

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Iva Harnachová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Příprava a analýza oligoglycerolů pro potravinářské aplikace

Bakalářská práce

2021

Iva Harnachová

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Iva Harnachová**  
Osobní číslo: **C18083**  
Studijní program: **B2901 Chemie a technologie potravin**  
Studijní obor: **Hodnocení a analýza potravin**  
Téma práce: **Příprava a analýza oligoglycerolů pro potravinářské aplikace**  
Zadávající katedra: **Katedra analytické chemie**

### Zásady pro vypracování

1. Vypracovat literární rešerši na zadané téma.
2. Připravit sérii oligoglycerolů.
3. Strukturně charakterizovat připravené sloučeniny.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle aktuální rešerše v databázích WoS a SciFinder.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jan Vrána, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **5. února 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2020**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Karel Ventura, CSc.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2020

Prohlašuji:

Práci s názvem Příprava a analýza oligoglycerolů pro potravinářské aplikace jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 24.6.2021

Iva Harnachová v. r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Mé poděkování patří vedoucímu práce prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D. za jeho odborné konzultace, cenné rady a čas věnovaný mé bakalářské práci. Také bych chtěla poděkovat Ing. Janu Vránovi, Ph.D. za jeho podporu při vypracování této práce, odborné rady a trpělivost. Dále mé poděkování patří zaměstnancům firmy SYNPO a.s. za provedené analýzy vzorků.

## **ANOTACE**

V této práci je v první části popsána příprava a výroba glycerolu a také metody oligomerace glycerolu na polyglyceroly pomocí zásadité nebo kyselé katalýzy. Také jsou v této části uvedeny možnosti využití oligoglycerolů a metody jejich stanovení. Druhá část bakalářské práce je věnována přípravě oligoglycerolů pomocí kyselé katalýzy při použití kyseliny trifluormethansulfonové. Vzniklá směs byla charakterizována pomocí  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , OH číslem a plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí. Dále byla věnována pozornost odbarvení připravené směsi oligoglycerolů, kdy bylo využito organických rozpouštědel, NaOH, HCl,  $\text{H}_2\text{O}_2$  s použitím karborafinu nebo filtrace přes silikagel nebo křemelinu. Pro oddělení jednotlivých oligoglycerolů byla použita destilace a preparativní vysokoúčinná (flash) kapalinová chromatografie.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

glycerol, kyselá katalýza, polyglyceroly, destilace, analýza, kapalinová chromatografie

## **TITLE**

Preparation and analysis of oligoglycerols for food industry

## **ANNOTATION**

The first part of the thesis describes the preparation and production of glycerol as well as the methods of glycerols oligomerization to polyglycerols by using an alkaline and acid catalysis. Moreover, the possibilities of oligoglycerols usage and the analysing methods are also listed in this part. The second part of the Bachelor thesis is devoted to the preparation of oligoglycerols by using an acid cathalysis with trifluoromethanesulfonic acid. The made mixture is characterized by using a  $^1\text{H-NMR}$ , a  $^{13}\text{C-NMR}$ , an OH number and a gas chromatography with mass detection. Further, the attention is paid to the discoloration of prepared mixture of the oligoglycerols by firstly using organic solvents, secondly, NaOH, HCl,  $\text{H}_2\text{O}_2$  with the carborafin application and thirdly, by the filtration through silica gel or diatomaceous earth.

The distillation and the preparative (flash) liquid chromatography are used for the separation of the individual oligoglycerols.

## **KEYWORDS**

Glycerol, acid catalysis, polyglycerols, distillation, analysis, liquid chromatography



## Obsah

Seznam ilustrací a tabulek .....	9
Seznam zkratk .....	12
1. Úvod.....	13
2. Cíl práce .....	14
3. Teoretická část .....	14
3.1. Charakteristika sloučenin.....	14
3.2. Příprava a výroba glycerolu.....	16
3.3. Analýza glycerolu a polyglycerolů .....	18
3.3.1 Kvalitativní analýza .....	18
3.3.2 Kvantitativní analýza .....	20
3.4. Oligomerace glycerolu.....	23
3.4.1. Zásaditá oligomerace .....	23
3.4.2. Kyselá oligomerace.....	26
3.4.3. Porovnání homogenní a heterogenních katalyzátorů a obou způsobů oligomerace.....	27
3.5. Sekundární využití polyglycerolů .....	28
4. Experimentální část.....	29
4.1. Popis jednotlivých technik.....	30
4.2. Použité chemikálie .....	38
4.3. Příprava polyglycerolů.....	39
4.4. Odbarvení oligoglycerolů .....	50
4.5. Dělení směsi oligoglycerolů .....	55
5. Výsledky a diskuze .....	66
6. Závěr .....	70
Použitá literatura .....	71

## Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1: Struktura glycerolu (vlastní nákres dle <sup>a</sup> ).....	14
Obrázek 2: Struktura glycerolu (vlastní nákres dle <sup>a</sup> ).....	16
Obrázek 3: Struktura lineárního diglycerolu (vlastní nákres dle <sup>a</sup> ).....	16
Obrázek 4: Struktura lineárního triglycerolu (vlastní nákres dle <sup>a</sup> ).....	16
Obrázek 5: Struktura lineárního tetraglycerolu (vlastní nákres dle <sup>a</sup> ).....	16
Obrázek 6: Struktura cyklických diglycerolů (vlastní nákres dle <sup>a</sup> ).....	16
Obrázek 7: Struktura cyklického triglycerolu (vlastní nákres dle <sup>a</sup> ).....	16
Obrázek 8: Reakce kyselého a alkalického zmýdelnění triacylglycerolů (vlastní nákres dle <sup>b</sup> ).....	17
Obrázek 9: Reakce při alkalické katalýze (vlastní nákres dle <sup>c</sup> ).....	23
Obrázek 10: Zásaditá katalýza glycerolu (vlastní nákres dle <sup>c</sup> ).....	24
Obrázek 11: Experimentální aparatura pro jednoduchou destilaci (vlastní nákres) ..	31
Obrázek 12: Experimentální aparatura pro vakuovou destilaci (vlastní nákres)...	32
Obrázek 13: Aparatura pro frakční destilaci (vlastní nákres dle z <sup>d</sup> ).....	34
Obrázek 14: Flash chromatograf (vlastní fotografie).....	36
Obrázek 15: NMR spektrometr (vlastní fotografie).....	37
Obrázek 16: Kyselá katalýza glycerolu (vlastní nákres).....	39
Obrázek 17: Strukturální vzorec kyseliny trifluormethansulfonové (vlastní nákres dle <sup>e</sup> ).....	39
Obrázek 18: Aparatura pro polymeraci glycerolu: topné hnízdo (1), baňka s kulatým dnem a vývodem pro odvádění vydestilované vody (2), zátka (3), kádinka (4). (vlastní nákres).....	40
Obrázek 19: <sup>1</sup> H-NMR spektroskopie směsi VT 1 (vlastní měření).....	42
Obrázek 20: <sup>13</sup> C-NMR spektroskopie směsi VT 1 (vlastní měření).....	42
Obrázek 21: Hmotnostní spektrum vzorku VT 1 (převzato z <sup>f</sup> ).....	43
Obrázek 22: <sup>1</sup> H-NMR spektroskopie vzorku směsi VT 2 (vlastní měření).....	44
Obrázek 23: <sup>13</sup> C-NMR spektroskopie vzorku směsi VT 2 (vlastní měření).....	44
Obrázek 24: Hmotnostní spektrum vzorku směsi VT 2 (převzato z <sup>f</sup> ).....	45
Obrázek 25: <sup>1</sup> H-NMR spektroskopie směsi VT 3 (vlastní měření).....	46

Obrázek 26: $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopie vzorku směsi VT 3 (vlastní měření).....	46
Obrázek 27: Hmotnostní spektrum směsi VT 3 (převzato z <sup>f</sup> ) .....	47
Obrázek 28: Porovnání chromatogramů vzorků VT 1(černá), VT 2 (modrá) a VT 3 (červená) (převzato z <sup>g</sup> ).....	48
Obrázek 29: $^1\text{H}$ -NMR spektrum standardu akroleinu (převzato z <sup>h</sup> ).....	48
Obrázek 30: $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum standardu akroleinu (převzato z <sup>ch</sup> ).....	49
Obrázek 31: $^1\text{H}$ -NMR spektrum předlohy, ve kterém je hvězdičkou označeno místo, kde se podle standardu má vyskytovat akrolein (vlastní měření).....	49
Obrázek 32: $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum předlohy, kde je hvězdičkou označené místo výskytu akroleinu (vlastní měření) .....	50
Obrázek 33: Porovnání barvy před čištěním, čištěním pomocí $\text{H}_2\text{O}_2$ a čištění naředěním vodou, přidavek karborafinu a filtrace přes vrstvu celitu a následně filtrace přes vrstvu karborafinu (vlastní fotografie).....	53
Obrázek 34: Porovnání $^1\text{H}$ -NMR spekter nepřečištěné směsi šarže VT 8 (nahore) a přečištěné směsi šarže VT 8 (dole) (vlastní měření).....	54
Obrázek 35: Srovnání $^{13}\text{C}$ -NMR spekter nepřečištěné směsi šarže VT 8 (nahore) a přečištěné směsi šarže VT 8 (dole) (vlastní měření).....	54
Obrázek 36: Aparatura pro destilaci: 1) destilační baňka, 2) azeotropický nástavec, 3) teploměr, 4) zpětný chladič, 5) předloha (vlastní nákres) .....	55
Obrázek 37: Chromatogram dělení směsi šarže VT 6 (vlastní měření).....	60
Obrázek 38: $^1\text{H}$ -NMR spektrum frakce 1 (vlastní měření).....	61
Obrázek 39: $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 1 (vlastní měření).....	61
Obrázek 40: $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 2 (vlastní měření).....	62
Obrázek 41: $^{13}\text{C}$ -CNMR spektrum komerčně dostupného 80% diglycerolu od firmy ABCr Gute Chemie (vlastní měření) .....	63
Obrázek 42: $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 3 (vlastní měření).....	63
Obrázek 43: $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 4 (vlastní měření).....	64
Obrázek 44: $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 5 (vlastní měření).....	65
Obrázek 45: $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 6 (vlastní měření).....	66
Obrázek 46: Porovnání $^1\text{H}$ -NMR spekter glycerolu (čistota 99,8%) (žlutá), diglycerolu (80% komerčně dostupný od firmy ABCr Gute Chemie) (fialová), šarže	

VT 1 (zelená), šarže VT 2 (červená) a šarže VT 3 (modrá) – DMSO-d <sub>6</sub> (vlastní měření).....	67
Obrázek 47: Srovnání <sup>13</sup> C-NMR spekter glycerolu (čistota 99,8 %) (žlutá), diglycerolu (80% komerčně dostupný od firmy ABCr Gute Chemie) (fialová), šarže VT 1 (zelená), šarže VT 2 (červená) a šarže VT 3 (modrá) – DMSO-d <sub>6</sub> (vlastní měření).....	68
Tabulka 1: Poměr složek oligoglycerolů ve směsích VT (upraveno z <sup>i</sup> ) .....	47
Tabulka 2: Hmotnost rozdělených složek (vlastní tvorba) .....	60

## Seznam zkratek

TfOH	kyselina trifluoromethansulfonová
<sup>1</sup> H-NMR	protonová nukleární magnetická rezonance
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
HPLC	vysoko účinná kapalinová chromatografie
CPME	cyklopentylmethylether
BSTFA	<i>N, O</i> -bis(trimethylsilyl) trifluoracetamid
DMSO-d <sub>6</sub>	dimethylsulfoxid d <sub>6</sub>

## 1. Úvod

V současné době se klade veliký důraz na ekologii. S tím je spojena výroba bionafty z řepkového oleje, který se získává vylisováním semen řepky olejné. Při reakci oleje s methanolem vzniká methylester (MEŘO, bionafta) rostlinného oleje a jako vedlejší produkt vzniká glycerol.

V potravinářství se využívá glycerol pro svou sladkou chuť jako náhražka cukru pro diabetiky, zvlhčující látka do cukrovinek, k ošetření povrchu masa a sýrů a jako zahušťovadlo. Přidává se jako rozpouštědlo do nápojů (alkoholických i nealkoholických), pečiva a uzenářských výrobků. Využívá se i při výrobě kosmetiky.<sup>1,2</sup>

Ale i přes široké využití glycerolu v potravinářství, zůstává velké množství glycerolu nevyužito. Tato práce je zaměřena na kyselé katalyzovanou přeměnu neboli kondenzaci glycerolu, při které vznikají polyglyceroly, a jejich separaci a analýzu.

Polyglyceroly se v potravinářství využívají například jako emulgátory po esterifikaci pomocí mastných kyselin, ale jejich výraznější využití je velmi vzácné z důvodu jejich nedostatku a neselektivním možnostem výroby, kdy je jako katalyzátor nebo iniciátor kondenzačního procesu přítomna sloučenina toxické povahy.<sup>3</sup>

## 2. Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je reprodukovat a selektivně oligomerizovat glycerol za katalýzy trifluormethansulfonovou kyselinou. V případě vzniku směsi polyglycerolů, tuto směs rozdělit pomocí destilace a/nebo preparativní vysokoúčinné kapalinové chromatografie. Jednotlivé složky analyzovat pomocí NMR spektrometrie a dalších technik.

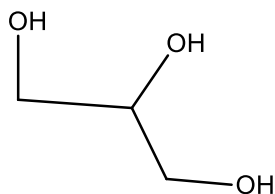
## 3. Teoretická část

### 3.1. Charakteristika sloučenin

Výchozí látkou ve všech reakcích je **glycerol** neboli propan-1,2,3-triol. Tento trojsytný vicinální alkohol neboli triol je bezbarvá viskózní kapalina, která je bez zápachu a je rozpustná ve vodě. <sup>4</sup>

Pro svou sladkou chuť se používá v potravinářství například jako náhrada sacharózy pro diabetiky. Dále se používá jako součást zvlhčujících látek proti vysychání povrchu při výrobě cukrovinek a plev. Pokud potravina obsahuje glycerol, může mít vyšší obsah vody, přičemž výhodou je, že voda navázána v glycerolu se stává nedostupnou pro mikroorganismy. <sup>2</sup>

Ethery a acetaly odvozené od glycerolu se mohou použít jako složka pohonných hmot, kde usnadňují spalování a snižují podíl pevných částic ve výfukových plynech. <sup>5</sup>



Obrázek 1: Struktura glycerolu (vlastní nákres dle <sup>a)</sup>)

Produktem kyselě katalyzované oligomerace glycerolu jsou **polyglyceroly**. Jsou to látky netoxické a vyhovující pro účely „zelené chemie“. Mohou vznikat i alkalicky katalyzovanými reakcemi – viz níže glycerolu.

Získávají se z nich estery polyglycerolů, které mají široké uplatnění v potravinářství jako emulgátory a stabilizátory, kdy se používají hlavně nižší

stupně polymerů. Ale také se uplatňují v kosmetice, lékařství a lze je nalézt v plastech. <sup>6</sup>

Emulgátorem vyskytujícím se v potravinách jsou estery polyglycerolu s mastnými kyselinami (E475). Vyrábí se esterifikací polyglycerolu a mastných kyselin. Slouží pro emulgaci tuků a zajišťují lesklý povrch margarínů a dezertů. Přidávají se i do nápojů jako stabilizátory. <sup>3</sup>

Dalším emulgátorem, který se vyskytuje v potravinách a vyrábí se esterifikací kyseliny ricinoolejové, je polyglycerolpolyricinoleát. Používá se při homogenním míchání olejové a vodné fáze. Při přípravě čokoládových polev umožňuje vytvoření tenčí vrstvy čokolády. Využívá se v pomazánkách se sníženým obsahem tuku, v instantních polévkách, ve zmražených dezertech, majonézách a margarínech. Lidskému organismu může způsobovat střevní potíže a alergie. <sup>7</sup>

Polyglyceroly se přidávají do potravin i z důvodu zlepšení struktury, čímž se mohou zlepšit vlastnosti tuků při smažení. <sup>8</sup>

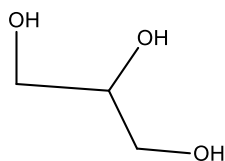
Ve směsi polyglycerolů vzniklých polymerizací se vyskytují různé produkty. Podle počtu navázaných glycerolů se polyglyceroly dělí na:

- monoglyceroly,
- diglyceroly,
- triglyceroly,
- tetraglyceroly a
- vyšší oligomery

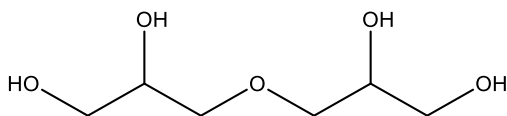
Skupina monoglycerolů obsahuje pouze jeden glycerol a má strukturu stejnou jako glycerol. Dva na sebe navázané glyceroly tvoří diglyceroly. Triglyceroly mají navázány 3 glyceroly a tetraglyceroly jsou 4 spojené jednotky glycerolu.

