub>2</sub>ID] koristeći H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uz dodatak acetonitrila pri različitom trajanju reakcije<sup>a</sup>



Vrijeme reakcije / h	Pret. BzOH / %	Selek. prema BzH / %	Selek. prema BzA / %
1	50	94	3
2	72	88	8
3	97	87	12
4	100	71	29

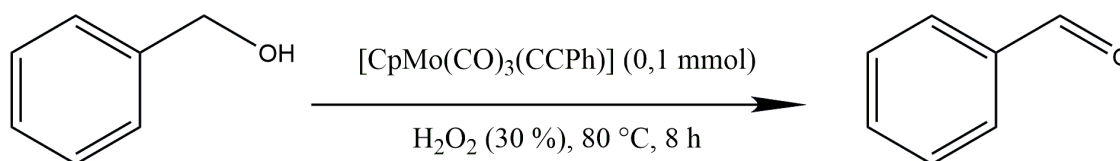
<sup>a</sup>Uvjeti reakcije: BzOH (1 mmol), VOH<sub>2</sub>ID (0,02 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 mmol), CH<sub>3</sub>CN (10 mL), 85 °C

Kao što je ranije spomenuto, bitna karakteristika katalizatora je mogućnost njegovog recikliranja. Najčešće su takvi heterogeni katalizatori budući da se mogu jednostavno profiltrirati, isprati, osušiti te ponovno koristiti u katalitičkom procesu. Zanimljivo je da postoje slučajevi u kojima je moguće reciklirati homogene (molekulske) katalizatore poput [CpMo(CO)<sub>3</sub>(CC≡Ph)].<sup>1</sup> Nakon dodavanja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kompleksu [CpMo(CO)<sub>3</sub>(CC≡Ph)], *in situ* nastali okso-perokso Mo acetilidni kompleks je topljiv u vodenom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> te stoga tvori mješovitu fazu s BzOH. Kako reakcija napreduje i nastaju produkti (BzH i BzA), formira se



zasebna organska faza, što omogućuje jednostavno recikliranje katalizatora u ovom sustavu. Nakon završetka reakcije, organska faza (BzH i BzA) se lako odvaja pomoću lijevka za odjeljivanje, a novi uzorak BzOH dodaje se za sljedeći ciklus recikliranja. Katalizator je učinkovito recikliran tijekom pet ciklusa (Tablica 6). Pretvorba i selektivnost prema BzH ne smanjuju se značajnije niti nakon pet ponovljenih recikliranja.

Tablica 6. Recikliranje katalizatora u reakciji oksidacije BzOH<sup>a</sup>



Broj ciklusa	Pret. BzOH / %	Selek. prema BzH / %	Selek. prema BzA / %
0	86	92	8
1	85,8	93	7
2	85,3	93	7
3	84,9	92	8
4	84,6	92	8
5	84,2	92	8

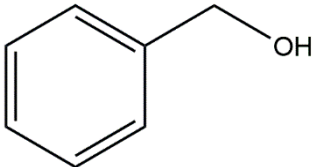
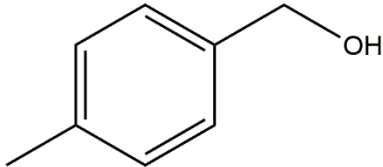
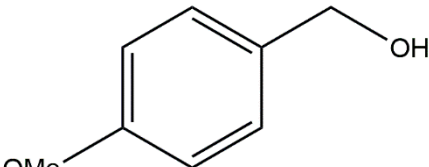
<sup>a</sup>Uvjeti reakcije: BzOH (0,05 mol), [CpMo(CO)<sub>3</sub>(CC≡Ph)] (0,1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,1 mol), 8 h, 80 °C