Všechny sloučeniny se mohou vyskytovat v lineárních i cyklických formách. <sup>6</sup>

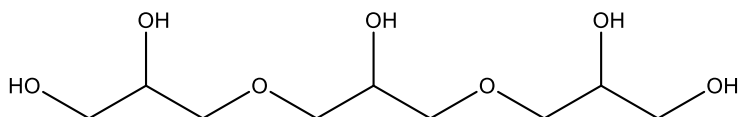




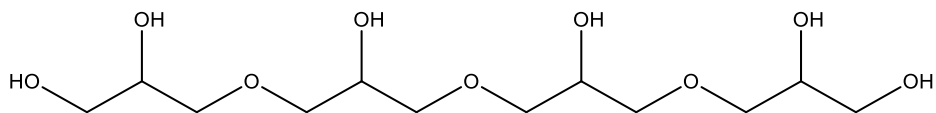
Obrázek 2: Struktura glycerolu (vlastní nákres dle <sup>a)</sup>)



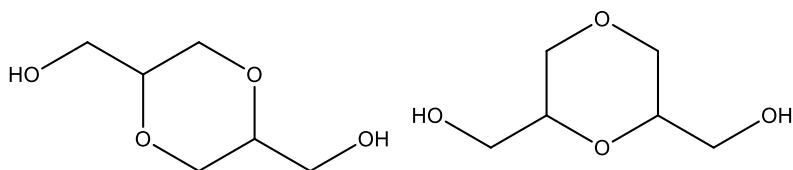
Obrázek 3: Struktura lineárního diglycerolu (vlastní nákres dle <sup>a)</sup>)



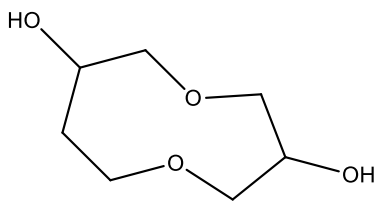
Obrázek 4: Struktura lineárního triglycerolu (vlastní nákres dle <sup>a)</sup>)



Obrázek 5: Struktura lineárního tetraglycerolu (vlastní nákres dle <sup>a)</sup>)



Obrázek 6: Struktura cyklických diglycerolů (vlastní nákres dle <sup>a)</sup>)



Obrázek 7: Struktura cyklického triglycerolu (vlastní nákres dle <sup>a)</sup>)

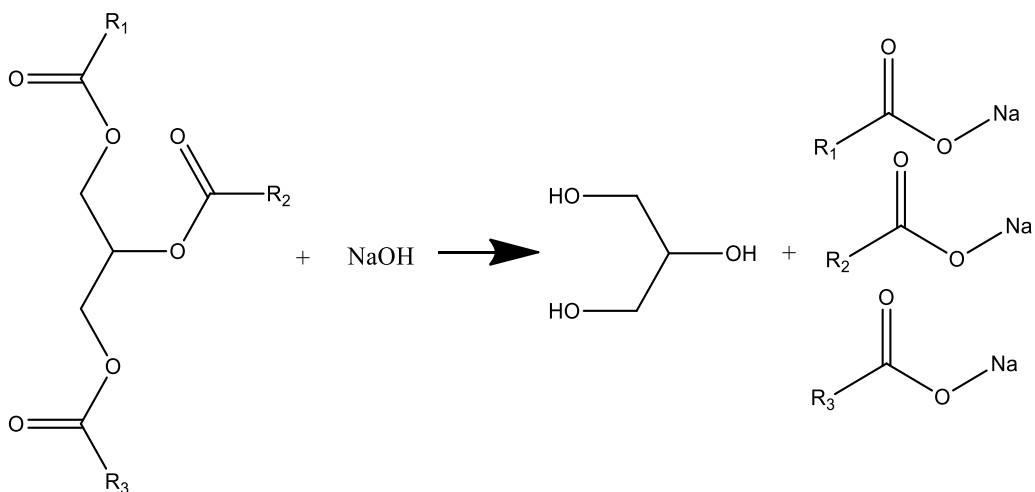
### 3.2. Příprava a výroba glycerolu

Glycerol se vyrábí dvěma technologiemi:

- přírodním postupem,
- syntetickým postupem.

Přírodní glycerol vzniká při výrobě mýdla. Při procesu hydrolýzy dochází k tomu, že z triacylglycerolů v olejích nebo tucích lze pomocí zmýdelnění získat glycerol a mastné kyseliny.

Používá se kyselé zmýdelnění, kdy vznikají mastné kyseliny a glycerol, nebo se využívá zásadité zmýdelnění, kdy reaguje silná zásada (nejčastěji hydroxid sodný nebo hydroxid draselný) s mastnými kyselinami navázanými na glycerolu. Po reakci vznikají soli mastných kyselin (mýdla) a glycerol. Z mýdla se glycerol extrahuje solným roztokem, ve kterém je glycerol rozpustný. Směs se rozdělí na dvě fáze a glycerol se solankou se odčerpá.



Obrázek 8: Reakce kyselého a alkalického zmýdelnění triacylglycerolů (vlastní nákras dle <sup>b</sup>)

Hlavním zdrojem glycerolu je ovšem produkce bionafty, která se vyrábí z rostlinného oleje a z loje pocházejícího ze zvířat. Bionafta se vyrábí reesterifikací.

Triacylglyceroly z olejů a tuků reagují s alkoholem (nejpoužívanější je methanol a ethanol) za přítomnosti katalyzátoru. Produkce bionafty se uskutečňuje ve třech reakcích. Aby reakce probíhala snadno, rychle a s vysokým výtěžkem, musí být přítomen nadbytek alkoholu. Po proběhlé reakci vzniká bionafta, methylester, ethylester a glycerol, který tvoří 10 % hmotnosti vyrobené bionafty.

Jako katalyzátory se používají báze, například hydroxidy kovů alkalických zemin. Využívají se však i kyselé katalyzátory, například kyselina chlorovodíková, sírová nebo se využívají katalyzátory kovů, například alkoholáty hořečnaté či zinečnaté.

Pro oddělení fáze bionafty a fáze obsahující alkohol, katalyzátor a glycerol se využívá methanol, ale čím dál tím více se začíná používat i ethanol z důvodu jeho snadné obnovitelnosti.

Výrobci se také snaží rozdělit fázi s alkoholem, katalyzátorem a glycerolem. Katalyzátor a alkohol se opětovně používají ve výrobě bionafty a glycerol se prodává. Alkohol a glycerol se rozdělí pomocí odpaření alkoholu. Katalyzátor se oddělí od glycerolu neutralizací kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou. Čistota takto připraveného glycerolu (tzv. surový glycerol) je 80 až 95 %. Ten, ale obsahuje příměsi vody a nečistoty. Množství příměsí je závislé na výrobní technologii bionafty.

Mezi nežádoucí příměsi surového glycerolu se řadí voda, soli mastných kyselin, methanol a volné mastné kyseliny. Čištění probíhá ve fázi rafinace. Ta spočívá ve filtraci, přidavku dalších složek a destilaci za vakua. Čistota glycerolu po provedené rafinaci se pohybuje od 99,5 až do 99,7 %.<sup>9</sup>

### 3.3. Analýza glycerolu a polyglycerolů

Cílem analýzy je určit, jaké polyglyceroly se ve vzorku nachází (kvalitativní analýza) a/nebo se určuje množství (kvantitativní analýza) jednotlivých polyglycerolů ve vzorku.

#### 3.3.1 Kvalitativní analýza

Pro stanovení struktury lze využít  $^1\text{H}$  nukleární magnetickou rezonanci a infračervenou spektrometrii.

**Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie** se využívá pro určování struktury látky. Vypovídá o uhlíkovém skeletu a druhu vodíku ve sloučenině. Atomová jádra mají spin, což je vnitřní moment hybnosti. Jádra jsou kladně nabitá a chovají se jako magnet, který je schopen reagovat na vnější magnetické pole.

Tuto vlastnost nemají všechna jádra atomů prvků, ale pouze ty, které mají lichý počet protonů a neutronů. Pro příklad lze uvést nejdůležitější atomy  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$ .

Spin jádra, které je vystaveno vnějšímu magnetickému poli, se natočí určitým směrem, a to paralelně nebo antiparalelně k magnetickému poli. Orientace nemají stejnou energii. Paralelní orientace má nižší energii než antiparalelní orientace. Při působení vnějšího magnetického pole dojde k absorpci energie a k přechodu jader do vyššího energetického stavu. Záření, které vyvolá tuto změnu jader, má vlnovou délku z oblasti rádiových vln a jeho použitá frekvence závisí na druhu ozařovaného jádra. Protože je kolem jádra elektronový obal, který není ve všech molekulách stejný, efektivní magnetické pole je rozdílné. To se projeví v NMR spektru (závislost intenzity absorpce radiofrekvenční energie na síle efektivního magnetického pole) různými signály. Z NMR spektra lze tedy vyčíst určité informace o struktuře látky. Poloha signálu ve spektru se nazývá chemický posun, protože se kolem jader nachází elektrony, které vytváří slabé magnetické pole, a to stíní jádro proti vnějšímu magnetickému poli.

Izotop uhlíku  $^{13}\text{C}$  je v přírodě velmi vzácný, proto se při měření NMR spektroskopii využívá akumulace spekter, čímž se sníží elektronický šum. Pro měření se využívá spektrometr s Fourierovou transformací.

V  $^1\text{H}$ -NMR spektrech se mohou vyskytovat multiplety – rozštěpení signálu. Jedno pole okolo jádra ovlivňuje pole na sousedním jádře. Plocha píku ve spektru lze integrovat a stanovit počet atomů vodíku.

Pro měření vzorku je třeba množství jen v řádech miligramů, které se rozpustí v malém množství rozpouštědla.<sup>9</sup>

**Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací** je založena na principu násobného odrazu záření na rozhraní materiálu a krystalu. Infračervené záření dopadá na krystal se vzorkem. Vzorek částečně pohlcuje záření o určité frekvenci. To způsobí, že intenzita určité frekvence bude v záření, které prošlo vzorkem, nižší. Po detekci prošlého záření se v počítači

vykreslí spektrum, které je charakteristické pro každou chemickou sloučeninu, tudíž i pro polyglyceroly.

Používané krystaly v infračervené spektrometrii jsou vyrobeny například z chloridu stříbrného, selenidu zinečnatého nebo z křemíku. V posledních letech je často používaným materiálem diamant nebo germanium.<sup>10</sup>

### 3.3.2 Kvantitativní analýza

Glycerol, diglycerol a triglycerol lze ve směsi stanovit a kvantifikovat pomocí plynové chromatografie a vysokoúčinné kapalinové chromatografie.

Princip **plynové chromatografie** spočívá v dělení látek mezi mobilní fázi, což je plyn, a stacionární fázi. Metoda je velmi citlivá. To umožňuje stanovit látky v pikogramových množstvích. Dělení složitých směsí zajišťuje vysoká účinnost. Vzorky mohou mít skupenství plynné, ale i kapalně, které lze snadno převést na látky plynné. Případně se netěkavé kapaliny derivatizují, a tím se převedou na těkavější deriváty.

Vzorek se nadávkuje do nosného plynu a je unášen do kolony. V koloně se směs látek dělí na základě rozdílného bodu varu a afinity k polárním stacionárním fázím. Za kolonou následuje detektor, jehož odezva se převádí na elektrický signál a v počítači se vykresluje chromatogram.

Detektory používané v plynové chromatografii jsou: tepelně vodivostní, ionizační, fotoionizační, plamenový fotometrický, coulometrický, plamenový ionizační detektor (FID), detektor elektronového záchytu.<sup>11</sup>

Podle článku (8) bylo stanovení polyglycerolů provedeno při 100–290 °C. Analýza probíhá tak, že se vzorek polyglycerolů musí derivatizovat. Oligoglyceroly se rozpustily v pyridinu, byl přidán hexamethyldisilazan a kyselina trifluoroctová. Roztok se intenzivně protřepal a ponechal se reagovat při pokojové teplotě. Estery polyglycerolu byly refluxovány destilovanou vodou a KOH. Po reakci byl roztok rychle ochlazen, vysrážená sůl se zfiltrovala. Filtrát byl ponechán v lednici do druhého dne a znovu zfiltrován. Vzorek se naředil a pod dusíkem se vysušil. Následně se provedla analýza pomocí plynové chromatografie s FID detektorem.<sup>8</sup>

Analýza pomocí **vysokoúčinné kapalné chromatografie** spočívá v dělení složek směsi mezi mobilní a stacionární fázi, mezi kterými dochází k opakovanému ustanovování rovnováhy při dělení složek směsi. Stacionární fáze je zakotvena v koloně, kde probíhá dělení směsi. Jako mobilní fáze se používají kapaliny (nejčastěji voda a organická rozpouštědla), které se do systému čerpají pomocí tlakového čerpadla. Nebo se využívá směsi rozpouštědel, které se mohou používat o konstantní koncentraci, nebo se může gradient zvyšovat během probíhající separace. Při stanovení polyglycerolů se jako mobilní fáze používá směs vody, izopropanolu a ethylacetátu. Mobilní fáze unáší vzorek na kolonu. Kolony jsou komerčně dostupné od různých délek, průměrů, s různými náplněmi a zrnitostí. Plášť kolony se vyrábí z nerezové oceli, skla nebo z polyetherketonu.

Rozdělené látky vycházející z kolony se detekují a signály se převádí do počítače, kde se vykresluje chromatogram. Jednotlivé signály mají podobu píků.

Detektory používané v HPLC se dělí do dvou skupin:

- hmotnostní, které reagují na změnu hmotnosti eluentu,
- koncentrační reagující na změnu hmotnostní koncentrace eluentu.

Příklady detektoru, které se využívají:

- hmotnostní spektrometr,
- UV/VIS spektrometr,
- fluorescenční spektrometr,
- elektrochemický a
- vodivostní.<sup>12</sup>

Pro stanovení glycerolu se používá **hydroxylové číslo**. To je definováno podle Českého lékopisu jako: „*množství hydroxidu draselného v miligramech potřebné k neutralizaci kyseliny vázané při acetylaci 1 g látky.*“

Vzorek reaguje s acetanhydridem ve vodní lázni pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny. Pak se přidá destilovaná voda a zahřívání pokračuje

ještě 10 minut. Zreagovaný vzorek se titruje ethanolovým roztokem hydroxidu sodného na indikátor fenolftalein.

Stejným postupem se stanoví i slepý pokus, s tím rozdílem, že se místo vzorku použije destilovaná voda.

Hydroxylové číslo se vypočte podle vzorce:

$$l_{OH} = \frac{28,05 \cdot (n_2 - n_1)}{m} + l_A$$

kde  $n_1$  – spotřeba ethanolového roztoku NaOH v ml při titraci vzorku,

$n_2$  – spotřeba ethanolového roztoku NaOH v ml při slepém pokusu,

$m$  – navážka vzorku v g,

$l_A$  – číslo kyselosti vzorku.

Další možností, jak stanovit hydroxylové číslo je, že se do baňky naváže vzorek. Ke vzorku se přidá anhydrid kyseliny propionové. Baňka se uzavře a vzorek se ponechá reagovat 2 hodiny. Vzorek se převede do kuželové baňky, kam se přidá anilin v roztoku cyklohexanu a ledová kyselina octová a roztok se míchá 5 minut. Roztok se následně titruje kyselinou chloristou na indikátor krystalová violet do smaragdově zelené barvy. Stejným postupem se provede slepý vzorek.

Hydroxylové číslo se se následně vypočte podle vzorce:

$$l_{OH} = \frac{5,610 \cdot (n_1 - n_2)}{m}$$

kde  $n_1$  – spotřeba kyseliny chloristé při vlastním stanovení v ml,

$n_2$  – spotřeba kyseliny chloristé při slepém pokusu v ml,

$m$  – hmotnost vzorku v g,

Pokud se ve vzorku vyskytuje voda, musí se hydroxylové číslo korelovat na stanovený obsah vody podle:

$$l_{OH \text{ korigované}} = l_{OH} - 31,1 \cdot y$$

kde  $y$  – obsah vody ve vzorku v %.<sup>13</sup>

### 3.4. Oligomerace glycerolu

Mezi používané katalyzátory se řadí silné kyseliny, alkalicky modifikované zeolity, oxidy, uhličitany, hydroxidy a impregnované bazické mezopórní pevné látky.

Na základě uvedených katalyzátorů se kondenzace glycerolu dělí do dvou skupin:

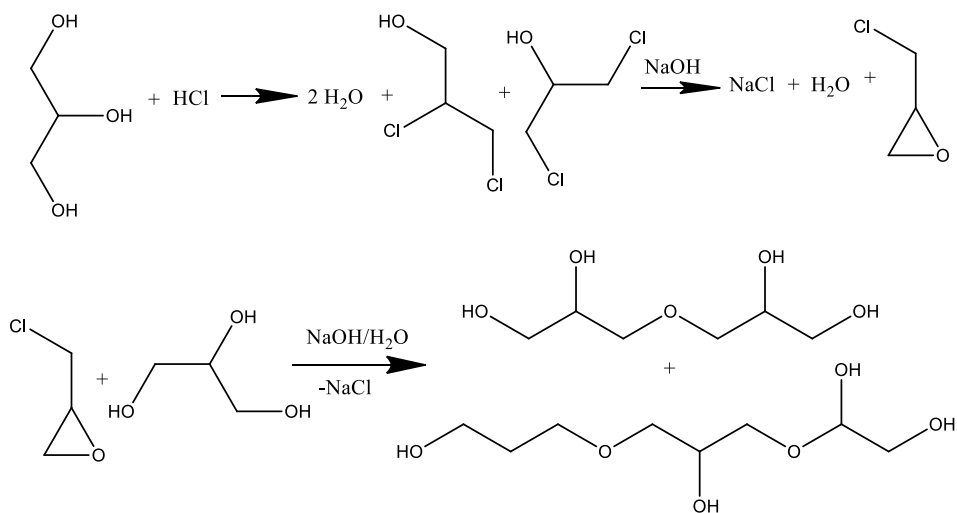
- zásaditá a
- kyselá.

#### 3.4.1. Zásaditá oligomerace

Bazická polymerace se může provádět dvěma postupy.

První postup spočívá v přípravě epichlorhydrinu, který je produktem reakce mezi glycerolem a kyselinou chlorovodíkovou. Jako vedlejší produkty vznikají chlorderiváty, které jsou karcinogenní a vysoce toxické.

Následně se vzniklý epichlorhydrin hydrolyzuje na glycidol, který reaguje s glycerolem za přítomnosti hydroxidu sodného. Vznikají hlavně diglyceroly, ale i další polyglyceroly, které jsou barevné a pro jejich další využití se musí odbarvit. Navíc reakce se skládá z několika mezikroků, čímž se proces stává zdlouhavým a pracným. Je také ekonomicky náročný z důvodu investice do zařízení odolného vůči výbuchu.

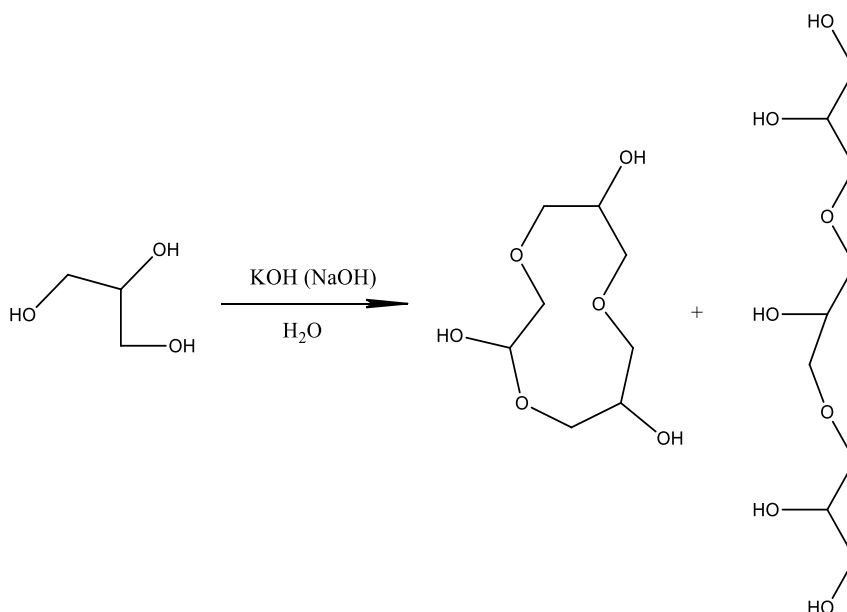


Obrázek 9: Reakce při alkalické katalýze (vlastní nákres dle <sup>6</sup>)



Druhou možností alkalické polymerace je kondenzace glycerolu pomocí silného hydroxidu draselného nebo sodného. Z důvodu použití silné báze mohou vznikat i cyklické polyglyceroly, a také barevné degradované látky, které mohou i zapáchat. Pro jejich odstranění se musí využít peroxid a chlornan sodný.

Tato reakce má další nevýhody, mezi které patří nemožnost kontrolovat stupeň polymerace kvůli rychlé reakci, katalyzátor nelze po reakci vyizolovat a znovu použít a silný hydroxid může způsobit korozi zařízení.



Obrázek 10: Zásaditá katalýza glycerolu (vlastní nákres dle <sup>f</sup>)

Další možností rozdělení typů alkalických oligomerací je podle použitého katalyzátoru:

- homogenní bazické katalyzátory a
- heterogenní bazické katalyzátory.

Reakce za použití **homogenního bazického katalyzátoru** probíhá při 200–275 °C v atmosféře inertního plynu (oxid uhličitý nebo dusík) buď za atmosférického tlaku, nebo za vakua.

Podle článku (17) reakce probíhala 4 hodiny při použití 2,5 mol% katalyzátoru. Vzniká široká škála polyglycerolů od diglycerolu až po 35 jednotek glycerolu ve sloučenině.

Nejúčinnější katalyzátory se ukázaly uhličitaný (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) z důvodu jejich dobré rozpustnosti v glycerolu. Naproti tomu nejméně účinné jsou oxidy (CaO).

Nevýhodou použití homogenního katalyzátoru je to, že se po proběhlé reakci nedá izolovat. Reakcí také nelze řídit stupeň polymerace glycerolu, která vede k nižší selektivitě.

Ke katalýze se jako **heterogenní bazické katalyzátory** využívají alkalicky modifikované zeolity, impregnované bazické mezoporézní pevné látky, pevné oxidy kovů alkalických zemin a směsné oxidy. Nejvyšší aktivitu vykazuje oxid barnatý a oxid strontnatý. Naopak nejnižší aktivitu vykazuje oxid hořečnatý.

Heterogenní katalyzátory mají vyšší selektivitu než homogenní. Selektivitu katalyzátoru zajišťuje poréznost pevných látek. Čím menší póry, tím vyšší selektivita reakce, ale záleží i na použité soli.

Velkou výhodou heterogenních katalyzátorů je, že je lze po reakci oddělit centrifugací nebo filtrací a opětovně je použít při další polymerizaci glycerolu.

Nevýhoda heterogenních katalyzátorů je nestabilita a rozpustnost v reakčním prostředí. Kationty se mohou z katalyzátoru rozpustit do reakční směsi a reakce pak probíhá jako homogenní a selektivita reakce se tím snižuje. Při katalýze těmito katalyzátory také vzniká akrolein, což je karcinogenní těkavá sloučenina.

Katalýza řízená heterogenním katalyzátorem probíhá delší dobu, protože katalyzátory mají viskózní podobu. Nejčastěji reakce proběhne do 24 hodin po přidání pevného katalyzátoru.<sup>17</sup>

### Zhodnocení alkalické katalýzy

Podle článku (17) je alkalická katalýza glycerolu za vzniku polyglycerolů selektivnější než kyselá katalýza.

Pro alkalickou reakci je potřeba vysoká teplota, aby se do reakce dodala potřebná aktivační energie. Teplota se pohybuje v rozmezí od 200 do 270 °C. Při použití nižší teploty dochází k nižšímu stupni polymerace a reakce trvá delší dobu. Čím je teplota vyšší, tím dochází k vyšší konverzi glycerolu, ale k nižší selektivitě na diglycerol.

Nižší selektivita je způsobená tvorbou vyšších a cyklických polyglycerolů.

V reakci, která probíhá při 260 °C, vzniká řada vedlejších produktů, jako jsou: akrolein, černé zbarvení produktu a cyklické dimery.

Větší množství katalyzátoru (4–10 mol%) vede k urychlení reakce, ale také ke vzniku vyšších polyglycerolů.

Oligomerace se provádí za přítomnosti inertního plynu, protože přítomnost kyslíku vede ke vzniku oxidačních produktů. Mezi používané inertní plyny patří: dusík, argon a oxid uhličitý.

Reaktanty potřebné pro přípravu polyglycerolů z epichlorhydrinu jsou toxické a karcinogenní, tvoří se velké množství solí a reakce není selektivní.

Proto je dnes snaha vyvíjet heterogenní katalyzátory. Jejich použití má hned několik výhod, a to kontrola stupně polymerace, možnost separace katalyzátoru a jeho recyklace, nekorozivní vlastnosti katalyzátoru a vzniká menší množství akroleinu.

Ale problémem je vznik vody při reakci, která rozpouští katalyzátor, kdy se kationty uvolňují do reakční směsi a reakce částečně probíhá jako za použití homogenního katalyzátoru.<sup>17</sup>

#### 3.4.2. Kyselá oligomerace

Kyselá oligomerace glycerolu spočívá v použití kyselého katalyzátoru, především zeolitů, iontoměničové pryskyřice, triflátů a triflimidátů.

V přítomnosti pevné kyseliny nevzniká akrolein a vedlejší produkty polymerizace. Ale její přítomnost má nevýhodu v tom, že je velmi obtížné ji deaktivovat. Reakce by měla proběhnout i při teplotě nižší než 150 °C, a i dostatečně rychle.

Mezi nejaktivnější trifláty a triflimidáty patří bis (trifluormethansulfonyl)imid hlinitý a tris(trifluormethansulfonát) gadolinitý. Na rozdíl od tris(trifluormethansulfonátu) neodymu, který je nejméně účinný.

Selektivita se pohybuje okolo 90 %, pokud se přemění 80 % glycerolu na polyglyceroly. Pokud dojde k vyšší konverzi, vznikají i vedlejší produkty jako vyšší oligoglyceroly, černé nežádoucí produkty, a také může vznikat akrolein.

Podle článku (14), ve kterém se uvádí, že teplota, při které reakce probíhá, se pohybuje v rozmezí od 100 do 170 °C. Doba trvání reakce výrazně závisí na teplotě a na množství katalyzátoru. Při 100 °C reakce trvá příliš dlouho na to, aby se mohla využívat v praxi. Naopak při teplotě 170 °C konverze je dokončena za jednu hodinu, ale jako vedlejší produkt zde vzniká sloučenina tmavohnědé barvy.

Produkty hnědé barvy pravděpodobně vznikají v důsledku dehydratace glycerolu a oligoglycerolu na lehké polymerovatelné sloučeniny. I když vedlejší produkt vzniká v malém množství, jeho zbarvení je velmi intenzivní a ovlivňuje i následné využití vzniklých polyglycerolů. Autoři článku se pokusili odstranit tmavou barvu pomocí filtrace přes karborafin, což se jim ukázalo jako účinné, pokud teplota oligomerace nepřesáhla 150 °C.<sup>14</sup>

#### 3.4.3. Porovnání homogenních a heterogenních katalyzátorů a obou způsobů oligomerace

Homogenní katalyzátory neumožňují selektivní reakci glycerolu. Vznikají diglyceroly až dekaglyceroly, které mají lineární i cyklickou strukturu. Čistění této průmyslové směsi je velmi obtížné a finančně nákladné.

Nevýhody těchto katalyzátorů jsou eliminovány použitím heterogenních katalyzátorů. Pevné katalyzátory jsou selektivní a recyklovatelné, což je lepší

pro současnou zelenou chemii. Porézní pevné bazické nebo kyselé katalyzátory umožňují lepší ovlivnění selektivity.

Používané oxidy kovů alkalických zemin podléhají částečné hydrolyze za vzniku hydroxidu kovu, čímž je reakce ovlivněna homogenním katalyzátorem. Reakce je selektivní hlavně na di- a triglyceroly.

Přítomnost slabě kyselých složek by měla zabránit tvorbě vedlejších nežádoucích produktů například akroleinu.

Ale reakce s pevnými kyselými katalyzátory vede ke vzniku akroleinu a vedlejších nenasyčených karbonylových sloučenin.

Oligomerace pomocí homogenního kyselého katalyzátoru (kyselina sírová, kyselina benzensulfonová a kyselina dodecylbenzensulfonová) je rychlá a pracuje se za teploty 150–200 °C. Vznikají polyglyceroly s vyšším rozsahem kondenzace i nežádoucí vedlejší barevné produkty. Polyglyceroly se skládají z lineárních, rozvětvených i cyklických oligomerů.

Homogenní bazické katalyzátory (uhličitany, hydroxidy kovů alkalických zemin) pracují při teplotě 260 °C po dobu 4 hodin. Uhličitany mají větší aktivitu než hydroxidy. Nevýhodou je zpětná reakce krátkých polyglycerolů na glycerol.

Jak při kyselé, tak při zásadité katalýze vznikají lineární i rozvětvené a cyklické polyglyceroly. Vzniká také celá řada vedlejších produktů, které se ze vzniklých polyglycerolů musí odstranit.<sup>15</sup>

### 3.5. Sekundární využití polyglycerolů

Polyglyceroly se využívají pro výrobu alkydů, nasycených a nenasyčených polyesterů, oligoesterových lubrikantů a podobně. Tyto látky mají v průmyslu rozsáhlé využití.

Výroba těchto látek přímo z glycerolu je velmi obtížná, protože se skládá ze dvou primárních a jedné sekundární hydroxylové skupiny. Vytvořené polymery nemají tak dobrou hydrolytickou stabilitu kvůli obsahu sekundárního hydroxyly.

Při zlevnění nákladů na výrobu alkydů a oligoesterů, by se mohly využívat i pro výrobu výše větvených pojiv a syntetických mazadel. Mazadla jsou

oligoestery na základě nasycených mastných kyselin. Lze je používat tam, kde je kladen důraz na biodegradovatelnost, například v zemědělství.

Rozvětvené polyglyceroly se uplatňují v plastikářském průmyslu při zpracování litografických tiskových desek. Využívá se jejich povrchově aktivní vlastnosti. Dále se nachází i ve vodných inkoustech pro tisk, čímž se zamezí kroucení papíru.

Další možné využití polyglycerolů je v kosmetickém průmyslu a ve farmakologickém průmyslu. V kosmetice se využívají jako aditiva. Konkrétně se do kosmetiky přidávají v podobě emulgátorů, smáčedel, zahušťovadel a změkčovadel. Mají také funkci hydratačních a zvláčňujících látek. Diglycerol se široce uplatňuje jako rozpouštědlo pro vonné látky. Pokud se smíchá diglycerol s mentolem, mají výrobky delší trvanlivost na rozdíl od použití čistého glycerolu. Přidávají se také do opalovacích krémů a podobných produktů, protože polyglyceroly absorbují UV záření.

Ve farmakologii se estery polyglycerolu zpracovávají jako neionogenní tenzidy, které jsou netoxické a snadno biodegradovatelné. Lineární i rozvětvené řetězce polyglycerolů mají antibakteriální a protizánětlivé účinky. Přidávají se do léčiv nebo jako tmel do očních rohovek. Musí ale mít vysokou čistotu, nesmí obsahovat cyklické polyglyceroly a nesmí být zbarvené.

Lineární polyglyceroly se mohou nahrazovat polyethylenglykoly, protože mají podobnou strukturu. Polyethylenglykol se vyrábí z ethylen oxidu, který je obsažen v ropě a ropných produktech. Je ale hůře rozpustný ve vodě a má horší biokompatibilitu než zmíněné snadno obnovitelné polyglyceroly. Navíc je podezřelým karcinogenem a produkty jeho zpracování jako např. 1,4-dioxan jsou prokázány karcinogeny.<sup>16, 17</sup>

#### 4. Experimentální část

V experimentální části byly využity následující techniky:

- prostá destilace,
- vakuová destilace,
- frakční destilace,

- tenkovrstvá chromatografie,
- preparativní vysokoúčinná kapalinová chromatografie – flash chromatografie a
- $^1\text{H-NMR}$  spektroskopie.

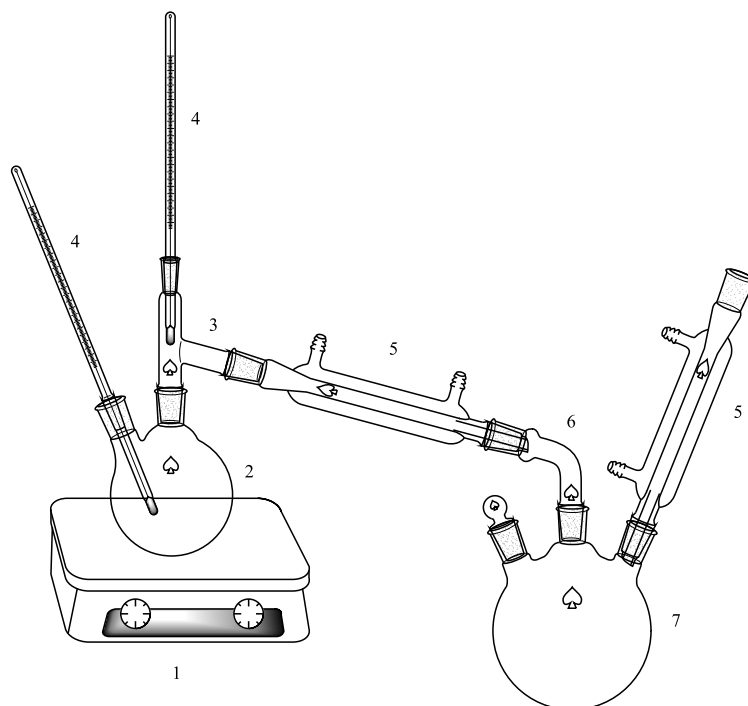
#### 4.1. Popis jednotlivých technik

##### Prostá destilace

Prostá destilace je separační metoda oddělující dvě kapaliny na základě rozdílného bodu varu. Princip metody spočívá ve varu směsi. Páry těkavější složky se odvádí z destilační baňky do chladiče, kde kondenzují a následně zkondenzovaná kapalina stéká do předlohy. Celý proces probíhá za atmosférického tlaku.

Rovnováha mezi kapalinou a parou se ustavuje při dané teplotě. Složení parní a kapalně fáze se v rovnováze může lišit. Teplota, při níž nastává rovnováha, se nazývá izoelektrický bod, který závisí na teplotě. Destilovaná směs v izoelektrickém bodě o určitém složení se nazývá izoelektrická směs.

Aparatura se skládá ze zdroje tepla (1), destilační baňky (2), destilačního nástavce (3), teploměru (4), chladiče (5), alonže (6) a předlohy (7).



Obrázek 11: Experimentální aparatura pro jednoduchou destilaci (vlastní nákres)

Jako zdroj tepla se využívá kahan, vodní lázeň, písková lázeň, olejová lázeň, elektrické topné hnízdo anebo infračervený zdroj záření. Zařízení musí destilační baňku zahřívát rovnoměrně. Teplota se musí snadno na daném zařízení regulovat a kontroluje se pomocí teploměru.

Chladicí voda se do chladiče přivádí v protisměru proudu páry, to zaručuje nejúčinnější chlazení. Pára kondenzuje a skapává přes alonž do předlohy. Existuje několik typů chladičů. Kuličkové, spirálové a vzdušné chladiče se používají jako svislé chladiče pro oddestilování rozpouštědel ze vzorku. Kuličkový a spirálový chladič je chlazen tekoucí vodou. Vzdušný chladič využívá okolního vzduchu jako chladícího média. Sestupný chladič je Liebigův chlazený vodou protékající protisměru proudu páry.