## 2.4.2. Derivati benzilnog alkohola

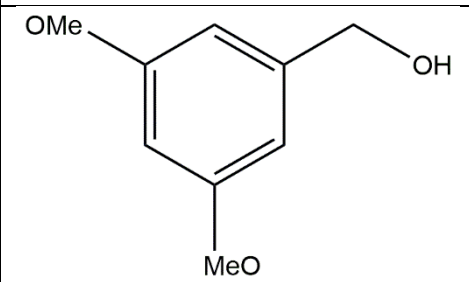
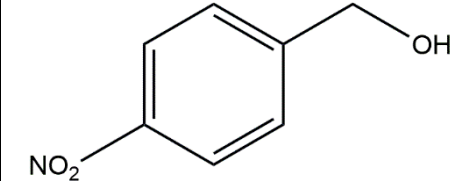
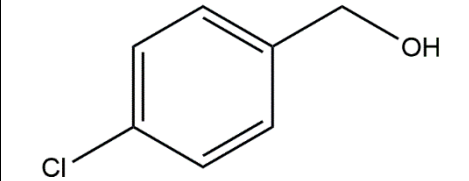
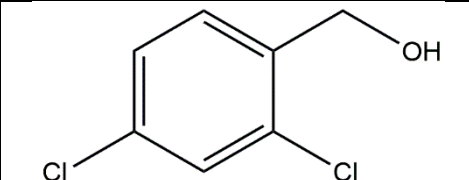
Supstituirani benzilni alkoholi predstavljaju važnu skupinu spojeva u organskoj sintezi, a njihova reaktivnost može značajno varirati ovisno o prisutnosti i prirodi supstituenata na aromatskom prstenu. Elektronska svojstva ovih supstituenata igraju ključnu ulogu u određivanju selektivnosti oksidacijskih reakcija. Elektron–donirajuće skupine, poput metoksi ( $-\text{OCH}_3$ ) i metil ( $-\text{CH}_3$ ), povećavaju elektronsku gustoću prstena, čime mogu olakšati oksidaciju primarnih alkohola u odgovarajuće aldehide. S druge strane, elektron–odvlačeće skupine, poput nitro ( $-\text{NO}_2$ ) i kloro ( $-\text{Cl}$ ), smanjuju elektronsku gustoću prstena, potencijalno usporavajući oksidaciju.

Nakon optimizacije reakcijskih parametara, testirana je šira primjenjivost katalizatora  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{CC}\equiv\text{Ph})]$  za oksidaciju različitih supstituiranih aromatskih primarnih alkohola, a rezultati su prikazani u Tablici 7.<sup>1</sup> Alkoholi s elektron–donirajućim supstituentima, poput *p*–metil BzOH i *p*–metoksi BzOH, imali su visoku pretvorbu i selektivnost za aldehidne spojeve. U slučaju *p*–metil BzOH postignuti su najbolji rezultati s 90 % pretvorbe i 90 % selektivnosti za aldehid. Niža pretvorba je dobivena za BzOH s elektron odvlačenim supstituentima, poput *p*–nitro, *p*–kloro i 2,4–dikloro BzOH. Od testiranih, supstrat *p*–nitro BzOH ima najnižu pretvorbu od 60 %. Ovi rezultati potvrđuju utjecaj elektronskih efekata u katalitičkoj oksidaciji derivata BzOH.

Tablica 7. Oksidacija derivata BzOH pomoću katalizatora  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{CC}\equiv\text{Ph})]$  s  $\text{H}_2\text{O}_2^{\text{a}}$ 

Supstrat	Pret. alkohola / %	Selek. prema aldehidu / %	Selek. prema kiselini / %
	86	92	8
	90	87	13
	90	90	10

Nastavak tablice 7

	83	85	15
	60	88	12
	65	91	9
	78	90	10

<sup>a</sup>Uvjeti reakcije: BzOH (0.05 mol), [CpMo(CO)<sub>3</sub>(CC≡Ph)] (0,1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,1 mol), 8 h, 80 °C

## § 3. ZAKLJUČAK

Za proces oksidacije BzOH s  $\text{H}_2\text{O}_2$  analizirani su parametri koji mogu utjecati na selektivnost i učinkovitost reakcije. Rezultati pokazuju da se pri postizanju optimalnih uvjeta može postići visoka pretvorba BzOH uz dominantnu selektivnost prema BzH što omogućuju bolju kontrolu oksidacijskog procesa i smanjenje neželjene preoksidacije do BzA. U procesu selektivne oksidacije BzOH je nekoliko ključnih parametara koji značajno utječu na učinkovitost reakcije.

Temperatura reakcije ima snažan utjecaj na pretvorbu BzOH, pri čemu viša temperatura obično vodi do veće pretvorbe i brže reakcije. Reakcija usporava na nižim temperaturama, što dovodi do smanjenja učinkovitosti oksidacije i smanjenja pretvorbe BzOH. Molarni omjer  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BzOH}$  također igra ključnu ulogu u određivanju učinkovitosti i selektivnosti reakcije. Povećanje količine  $\text{H}_2\text{O}_2$  u odnosu na BzOH može povećati ukupnu pretvorbu, ali često uz smanjenje selektivnosti prema željenim proizvodima, jer višak oksidansa može potaknuti daljnju oksidaciju i stvaranje nusproizvoda. Optimalni omjer između  $\text{H}_2\text{O}_2$  i BzOH omogućuje visoku pretvorbu uz minimalnu proizvodnju nusproizvoda, dok povećanje količine oksidansa iznad optimalnih vrijednosti može smanjiti selektivnost.