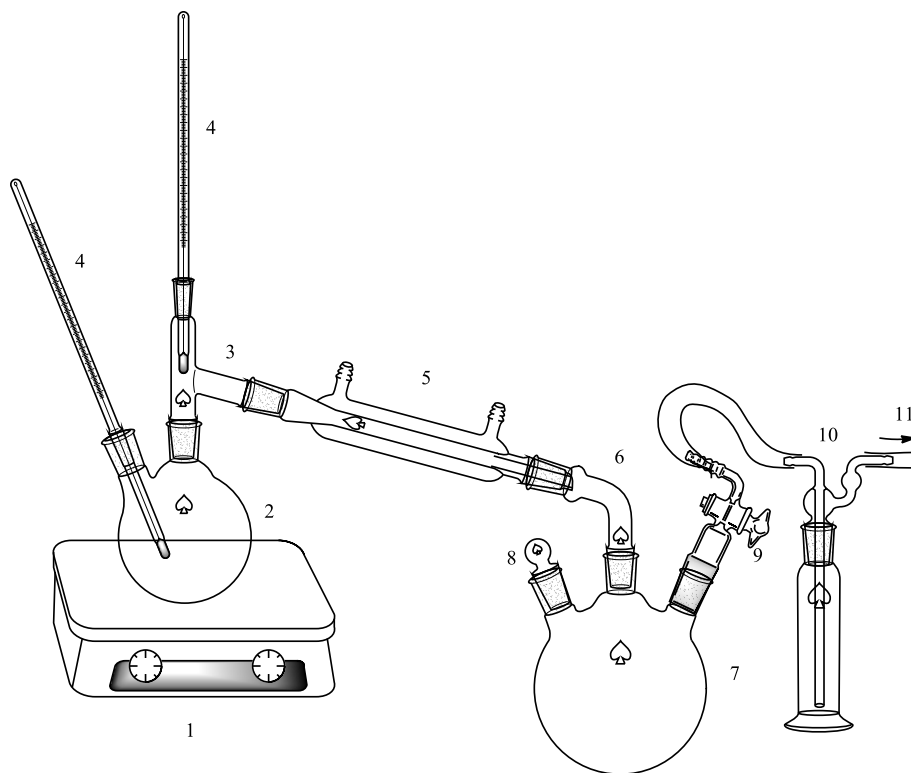
Jednoduchá destilace se využívá pro získání destilované vody a oddestilování rozpouštědel ze vzorku. V potravinářství se používá při výrobě ethanolu, surového glycerolu a destilace mastných kyselin po hydrolýze.<sup>18, 19</sup>



## Vakuová destilace

Používá se pro destilaci směsi látek, které obsahují látku nestabilní při vyšší (destilační) teplotě, nebo je teplota destilace za atmosférického tlaku příliš vysoká. Tím, že se sníží tlak nad kapalinou, tak se sníží teplota varu níže vroucí kapaliny.

Aparatura pro vakuovou destilaci je podobná sestavě pro jednoduchou destilaci, obsahuje tedy: (1) zdroj tepla (olejová lázeň), (2) destilační baňka, (3) destilační nástavec, (4) teploměry pro měření teploty uvnitř destilační baňky a teploty par, (5) Liebigův chladič, (6) alonž, (7) předloha (trojhrdlá baňka), (8) zátka (9) ventil pro připojení vakua, (10) pojistná lahev (chladicí prst), (11) přívod k vakuové pumpě.



Obrázek 12: Experimentální aparatura pro vakuovou destilaci (vlastní nákres)

Zdrojem tepla zde mohou být topná hnízda nebo olejové lázně.

Standartně se používá Claisenova baňka, která má tři hrdla. Do rovného hrdla se zasunuje kapilára a do bočního hrdla se nasazuje teploměr. Když se z aparatury odsává vzduch, kapilárou proudí bublinky do zahříváné směsi látek,

kteřé zabrání vzniku utajeného varu. Mimo Claisenovy baňky, lze použít destilační baňku s Claisenovým nástavcem.

V experimentální aparatuře byla použita dvojhřdlá destilační baňka a využito míchání pomocí magnetického míchadla.

Pokud chceme během destilace odebírat jednotlivé frakce musí se použít destilační předloha podle Anschütze-Thiela nebo alonž s trojcestným kohoutem. Jako předlohy se mohou použít pouze baňky s kulatým dnem, které vydrží podtlak.

Vývěvu lze použít vodní, která se musí připojovat přes pojistnou lahev nebo Wolfovu lahev. Na Wolfově lahvi je umístěn kohout, kterým se reguluje podtlak během destilace a ukončí se jím podtlak po skončení destilace. Vodní vývěvou se dosáhne tlaku ~ 0,2 atm.

Další možností, jak snížit tlak v aparatuře, je využití rotační olejové vývěvy. Ta dosáhne podstatně nižšího tlaku než vývěva vodní. Mezi olejovou vývěvu a pojistku se musí ještě zapojit vymrazovací prst, který je chlazen suchým ledem (s organickým rozpouštědlem) nebo kapalným dusíkem. Vymrazovací prst chrání vývěvu před nízkovroucími rozpouštědly, která by zapříčinila, že by se snížil výkon vývěvy. Podtlak se během destilace musí kontrolovat pomocí manometru.<sup>19</sup>

### Frakční destilace

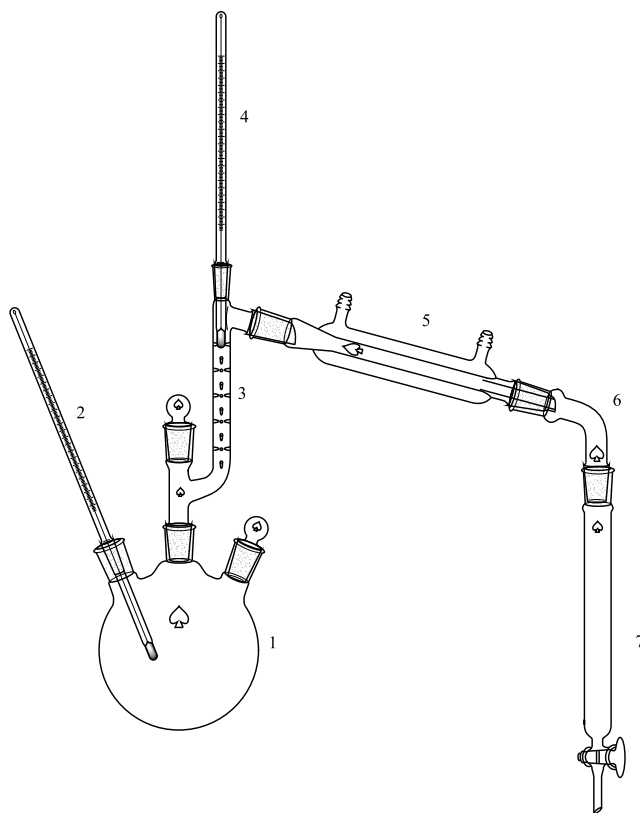
Frakční destilace se používá, pokud je potřeba rozdělit směs látek obsahujících více jak dvě složky. V jednom destilačním kroku se získá více destilátů, kterým se říká frakce. Ty jsou definovány určitým rozpětím bodu varu.

Pokud je potřeba zjistit graf teplot varu směsi, destilace je principiálně stejná jako prostá destilace. Pro rozdělení směsi se principiálně využívá protiproudá destilace za atmosférického tlaku nebo za vakua - rektifikace.

Při rektifikaci se využívají rektifikační kolony, proto aby se méně těkavá látka stržená více těkavou frakcí oddělila kondenzací a níže vroucí kapalina přešla v podobě páry do předlohy.

Kolona má tvar trubice s mezipatry, na kterých kondenzuje kapalina o vyšším bodu varu. Kapalina stéká proti proudu par, čímž se zajistí látková a energetická výměna mezi parou a kondenzátem. Kondenzátu se říká reflux.

Aparatura pro frakční destilaci se skládá z: destilační baňky (1), teploměru (2, 4), rektifikační kolony (3), Liebigova chladiče (5), alonže (6) a vypouštěcí kohout (7).



Obrázek 13: Aparatura pro frakční destilaci (vlastní nákres dle z<sup>d</sup>)

Aparatura vypadá podobně jako v předešlých případech. Používají se speciální alonže pro rychlou výměnu předloh, aniž by se musela destilace přerušit.

Při destilaci je důležité sledovat teplotu a při dosažení požadované teploty, rychle vyměnit předlohu. Získané frakce se pak znova frakcionují, čímž se ještě více vyčistí.<sup>19</sup>

## Tenkovrstvá chromatografie

Při tenkovrstvé chromatografii je stacionární fáze umístěna na destičce, na kterou se nanáší kapka vzorku.

Destička se ponoří do mobilní fáze, která vzlíná a unáší s sebou vzorek. Vytvářející nádoba musí být uzavřená, aby se prostor naplnil parami mobilní fáze. Mobilní fáze se po stacionární fázi pohybuje rychleji než unášený vzorek, který je na stacionární fázi zadržován. Dělení probíhá mechanismem adsorpce. Rychlost vzlínání mobilní fáze se s rostoucí vzdáleností od startu zmenšuje a závisí na viskozitě, povrchovém napětí, ale i na povaze stacionární fáze. Před dosažením horního okraje destičky se chromatogram vyjme z komory a tužkou se označí start, cíl (čelo) a skvrny. Pro zviditelnění rozdělených skvrn se používají různá činidla jako například jod, ninhydrin a acidobazické indikátory nebo se využívají UV-lampy.

Pro charakterizaci látek se používá retardační faktor  $R_F$ , což je poměr vzdálenosti skvrny od startu ke vzdálenosti čela od startu. Je charakteristický pro každou látku.

Používají se dva druhy vyvíjení: vzestupné (mobilní fáze se pohybuje směrem nahoru po chromatogramu) nebo sestupné (mobilní fáze je umístěna ve speciální nádobce u hrdla vyvíjecí komory a chromatogram směřuje směrem dolů).

Jako stacionární fáze se nejčastěji používají silikagel (pro stanovení hydrofobních látek), alumina a celulóza (pro stanovení hydrofilních látek). Podložky používané pro jejich nanášení, jsou vyrobené ze skla, hliníku nebo plastu.

Tenkovrstvá chromatografie se využívá při izolaci, kvalitativní i kvantitativní analýze a pro navržení optimálního systému separace pro vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii.<sup>23</sup>

## Flash chromatografie

Flash chromatografie je principiálně stejná jako vysokoúčinná kapalinová chromatografie.

Odplyněná mobilní fáze se do chromatografu dávkuje pod tlakem danou rychlostí, aby mobilní fáze měla danou koncentraci jednotlivých složek. Vzorek je mobilní fází unášen do kolony, kde se dělí. Pro preparativní účely se používají kolony o délce 25 cm s průměrem od 10 do 150 mm. Nejčastěji jsou kolony naplněny hydrofobní stacionární fází (částice o velikosti 3 až 10  $\mu\text{m}$ ) a použitá mobilní fáze je pak polární (nejčastěji směs vody a organického rozpouštědla). Složky vzorku jsou následně z kolony vymývány podle snižující se polarity.

Jednotlivé složky jsou detekovány například měřením absorpce v UV- a viditelné oblasti nebo fluorescence. Výsledné spektrum má závislost měřeného signálu na čase.<sup>20</sup>



Obrázek 14: Flash chromatograf (vlastní fotografie)

### Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie – $^1\text{H}$ -NMR

Nukleární magnetická rezonance se využívá pro zjišťování struktur chemických látek, pro stanovení počtu jader a pohyblivosti molekul. Nejčastěji se využívá pro měření spekter nuklidu  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  (je méně citlivá).

Metoda využívá absorpce radiového záření jádry atomů. Magnetické okolí těchto jader ovlivňuje rezonanci záření a z toho lze určit strukturu molekuly.

Absorpce radiové frekvence je specifická pro každé jádro. Při určitém nastaveném záření se detekuje pouze jeden druh jader. Podmínkou metody je, aby jádro mělo číslo spinu nenulové hodnoty, jádro bylo přítomno v dostatečné koncentraci a mělo co nejkratší spinovou relaxační dobu.

Po proměření jader se získají spektra obsahující signály, jejichž plocha pod křivkou se rovná relativnímu počtu jader, které záření absorbovaly. Plocha píku ale závisí na relaxačním čase jádra, kdy přechází z excitovaného stavu do základního stavu při probíhajícím měření. Intenzita signálu může být ovlivněna také rozšířením píku.

Vzorky pro měření v  $^1\text{H}$ -NMR se rozpouští v deuterovaných rozpouštědlech, která nemají při měření téměř žádnou odezvu a navíc stabilizují magnetické pole. <sup>21</sup>



Obrázek 15: NMR spektrometr (vlastní fotografie)

## 4.2. Použité chemikálie

Glycerol

Diglycerol

Kyselina trifluormethansulfonová

Hydroxid vápenatý

Hydroxid sodný

Hydroxid lithný

2,6-ditert-butyl-4-methylphenol

cyklopentylmethylether

Tetrahydrofuran

tetramethylaminoxid

Kyselina chlorovodíková

Jod

Peroxid vodíku

Mastek

Karborafin

Silikagel

Aluminiumoxid – oxid hlinitý

Celit – křemelina

Destilovaná voda

Izopropanol

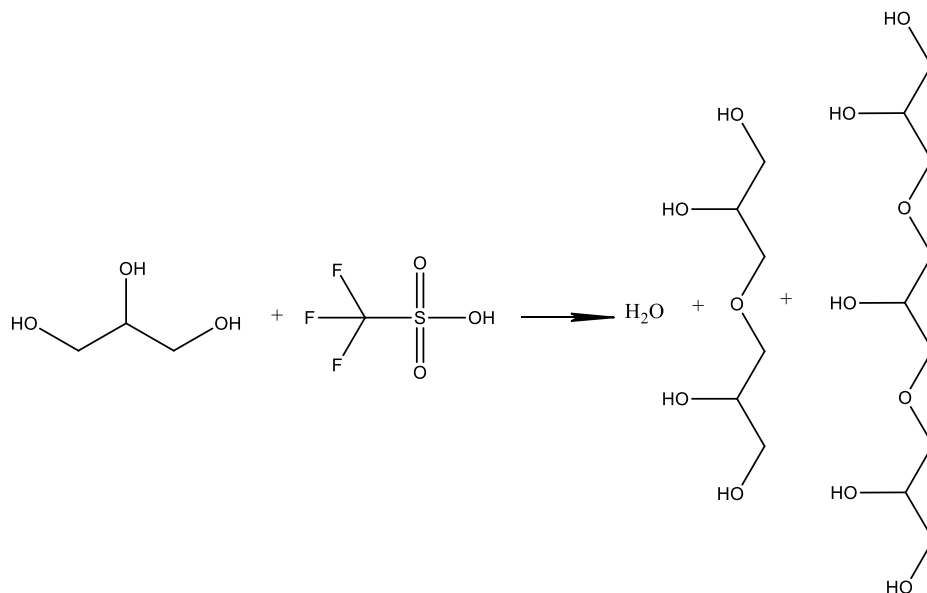
Ethylacetát

Ethanol

Dimethylsulfoxid d6

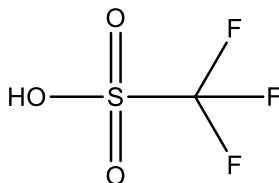
### 4.3. Příprava polyglycerolů

Reakce probíhá při 180 °C podle rovnice:



Obrázek 16: Kyselá katalýza glycerolu (vlastní nákres)

Pro polymerizaci glycerolu bylo využito kyselé katalýzy pomocí **kyseliny trifluormethansulfonové**. Triviálním názvem kyselina triflová je jednou z nejsilnějších organických kyselin a řadí se také mezi superkyseliny. Kyselina je rozpustná ve vodě a v polárních organických rozpouštědlech. Po kontaktu se vzdušnou vlhkostí hoří. TfOH má vysokou tepelnou, oxidační a redukční odolnost. Používá se v mnoha protonačních reakcích.<sup>22</sup>



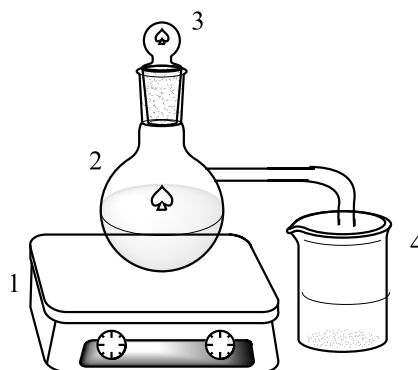
Obrázek 17: Strukturální vzorec kyseliny trifluormethansulfonové (vlastní nákres dle<sup>e</sup>)

Po provedené oligomeraci vznikají hlavně di-, tri- a tetraglyceroly jednak s lineárním řetězcem, ale i jejich cyklické formy. Dalšími produkty jsou voda a akrolein, které se z reakční směsi vydestilovávají. V malém množství při reakci vzniká nejspíše nějaký radikál nebo látka, která je intenzivně černě zbarvena.



Nejprve bylo provedeno několik experimentů oligomerace, aby se dosáhlo reprodukovatelnosti a selektivity katalýzy.

Jako první koncentrace TfOH, pro reakci s glycerolem, byla zvolena 1 mol.%. Do speciální baňky (obrázek 16) s kulatým dnem a vývodem pro oddestilovanou vodu bylo naváženo 20,396 g glycerolu. Byl přidán vypočtený objem 195  $\mu\text{l}$  TfOH a baňka byla za míchání pomocí magnetického míchadla zahřívána v topném hnízdě na teplotu 180  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 30 minut. Reakce se prováděla v digestoři. Během reakce začala reakční směs měnit barvu od oranžové přes červenou až po černou.



Obrázek 18: Aparatura pro polymeraci glycerolu: topné hnízdlo (1), baňka s kulatým dnem a vývodem pro odvádění vydestilované vody (2), zátka (3), kádinka (4). (vlastní nákres)

Ve druhém experimentu byla použita koncentrace TfOH 2 mol. %. Bylo naváženo 20,287 g glycerolu, ke kterému bylo přidáno 0,390 ml TfOH. Reakce probíhala v baňce (obrázek 16) zahřívané v topném hnízdě na 180  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 1 hodiny.

Při třetí oligomeraci byla zvolena koncentrace katalyzátoru 1,5 mol. %. Bylo naváženo 20,560 g glycerolu do jedné baňky a 20,352 g glycerolů do druhé baňky. Do první baňky bylo přidáno 0,296 ml a do druhé 0,293 ml katalyzátoru. Reakce probíhala při 180  $^{\circ}\text{C}$ . Reakce v první baňce byla zastavena po 1,25 hodiny a druhá po 1,75 hodiny. Zároveň po skončení reakce byla zvážena předloha. Z první baňky bylo vydestilováno 4,44 g vody a z druhé 4,8 g vody. Podle záznamu  $^1\text{H-NMR}$  spektra se zjistilo, že reakce je selektivní na diglyceroly a triglyceroly při hmotnosti vydestilované vody 4,44 g.

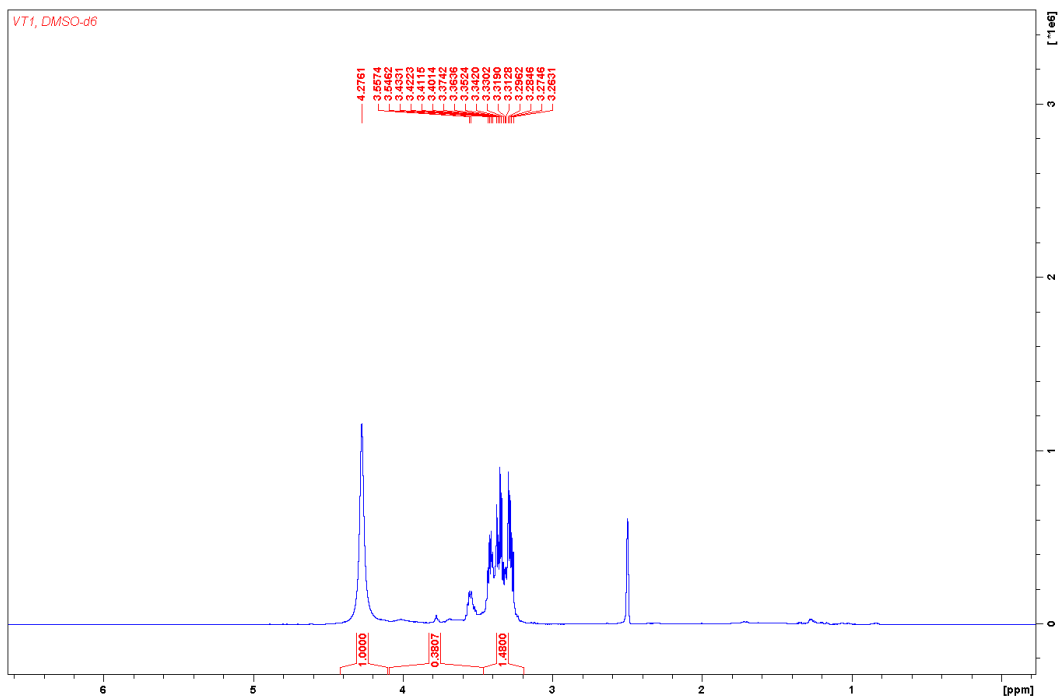
Pokus byl znovu zopakován. Bylo naváženo 30,144 g glycerolu a bylo přidáno 0,434 ml kyseliny trifluormethansulfonové. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 180 °C. Konec reakce byl určen podle hmotnosti vydestilované vody, kdy hmotnost 4,44 g (20,56 g glycerolu) z předešlého experimentu byla přepočítána na hmotnost 30,144 g glycerolu. Tedy reakce byla zastavena při hmotnosti 6,51 g vody. Po změření a porovnání <sup>1</sup>H-NMR spekter se ukázalo, že tato jsou téměř identická. U dalších experimentů bylo tedy přistoupeno k vážení vydestilované vody.

Pro určení nejlepší selektivity vzhledem k typu vzniklých polyglycerolů byla provedena série pokusů, při kterých bylo vždy vydestilováno jiné množství vody. V první reakci se vydestilovalo 15 % vody (označeno jako VT 1), ve druhé reakci 20 % vody (označeno jako VT 2) a ve třetí reakci bylo vydestilováno 25 % vody (šarže označena VT 3).

Reakce byly opět provedeny při 180 °C v aparatuře, která je znázorněna na obrázku 11. Následně byla provedena analýza <sup>1</sup>H-NMR a <sup>13</sup>C-NMR spektroskopii. Vzorky byly také odeslány do firmy SYNPO a.s. na podrobnější analýzu – stanovení OH čísla, stanovení složení směsi pomocí kapilární plynové chromatografie s hmotnostní detekcí po silylaci *N, O*-bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA).

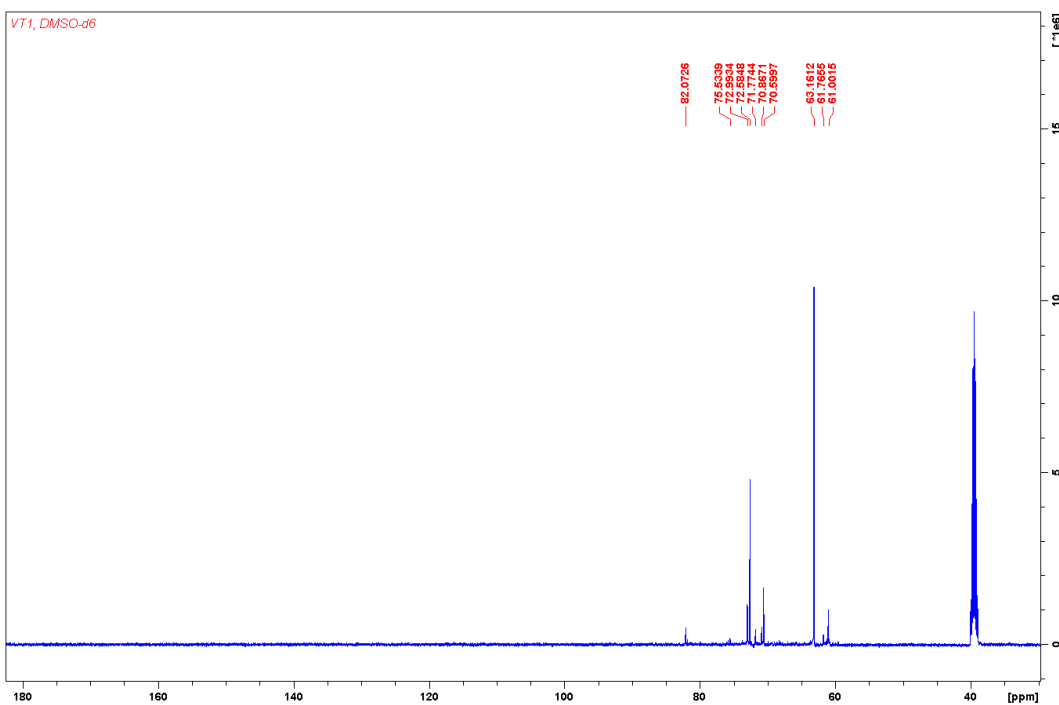
## Výsledky analýzy směsi šarže VT 1

Analýza pomocí  $^1\text{H-NMR}$ :



Obrázek 19:  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopie směsi VT 1 (vlastní měření)

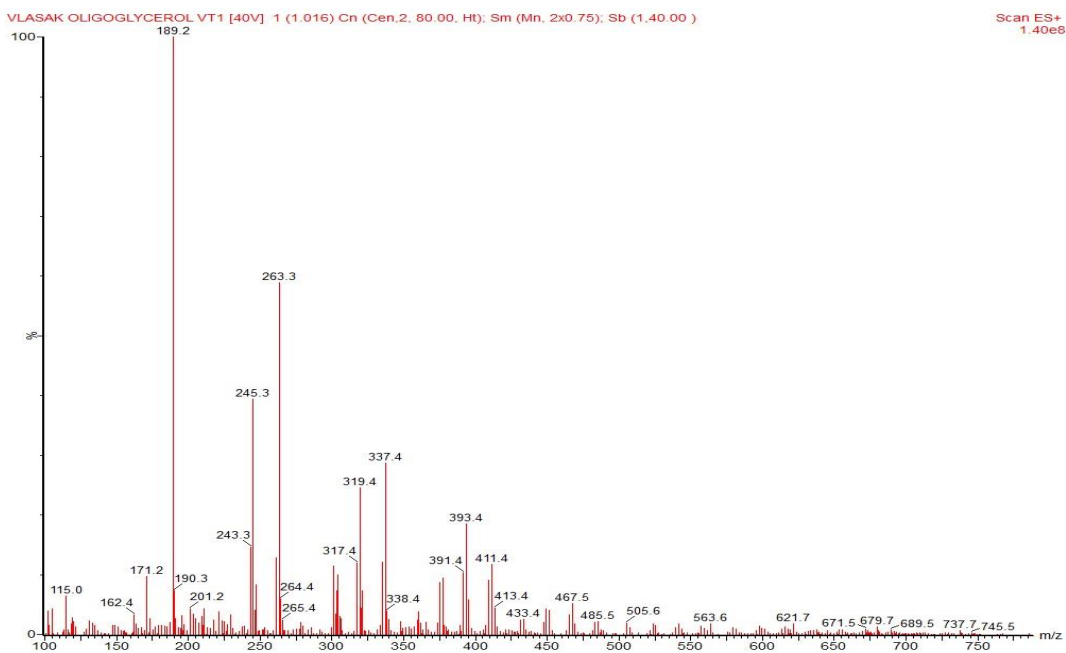
Analýza pomocí  $^{13}\text{C-NMR}$ :



Obrázek 20:  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopie směsi VT 1 (vlastní měření)

Titrační metodou bylo stanoveno OH číslo, jehož výsledek je  $1126 \pm 2$  mg KOH /g.

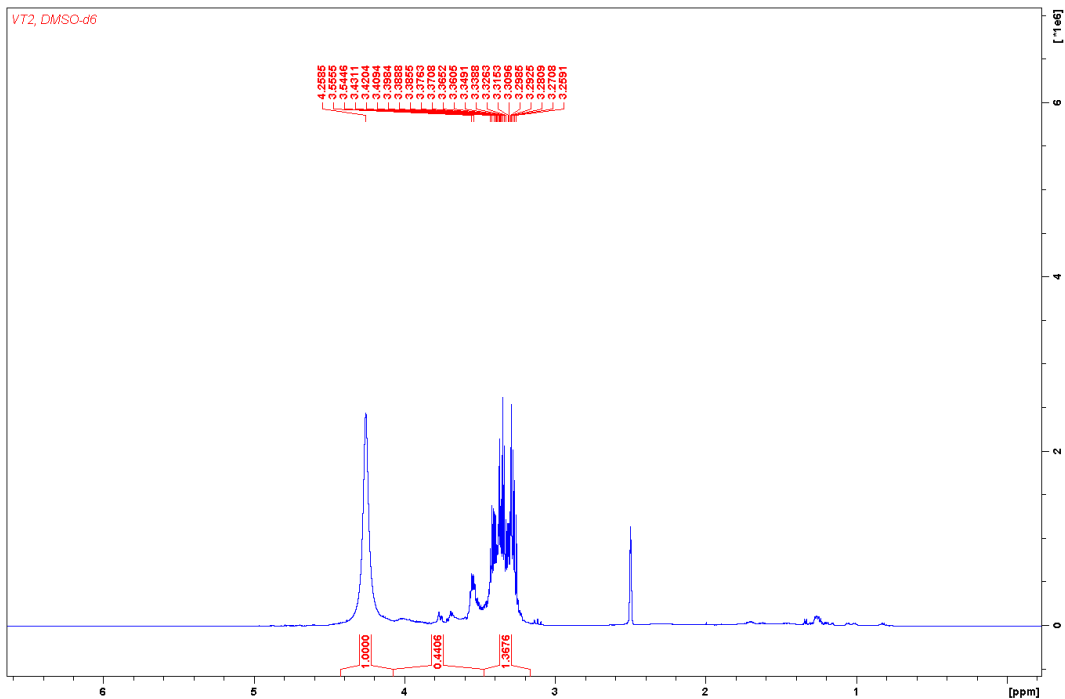
Ze záznamu hmotnostního spektra je patrné, že směs VT 1 obsahuje oligoglyceroly s polymerizačním stupněm 2 až 6.



Obrázek 21: Hmotnostní spektrum vzorku VT 1 (převzato z <sup>f</sup>)

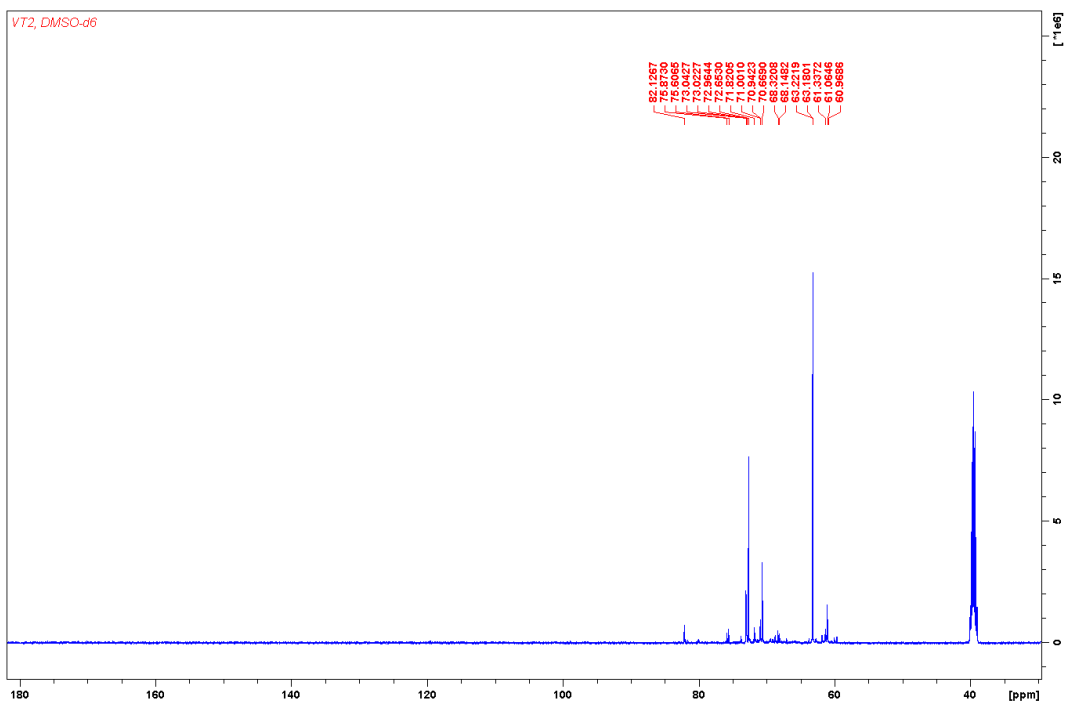
## Analýza směsi šarže VT 2

### $^1\text{H-NMR}$



Obrázek 22:  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopie vzorku směsi VT 2 (vlastní měření)

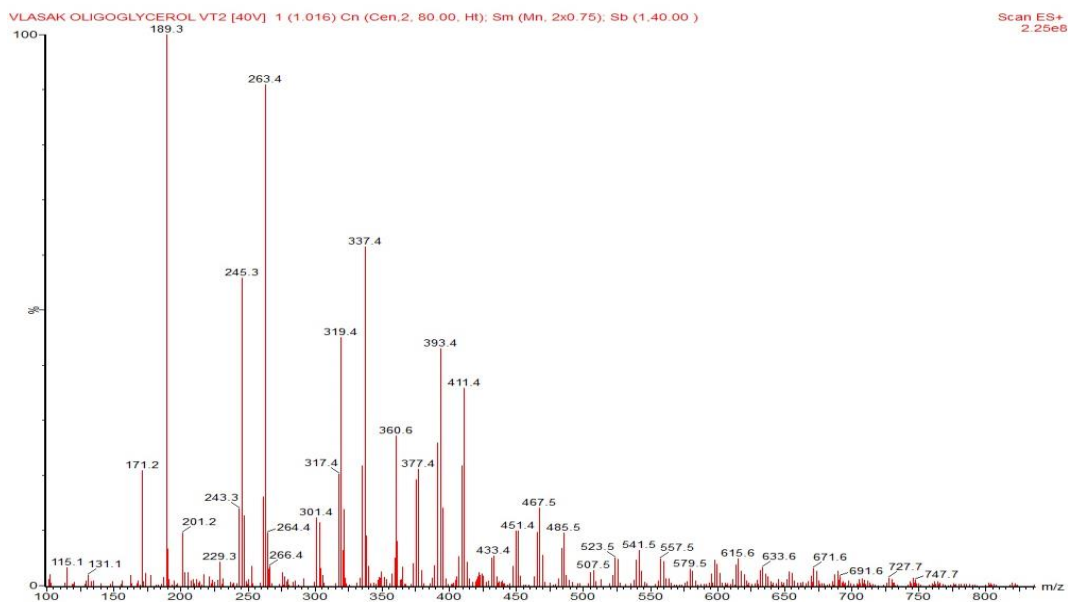
### $^{13}\text{C-NMR}$



Obrázek 23:  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopie vzorku směsi VT 2 (vlastní měření)

OH číslo bylo stanoveno s výsledkem 951 mg KOH/g.