Nadalje, količina korištenog katalizatora ima značajan utjecaj na učinkovitost oksidacije. Povećanje količine katalizatora obično poboljšava pretvorbu BzOH, no nakon određene količine, pretvorba može početi opadati zbog negativnog utjecaja na stabilnost reakcije, poput dekompozicije oksidansa. Osim toga, viša koncentracija katalizatora može dovesti do smanjenja selektivnosti prema željenim produktima jer može potaknuti nastanak sporednih produkata. U optimalnim uvjetima, količina katalizatora treba biti usklađena s potrebnom brzinom reakcije čime se postiže najbolje ravnotežno stanje između visoke pretvorbe i visoke selektivnosti prema željenom produktu.

Naposlijetku, vrijeme reakcije također ima utjecaj na pretvorbu i selektivnost. U početnim fazama reakcije, visoka selektivnost prema željenom produktu može biti postignuta, no s produžetkom vremena reakcije povećava se vjerojatnost stvaranja nusproizvoda, što smanjuje selektivnost. Optimalno vrijeme reakcije omogućuje postizanje visoke pretvorbe uz minimalnu proizvodnju sporednih proizvoda, dok predugo vrijeme reakcije može negativno utjecati na selektivnost željenog produkta.

Zaključno, elektronska svojstva supstituenata na aromatskom prstenu BzOH isto tako imaju važan utjecaj na ukupnu reakciju oksidacije. Elektron-donirajuće skupine (poput metoksi ili metil grupa) povećavaju elektronsku gustoću prstena, olakšavajući oksidaciju i stvaranje aldehida. S druge strane, elektron-odvlačeće skupine (poput nitro ili kloro grupa) smanjuju elektronsku gustoću prstena, što može usporiti oksidaciju i smanjiti učinkovitost reakcije.

## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. A. V. Biradar, M. K. Dongare, S. B. Umbarkar, *Tetrahedon Lett.* **50** (2009) 2885–2888.
2. I. Arends, R. Sheldon, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007, str. 133–328.
3. A. Jia, L.-L. Lou, C. zhang, Y. Zhang, S. Liu, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **306** (2009) 123–129.
4. W. H. Glaze, J.-W. Kang, D. H. Chapin, *The Journal of the International Ozone Association*, **9** (1987) 335–352.
5. M.M. Heravi, N. Ghalavand, E. Hashemi, *Chemistry* **2** (2020) 101–178.
6. L.G. Wade JR. *Organic Chemistry*, Pearson Education, Inc., Sjedinjene Američke Države, 2013, str. 425–458.
7. F. A. Luzzio, *Organic reactions* Vol 53, John Wiley & Sons, Inc., Sjedinjene Američke Države, 1998, str. 1–22.
8. C. Parmeggiani, F. Cardona, *Green Chem.* **14** (2012) 547–564.
9. T. Lehner, B. Gao, B. Mackowiak, *Alcohol Alcohol. (N. Y., NY, U. S.)*, **59(1)** (2024) 1–8.
10. S. K. Saxena, N. Viswanadham, A. H. Al-Muhtaseb, *J. Porous Mater.* **23** (2016) 1671–1678.
11. S. Schicher, N. Prinz, J. Bürger, A. Omlor, C. Singer, M. Zobel, R. Schoch, J.K.N. Lindner, V. Schünemann, S. Kureti, M. Bauer, *Catalysts* **12** (2022) 675.
12. S. Xiao, C. Zhang, R. Chen, F. Chen, *New J. Chem.* **39** (2015) 4924–4932.
13. R. H. Adnan, G.G. Andersson, M. I. J. Polson, G. F. Metha, V. B. Golovko, *Catal. Sci. Technol.* **5** (2015) 1323–1333.
14. Y. Liu, X. Li, Q. Xiao, X. Jiang, W. Dong, X. Chen, Y. Feng, *Sci. Rep.* **15** (2025) 25.
15. L. Bobirică, C. Bobirică, G. I. Lupu, C. Orbeci, *Appl. Sci.* **11** (2021) 11664.
16. R. Javid, U. Y. Qazi, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **6** (2019) 2066.
17. W. Zhao, Y. Zhang, B. Ma, Y. Ding, W. Qiu, *Catal. Commun.* **11** (2010) 527–531.
18. V. Baldim, F. Bedioui, N. Migner, I. Margail, J.-F. Berret, *Nanoscale* **10** (2018) 6971–6980.
19. <sup>1</sup> B.S. Lane, k. Burgess, *Chemical Reviews* **103** (2002) 2457–2471.
20. J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36** (2006) 1–84.

21. G. Strukul, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer Academic Publishers, Ujedinjeno Kraljevstvo, 1992, str. 1–281.
22. R.J. Watts, M. Asce, A. L. Teel, *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage* **10** (2006) 2–9.
23. T. Oppenländer, *Advanced Oxidation Processes: Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, str. 1–299.
24. J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 6962–6984.
25. M. S. S. Adam, *Appl. Organometal Chem.* **32** (2018) e4234.