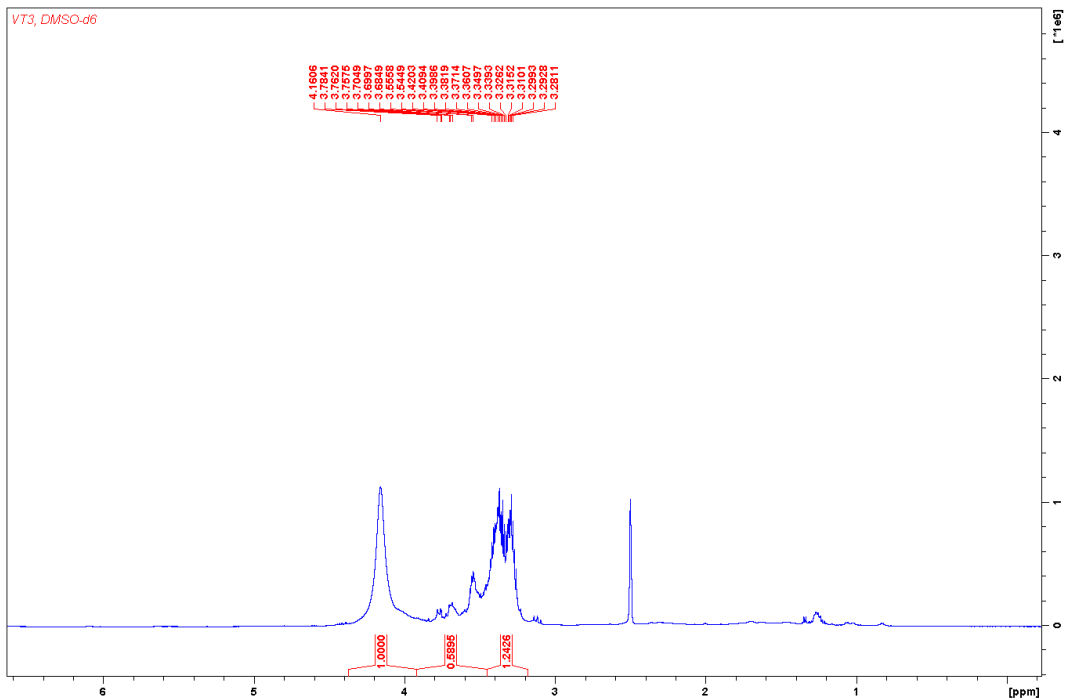
Vyhodnocením záznamu hmotnostního spektra se zjistilo, že směs obsahuje polyglyceroly s polymerizačním stupněm 2 až 8.



Obrázek 24: Hmotnostní spektrum vzorku směsi VT 2 (převzato z<sup>f</sup>)

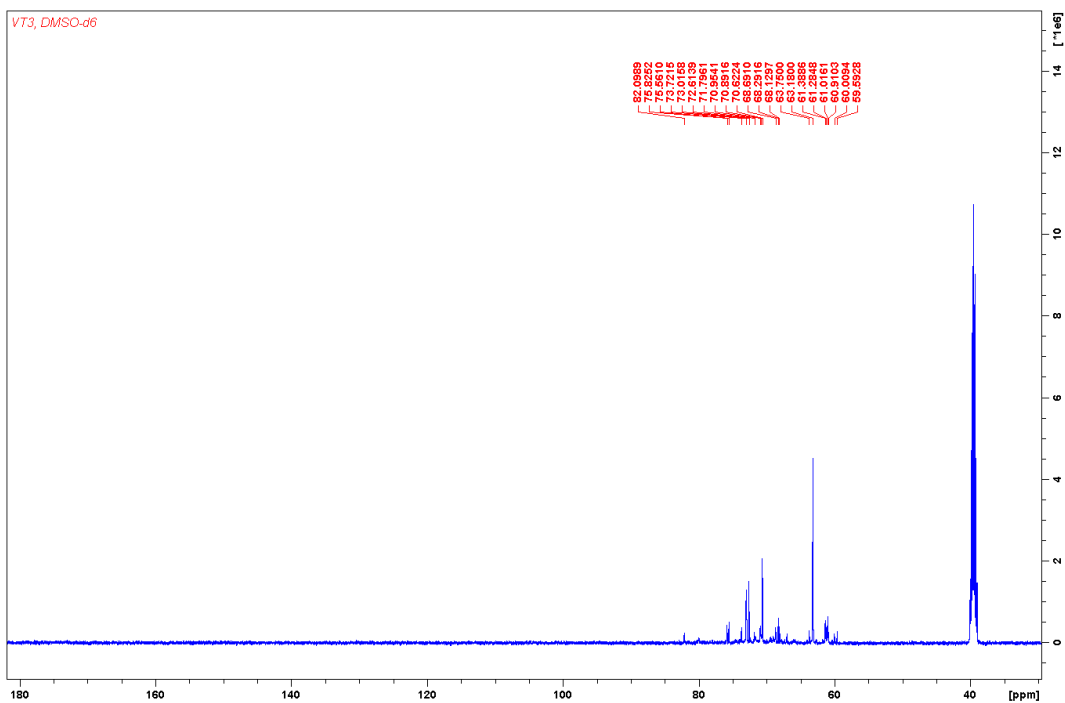
## Stanovení směsi šarže VT 3

### $^1\text{H-NMR}$



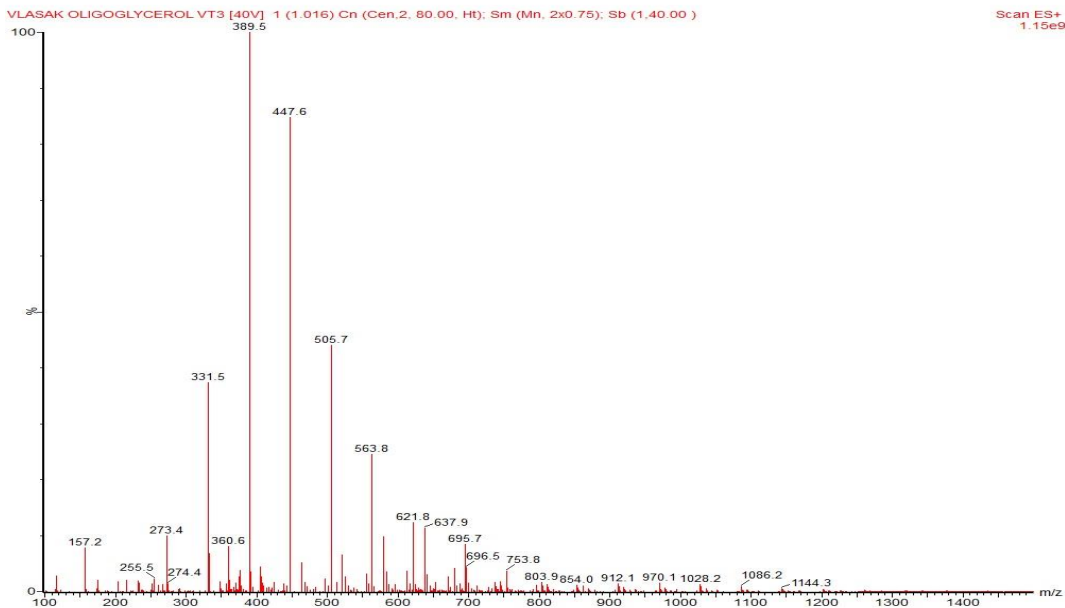
Obrázek 25:  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopie směsi VT 3 (vlastní měření)

### $^{13}\text{C-NMR}$



Obrázek 26:  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopie vzorku směsi VT 3 (vlastní měření)

Opět bylo provedeno stanovení OH čísla a výsledkem  $707 \pm 2 \%$  mg KOH/g. I zde bylo vyhodnoceno hmotnostní spektrum, ze kterého byl zjištěn polymerizační stupeň 2 až 5.



Obrázek 27: Hmotnostní spektrum směsi VT 3 (převzato z <sup>f</sup>)

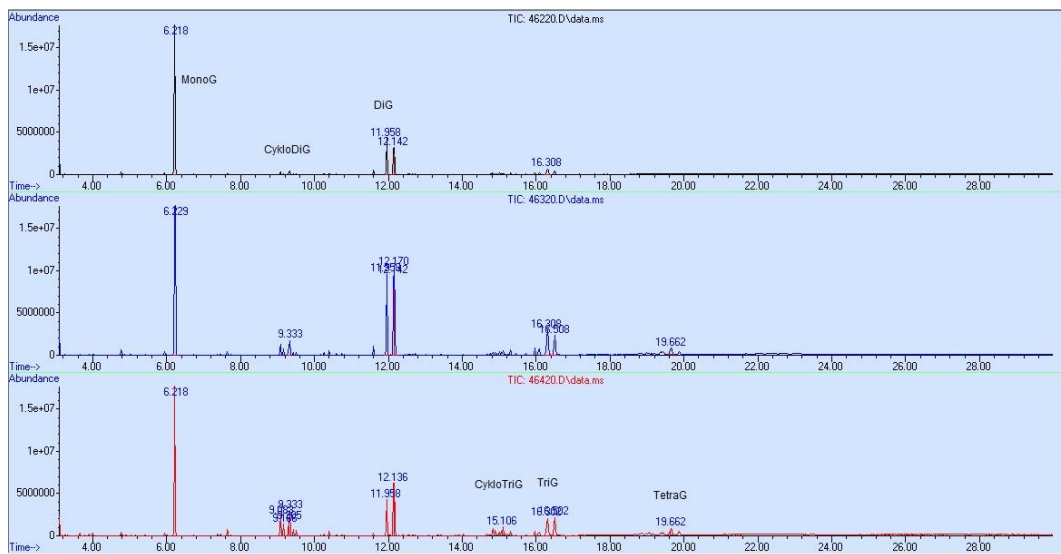
Kapilární plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí se přesně určilo složení směsí VT 1, VT 2 a VT 3 po silylaci BSTFA:

Tabulka 1: Poměr složek oligoglycerolů ve směsích VT (upraveno z <sup>i</sup>)

vzorek	mono.	c. di.	di.	c. tri.	tri.	tetra.	ostatní
VT 1	66	3	19	3	7	1	1
VT 2	42	5	31	3	13	5	1
VT 3	28	14	24	8	14	10	2

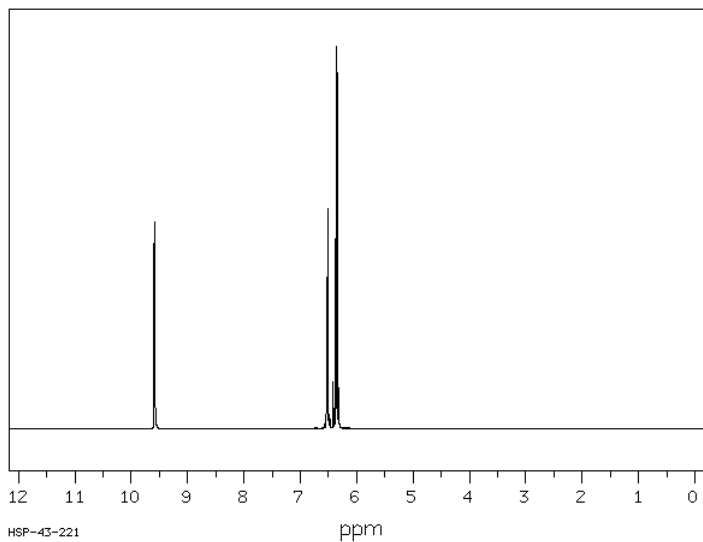
Pozn.: mono. – monoglyceroly; c. di. – cyklické diglyceroly; di. – diglyceroly; c.tri. – cyklické triglyceroly; tri. – triglyceroly; tetra. – tetra glyceroly; ostatní – součet jiných neidentifikovaných látek.



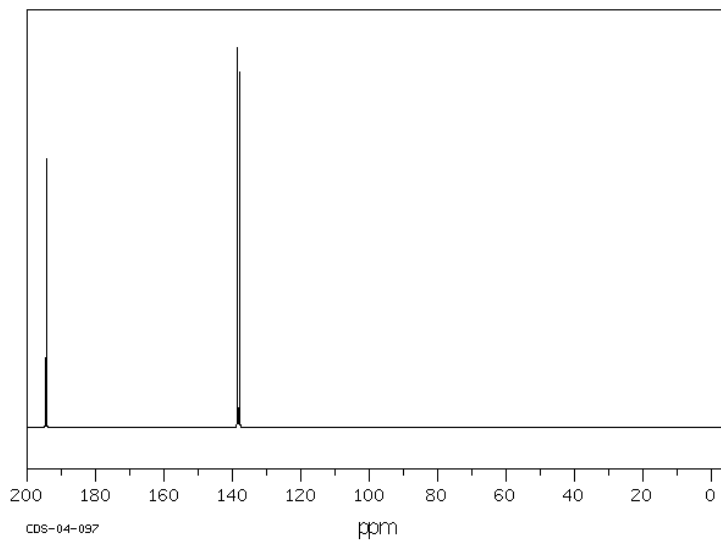


Obrázek 28: Porovnání chromatogramů vzorků VT 1 (černá), VT 2 (modrá) a VT 3 (červená) (převzato z <sup>8</sup>)

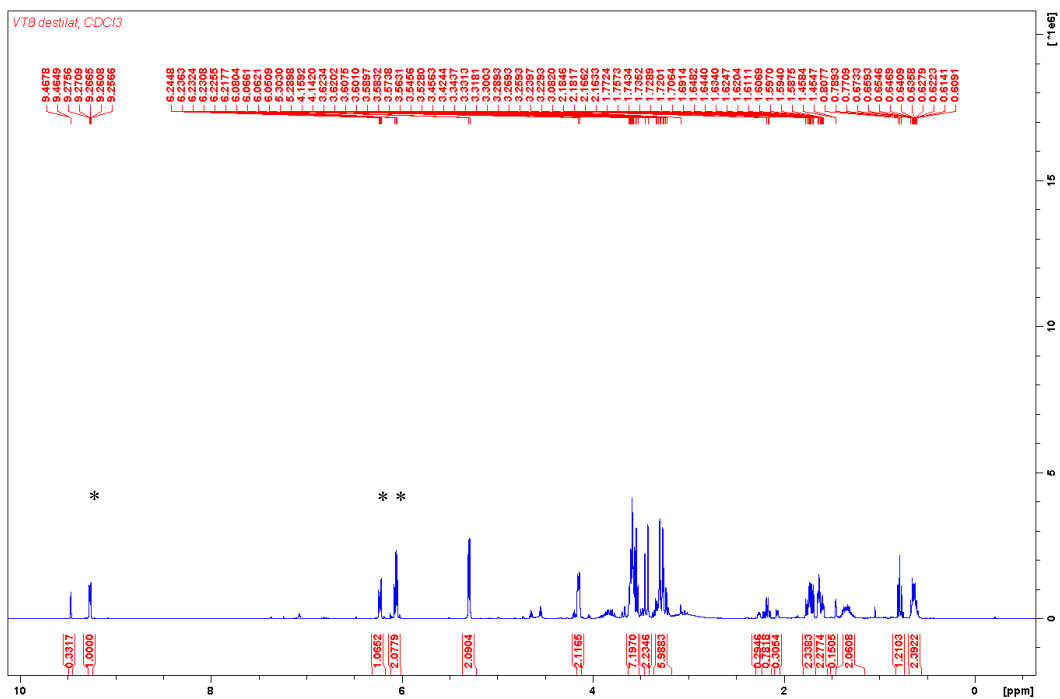
Po provedené oligomeraci glycerolu byla také provedena analýza vydestilované vody. Do předlohy bylo přidáno 1,5 ml deuteriovaného rozpouštědla chloroformu. Organická část byla vytřepána do chloroformu. Jelikož je chloroform těžší než voda, klesl ke dnu, odkud byl snadno odsátý injekční stříkačkou. Z takto izolovaného vzorku bylo provedeno měření <sup>1</sup>H-NMR spektra.



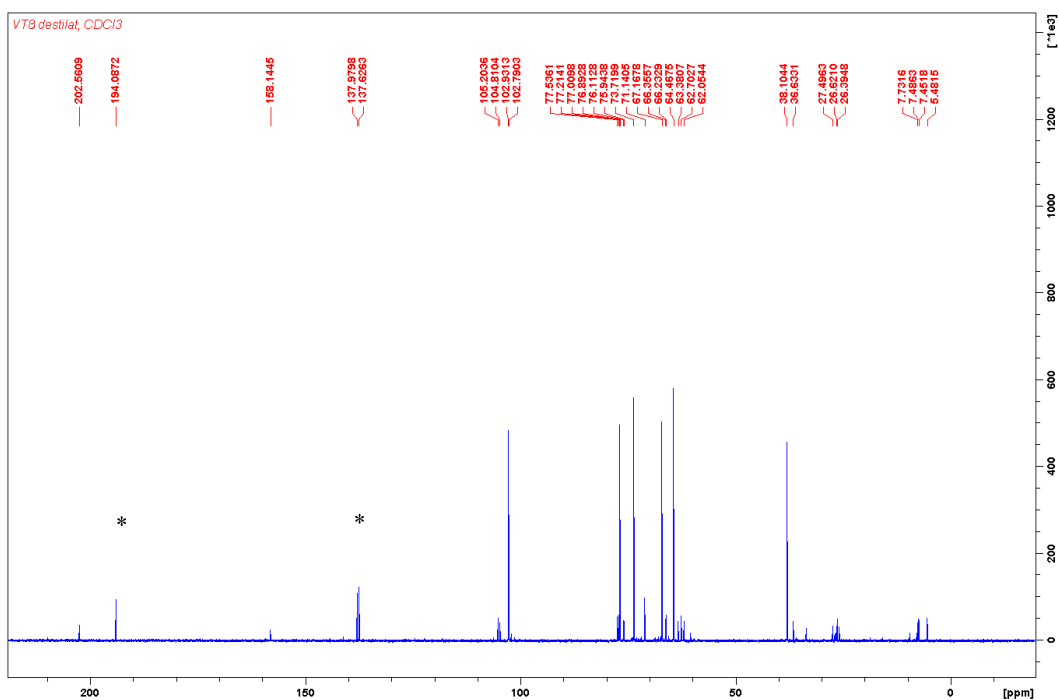
Obrázek 29: <sup>1</sup>H-NMR spektrum standardu akroleinu (převzato z <sup>h</sup>)



Obrázek 30:  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum standardu akroleinu (převzato z <sup>ch</sup>)



Obrázek 31:  $^1\text{H}$ -NMR spektrum předlohy, ve kterém je hvězdičkou označeno místo, kde se podle standardu má vyskytovat akrolein (vlastní měření)



Obrázek 32: <sup>13</sup>C-NMR spektrum předlohy, kde je hvězdičkou označené místo výskytu akroleinu (vlastní měření)

Podle <sup>1</sup>H-NMR spektra standardního vzorku akroleinu (obrázek 16) lze určit, že v předloze se nachází akrolein.

#### 4.4. Odbarvení oligoglycerolů

Vzniklá směs oligoglycerolů má černou barvu, což je pro další využití v potravinářském i kosmetickém průmyslu nežádoucí. Proto je snaha polymerizovanou směs odbarvit.

První pokusy byly založeny na vytřepání černé sloučeniny do organického rozpouštědla. Jako první byl vybrán cyklopentylmethylether (CPME). Zreagovaná směs polyglycerolů byla naředěna destilovanou vodou a rozehráta v olejové lázni na 60 °C, aby se s ní lépe pracovalo. Následně bylo přidáno organické rozpouštědlo CPME a směs byla rozdělena v dělicí nálevce. Ve vodné fázi se nacházela voda a oligoglyceroly a v organické fázi CPME. Fáze byla odpařena pomocí vakuové odparky při teplotě vodní lázně 70 °C a tlaku 90 mbar pro vodnou fázi, respektive při teplotě vodní lázně 70 °C a tlaku 180 mbar pro organickou fázi. Ale černě zbarvené nečistoty do organického rozpouštědla nepřecházely.

Dalším použitým organickým rozpouštědlem byla směs tetrahydrofuranu s rozpuštěným činidlem tetramethylaminoxid. Do připraveného roztoku byla přidána kapka polyglycerolů a roztok se promíchal. Ale ani použití tohoto činidla nebylo úspěšné. Oligoglyceroly zůstaly černé.

Dalším experimentem pro odstranění černé barvy, bylo použití extrémního pH. K tomuto pokusu se využily roztoky 5 M NaOH a 3 M HCl. Vzorek polyglycerolů se rozeřál pomocí horkovzdušné pistole a byl naředěn destilovanou vodou. Smíchalo se 5 ml roztoku koncentrovaného NaOH a 5 ml vzorku, respektive bylo smícháno 5 ml koncentrované HCl a 5 ml vzorku. Roztoky byly promíchány pomocí magnetického míchadla a byly ponechány chvíli v klidu reagovat. Do roztoků bylo přidáno po lžičce silikagelu a proběhla filtrace přes skládaný filtr. Černé zbarvení nebylo odstraněno.

Byl proveden experiment, při kterém byly oligoglyceroly naředěny destilovanou vodou a přidal se silikagel. Tato směs byla zfiltována přes fritu s vrstvou silikagelu. Po filtraci byl roztok stále černý.

Pokus byl proveden ještě jednou, s tím rozdílem, že směs oligoglycerolů se rozpustila v absolutním ethanolu. Po zfiltrování tohoto roztoku se černá barva zachytila na silikagelu. Ale po analýze filtrátu pomocí  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopie se ukázalo, že většina oligoglycerolů se zachytila v silikagelu.

Dále se vyzkoušelo přidat činidlo přímo k probíhající katalýze. Činidlo by mělo vychytávat produkt s černou barvou. Použil se mastek, kterého bylo do reakční směsi přidáno 1 mol.%. Do druhé reakční směsi se použil 2,6-ditertbutyl-4-methylfenol. Ale ani tato činidla nepomohla, nakonec směs opět zčernala.

Byl proveden pokus, kdy se směs polyglycerolů rozeřála na olejové lázni a rozpustila se v absolutním ethanolu. Pak byl přidán 30% peroxid vodíku v poměru 1:1. Směs se zahřívala na 80 °C. Po reakci byla přidána lžička karborafinu. Roztok se zahřál na 100 °C a vařil se 5 minut. Roztok byl přefiltrován přes skládaný papír. Směs byla světlejší, ale po provedeném odpaření absolutního ethanolu byla stále tmavá.

Když se použilo větší množství polyglycerolů, které bylo naředěno absolutním ethanolem, přidal se 30% peroxid vodíku v poměru 1:1 a karborafin a směs byla povařena a zfiltrována pomocí Büchnerovy nálevky přes vrstvu křemeliny, i přes to byla směs stále černá. Proto byla vyzkoušena filtrace této reakční směsi i přes směs křemeliny a silikagelu v poměru 1:1. Filtrát byl zakalený.

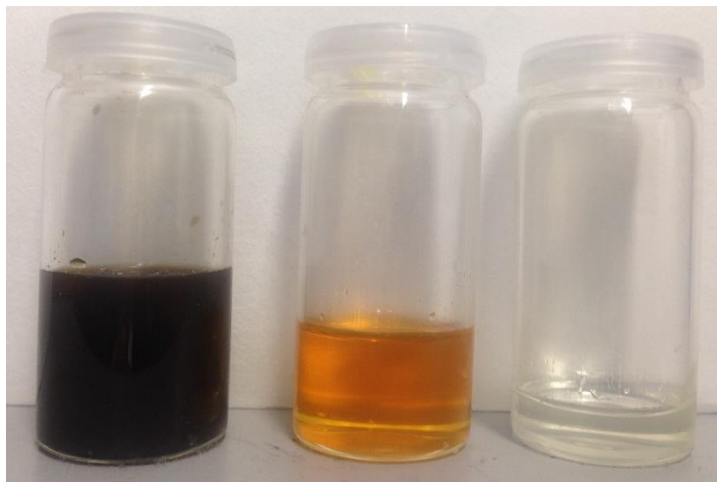
Byl proveden také var směsi oligoglycerolů, která byla naředěná destilovanou vodou nebo ethanolem, pouze s karborafinem. Doba varu se prodloužila na 10 minut. Provedla se filtrace přes skládaný filtr. Vzorek naředěný destilovanou vodou zůstal stejně barevný, jako původní. Směs naředěná absolutním ethanolem se nepatrně odbarvila.

Podle článku 14, ve kterém jeho autoři popsali, jak odstranili černou barvu, byla snížena reakční teplota na  $165 \pm 2$  °C a provedena vakuová destilace za tlaku 36 mbar při použití aparatury podle obrázku 12. Vzniklá směs oligoglycerolů se čistila pomocí peroxidu vodíku. Oligoglyceroly byly naředěny absolutním ethanolem. Byl přidán peroxid vodíku v poměru 1:1 a lžička karborafinu. Roztok byl povařen (využila se olejová lázeň vyhřátá na 110 °C) pod zpětným chladičem po dobu 5 minut. Roztok se zfiltroval přes skládaný filtr. Ve filtrátu byly patrné zbytky karborafinu, proto se filtrát přefiltroval přes vrstvu celitu ve fritě. Tento filtrát výrazně změnil barvu. Z roztoku se na vakuové odparce první odpařil ethanol při teplotě vodní lázně 70 °C a tlaku 184 mbar a následně se odpařila voda při teplotě vodní lázně 70 °C a tlaku 1 mbar. Směs oligoglycerolů byla výrazně světlejší než na počátku čištění, jak je vidět na obrázku 27 (vialka uprostřed).

Pro ještě lepší odstranění barvy byla reakční teplota snížena na  $150 \pm 1$  °C a provedla se vakuová destilace za tlaku  $40 \pm 1$  mbar. Po vyčištění, které se provedlo stejným způsobem jako v předešlém experimentu, se ukázalo, že barva oligoglycerolů po odbarvení byla na stejné úrovni jako v předešlém experimentu. Proto byly vyzkoušeny další metody čištění.

Vzorek oligoglycerolů se naředil absolutním ethanolem a povařil se na olejové lázni při teplotě 110 °C s karborafinem po dobu 15 minut. Vzorek byl přefiltrován přes celit. Filtrát byl odpařen na vakuové odparce při tlaku 1 mbar a teplotě vodní lázně 80 °C, ale barva se nevylepší.

V dalším pokusu byl vzorek naředěn destilovanou vodou a zahříván na teplotu 120 °C s karborafinem 15 minut a přefiltroval se přes vrstvu celitu na fritě. Filtrát byl zakalený, proto se provedla další filtrace přes vrstvu karborafinu. Tento filtrát byl už čirý. Pomocí vakuové odparky byla odpařena voda za podmínek: teplota lázně 80 °C a při postupném snižování tlaku až na hodnotu 1 mbar.

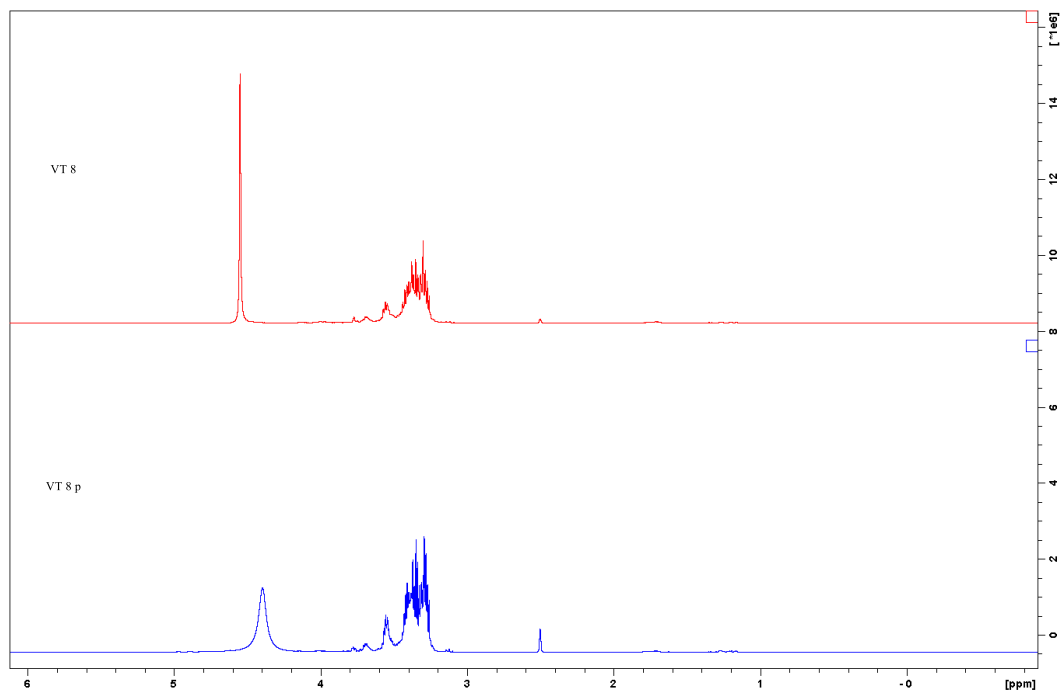


Obrázek 33: Porovnání barvy před čištěním, čištěním pomocí  $H_2O_2$  a čištění naředěním vodou, přidávek karborafinu a filtrace přes vrstvu celitu a následně filtrace přes vrstvu karborafinu (vlastní fotografie)

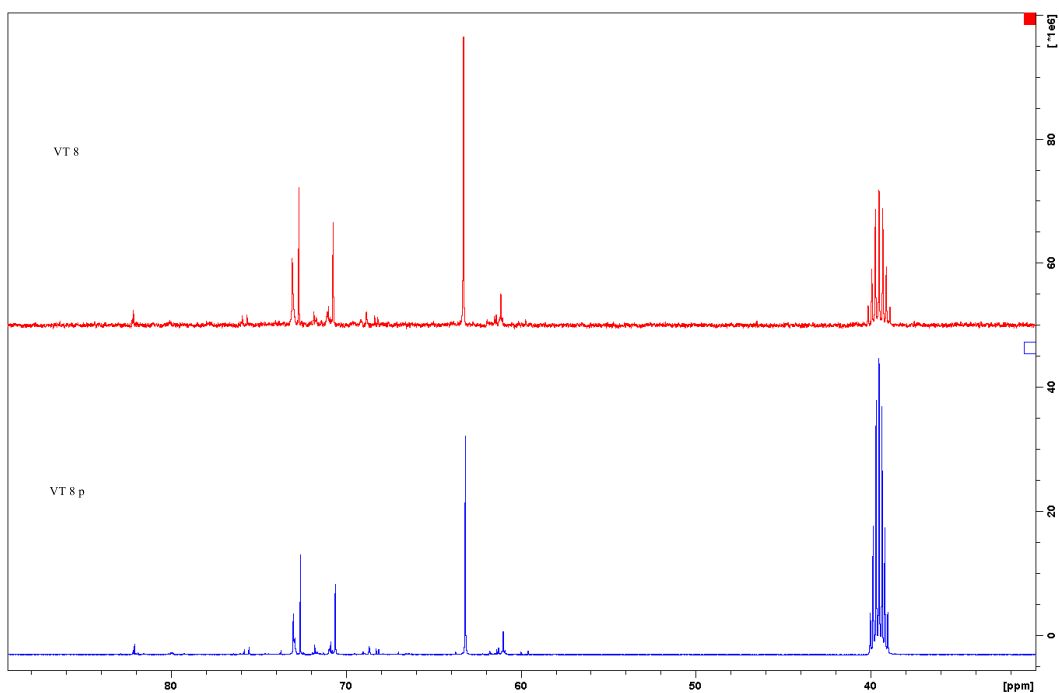
Po takto úspěšném pokusu byl experiment znovu zopakován, ale z většího množství. Bylo naváženo 143,3 g směsi oligoglycerolů. Ta byla naředěna 585 ml destilované vody. Přidalo se 8 lžic karborafinu a směs se zahřívala na olejové lázni vyhřáté na 120 °C po dobu 15 minut. Směs byla přefiltrována přes vrstvu karborafinu na fritě. Filtrát byl odpařen na vakuové odparce při teplotě vodní lázně 80 °C a postupném snižování tlaku až na hodnotu 1 mbar. Následně se odparek zvažil (121,21 g) a stanovila se ztráta, která činila 22,09 g, což odpovídá 15,42 %.

Z odbarvené směsi oligoglycerolů byla provedena analýza  $^1H$ -NMR spekter, aby se zkontrolovalo, zda vzorek byl dostatečně odpařen. Porovnáním spekter se

ukázalo, že odbarvený vzorek je skoro identický jako nepřečištěná směs polyglycerolů, a došlo k dostatečnému odpaření vody.



Obrázek 34: Porovnání <sup>1</sup>H-NMR spekter nepřečištěné směsi šarže VT 8 (nahore) a přečištěné směsi šarže VT 8 (dole) (vlastní měření)



Obrázek 35: Srovnání <sup>13</sup>C-NMR spekter nepřečištěné směsi šarže VT 8 (nahore) a přečištěné směsi šarže VT 8 (dole) (vlastní měření)

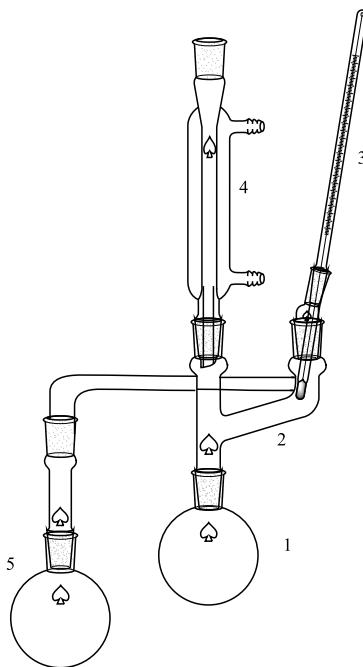
#### 4.5. Dělení směsi oligoglycerolů

První pokus o rozdělení směsi oligoglycerolů probíhal pomocí frakční destilace. Do destilační baňky se převedla zreagovaná směs a sestavila se aparatura pro frakční destilaci, která se skládala z azeotropického nástavce, teploměru, zpětného chladiče, vemínka a baniček pro odběr jednotlivých frakcí.

Záhřev byl proveden pomocí topného hnízda na teplotu 190 °C. Pro lepší přechod mezi hrdlem baňky a chladičem se hrdlo baňky zahřívalo horkovzdušnou pistolí rozežřátou na 140 °C.

Směs se začala destilovat, ale po chvíli směs oligoglycerolů v destilační baňce zatuhla a dále destilace neprobíhala. To bylo způsobeno tím, že směs obsahovala zbytek katalyzátoru a oddestilováním vody začala probíhat polymerizace.

Při druhé destilaci se 30 g směsi oligoglycerolů naředilo 50 ml vody. Destilace se provedla stejným způsobem jako první.



Obrázek 36: Aparatura pro destilaci: 1) destilační baňka, 2) azeotropický nástavec, 3) teploměr, 4) zpětný chladič, 5) předloha (vlastní nákres)

Předpokládalo se, že vydestilovávaná voda by s sebou mohla strhnout i jednotlivé skupiny oligoglycerolů. Ale ani tato destilace se nezdařila, protože



voda s sebou nestrhla žádné oligoglyceroly, což bylo zjištěno při analýze předlohy pomocí  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopie.

Při třetí destilaci se přistoupilo k inaktivování kyseliny trifluormethansulfonové pomocí hydroxidu litného a destilaci za vakua. Na polymerizaci 20,609 g glycerolu se použilo 0,297 ml TFOH. Po reakci se přidalo 0,0803 g LiOH pro inaktivaci katalyzátoru a obsah baňky se naředil 20 ml destilované vody. Sestavila se aparatura (obrázek 31), která byla připojena k vakuu. Směs se zahřívala pomalu do 100 °C a pomalu se otvíral i kohout k vakuu, protože destilovaná voda hodně pěnila. Pro snadnější přestup vodní páry do chladiče se hrdlo destilační baňky zahřívalo horkovzdušnou pistolí vyhřátou na 100 °C. Po vydestilování vody se teplota zvyšovala rychleji až po hodnotu 236 °C, kdy směs začala destilovat. Hrdlo baňky se stále zahřívalo horkovzdušnou pistolí o teplotě vždy o 10 °C vyšší, než byla teplota v destilační baňce. Hrdlo destilační baňky a destilační nástavec byly zaizolovány alobalem. Destilace byla ukončena při 245 °C, protože směs oligoglycerolů v destilační baňce opět ztuhla. Z předlohy se provedla  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopie. Ze spektra se dalo odečíst, že v předloze se nacházel glycerol a značnou část zaujímal i diglycerol a triglycerol. Ve výsledku se směs nerozdělila, pouze se trochu odbarvila, kdy předloha měla žlutohnědou barvu.

Dalším způsobem, jak inaktivovat katalyzátor se zvolila filtrace přes oxid hlinitý. Směs oligoglycerolů se připravila reakcí 20,1 g glycerolu s kyselinou trifluormethansulfonovou při teplotě 180 °C. Reakce se zastavila dříve, než se vydestilovalo 4,34 g vody. Vydestilovalo se 3,82 g vody z důvodu lepší manipulovatelnosti.

Takto připravené polyglyceroly se naředily 20 ml absolutního ethanolu a bylo přidáno půl lžičky oxidu hlinitého a roztok se nechal chvíli míchat. Připravila se fritra s cca 1 cm vrstvou oxidu hlinitého a přes tuto vrstvu byl roztok přefiltrován. Na vakuové odparce se z filtrátu odpařila část ethanolu.

Byla sestavena aparatura pro destilaci za vakua (obrázek 31). Směs oligoglycerolů se začala pomalu zahřívat a ventil se do vakua otevíral opatrně,

protože směs hodně pěnila. Pro lepší přechod vodní páry do chladiče se hrdlo destilační baňky zahřívalo horkovzdušnou pistolí a hrdlo baňky a destilační nástavec se obalily alobalem. Při teplotě 237 °C směs začala destilovat. Následně byla teplota ještě zvýšena, aby se vydestilovalo co nejvíce destilátu, ale při teplotě 250 °C směs v destilační baňce opět zatuhla. Při opakování tohoto pokusu, došlo k zatuhnutí směsi v destilační baňce již při 241 °C.

Po sérii pokusů rozdělit směs oligoglycerolů pomocí destilace, bylo přistoupeno k preparativní vysokoúčinné kapalinové chromatografii.

Podle článku 8 se jako mobilní fáze zvolila směs destilované vody, izopropanolu a ethylacetátu.

Pro určení ideálního poměru jednotlivých složek mobilní fáze byla provedena tenkovrstvá chromatografie. Stacionární fází byl silikagel nanesený na vrstvě skla a hliníková destička s nanesenou vrstvou oxidu hlinitého. Jako první se mobilní fáze namíchala v poměru: 1 díl vody, 2 díly izopropanolu a 5 dílů ethylacetátu. Byl připraven 10% roztok směsi oligoglycerolů (0,133 g oligoglycerolů se smíchalo s 1,52 ml izopropanolem). Kapka tohoto roztoku se nanesla na start na skleněné destičce se silikagelem a na hliníkovou destičku s oxidem hlinitým. Chromatogram se nechal vyvíjet vzestupně v uzavřené nádobě s mobilní fází. Po skončení vyvíjení se destička nechala volně uschnout na vzduchu a následně zviditelnila parami jodu. Na chromatogramech nebyla viditelná žádná skvrna.

Proto se při dalším pokusu zvýšila koncentrace oligoglycerolů na 20 %. Roztok se připravil navážením 0,255 g oligoglycerolů a přidáním 1,29 ml izopropanolu. Chromatografie byla provedena stejným způsobem jako v předešlém experimentu. Po zaschnutí chromatogramu se rozdělené kapky zviditelnily parami jodu. Na silikagelu se nacházely 2 rozdělené kapky a na destičce s oxidem hlinitým byly viditelné 3 kapky.

Druhým použitým poměrem složek mobilní fáze byl: 1:2:6. UV lampou byla detekována jedna celistvá skvrna.

Byl zvolen poměr 1:2:4 a po rozdělení se detekovaly 4 skvrny. Směs oligoglycerolů se v tomto poměru dělí nejlépe.

Vyzkoušel se i poměr 1:2:3. Směs oligoglycerolů se dělí, ale skvrny jsou hůře viditelné než při použitém poměru 1 díl destilované vody, 2 díly izopropanolu a 4 díly ethylacetátu.

Po této sérii pokusů bylo přistoupeno k dělení pomocí flash chromatografie. Jako stacionární fáze v koloně se zvolil silikagel. V poměru 1:2 se smíchala destilovaná voda s izopropanolem. Tato směs se s ethylacetátem smíchávala v chromatografu pomocí vysokotlakého čerpadla podle nastaveného gradientu od 0 do 60 % roztoku izopropanolu s vodou. Vzorek oligoglycerolů byl naředěn destilovanou vodou a nanesen do nástřikové komory. Dělení probíhalo 16 minut. Jak se ukázalo, byl to příliš krátký čas, protože se ze směsi oddělily pouze diglyceroly, které byly stanoveny pomocí  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopii.

Při druhém pokusu dělení pomocí chromatografie se nastavil gradient od 37% roztoku izopropanolu s vodou do 100% roztoku izopropanolu s vodou. Čas dělení se prodloužil na 20 minut. Rozdělilo se 5 píků, které byly přelity do kádinek a ponechány k odpaření v digestoři, a následně se z nich provedla  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopická analýza, při které se ukázalo, že směs se špatně rozdělila a jednotlivé oligoglyceroly zůstaly pospolu. Kolona byla vymyta mobilní fází směsi isopropanol a vody, zda v ní nezůstal zbytek oligoglycerolů, ale další pík se již neobjevil.

Třetí pokus dělení spočíval v použití různých gradientů mobilní fáze. Čas dělení směsi byl 16 minut. Jako gradienty se zvolily od 0 do 100 %, od 0 do 61 % a od 0 do 40 % izopropanolu s vodou.

Při použití prvního gradientu se směs dělí do 5 píků, ale píky nepoklesnou až na nulu. Při druhé gradientu (0 až 61 %) se směs rozdělila do 7 píků, ale velikost prvních dvou píků byla zanedbatelná. Při třetím gradientu se směs rozdělila do 4 píků. Píky z jednotlivých pokusů se přelily do kádinek a po odpaření z nich byly udělány vzorky na analýzu pomocí  $^1\text{H-NMR}$

spektroskopie. Po vyhodnocení spekter se ukázalo, že nejlépe se směs dělí při použití gradientu od 0 do 60 %.

Pro lepší oddělení píků bylo provedeno několik pokusů s různou délkou dělení. V prvním se čas stanovil na 19 minut při použití gradientu od 0 do 60 % směsi izopropanolu s vodou. Po rozdělení se získalo 5 píků. Následně kolona byla propláchnuta směsí izopropanolu s vodou a byl získán šestý pík.

U druhého pokusu byla chromatografie provedena za 30 minut a opět při gradientu od 0 do 60 %. Po rozdělení se získalo 6 píků a následně byla kolona opět vypláchnuta a získal se ještě jeden pík.

U těchto posledních dvou měření se píky přelily do kádinek a byly ponechány v digestoři k odpaření. Stanovil se výtěžek po provedené chromatografii. Hmotnost frakcí z první chromatografie, u které se použil čas 19 minut, byl 308 mg. Pro dělení se navážilo 459 mg. Z toho vyplývá, že se rozdělilo 67,10 %.

Hmotnost frakcí z druhé chromatografie, kdy byl čas 30 minut, byl 444 mg. Navážka pro toto dělení byla 507 mg a z tohoto lze vypočítat výtěžek, který je 87,57 %.

Byla vyzkoušena také chromatografie s konstantním gradientem 43 % směsi izopropanolu s vodou. Byl identifikován pouze jeden pík.

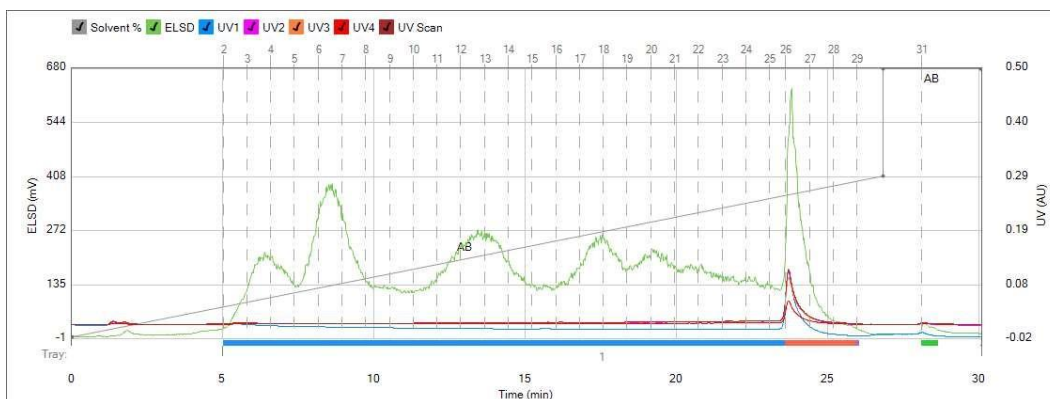
Pro určení ztráty oligoglycerolů při dělení pomocí flash chromatografie a pro analýzu jednotlivých píků se provedlo 9 dělení za sebou (pokaždé se rozdělila navážka směsi s hmotností okolo 0,5 g), kdy bylo celkově rozděleno 4,48 g směsi oligoglycerolů. Bylo použito dělení s gradientem od 0 do 60 % směsi izopropanolu a vody, a jako stacionární fáze se použil silikagel. Na konci každého dělení se provedl výplach kolony směsí izopropanolu a vody. Každý pík se přelil do příslušné kádinky, které se nechaly odpařit v digestoři. Jednotlivé odparky píků se rozpustily v malém množství absolutního ethanolu a převedly se do zvážených vialek. Po odpaření ethanolu se vialky zvážily.

Tabulka 2: Hmotnost rozdělených složek (vlastní tvorba)

pík	hmotnost [g]
1	0,346
2	1,025
3	0,736
4	0,562
5	0,946
6	0,45
celková hmotnost	4,065

Z tohoto lze spočítat ztrátu, která činí 0,415 g, což odpovídá 9,26 %.

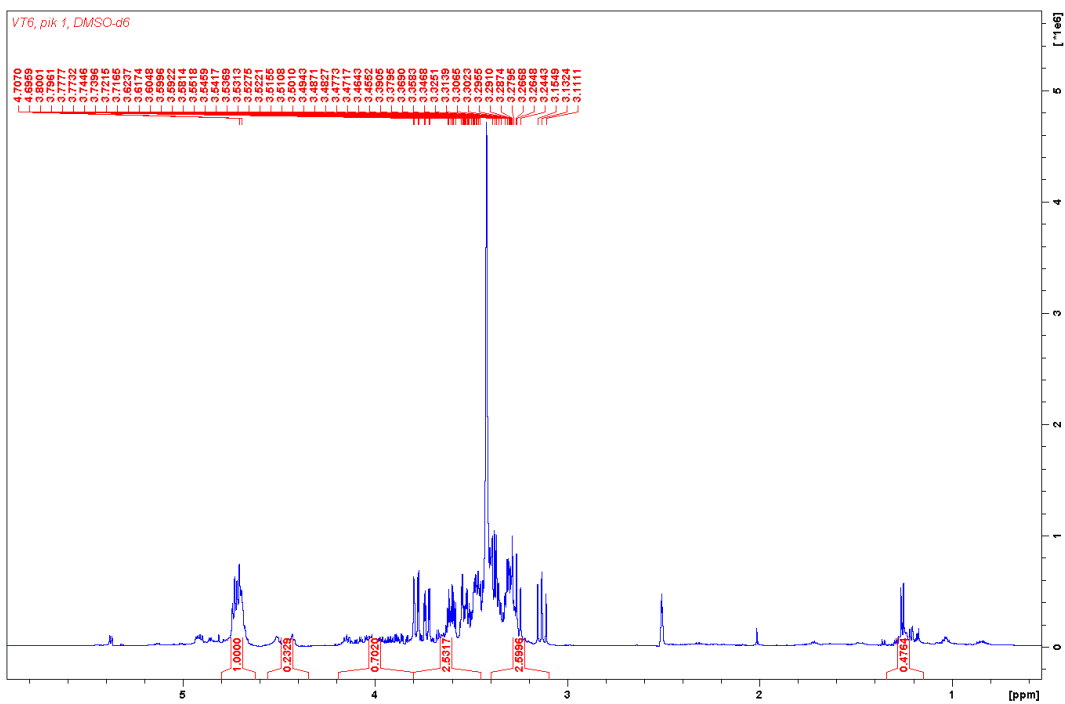
Zároveň bylo při tomto pokusu ověřeno, že dělení probíhá stále stejným způsobem.



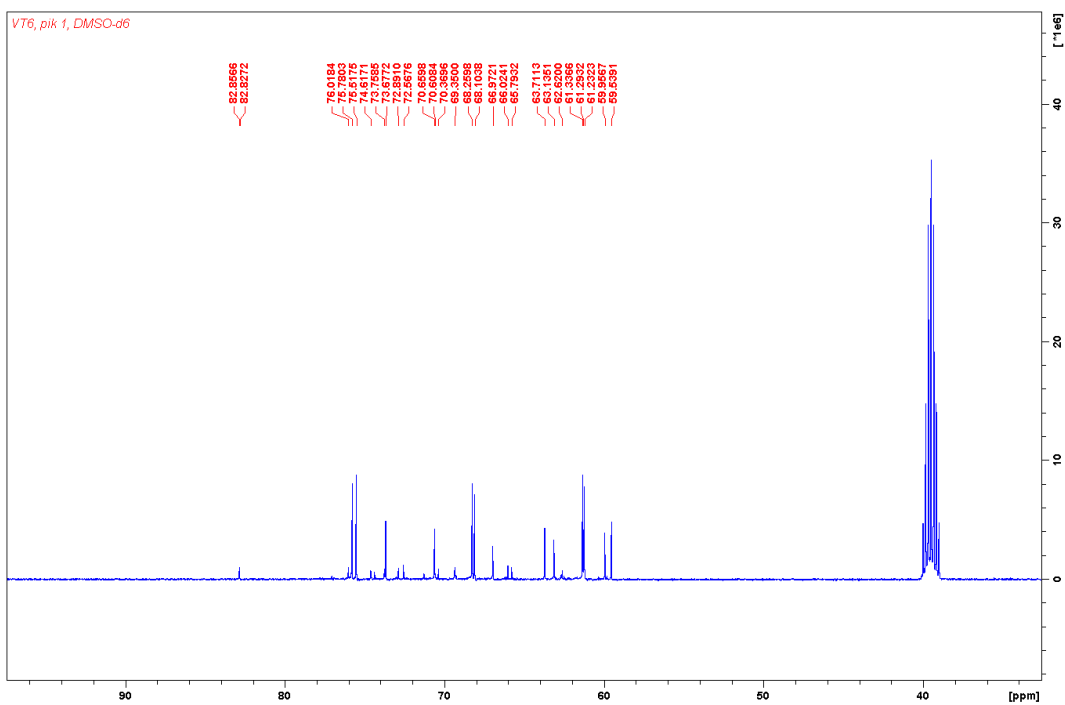
Obrázek 37: Chromatogram dělení směsi šarže VT 6 (vlastní měření)

Také byly provedeny analýzy jednotlivých píků pomocí  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopie a plynové chromatografie provedené ve firmě SYNPO a.s.

Spektrum prvního píku ukázalo, že se zde od směsi oddělily jiné látky než oligoglyceroly. Nejspíše se bude jednat o vedlejší produkty polymerace, a proto nebyla provedena další analýza.

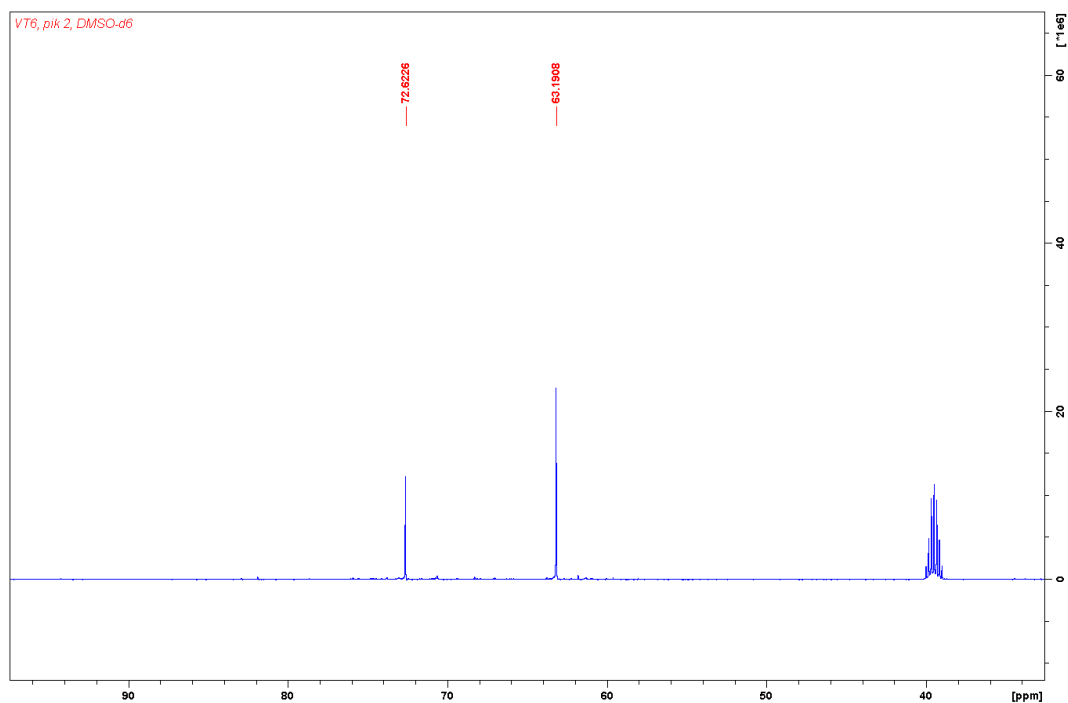


Obrázek 38:  $^1\text{H-NMR}$  spektrum frakce 1 (vlastní měření)



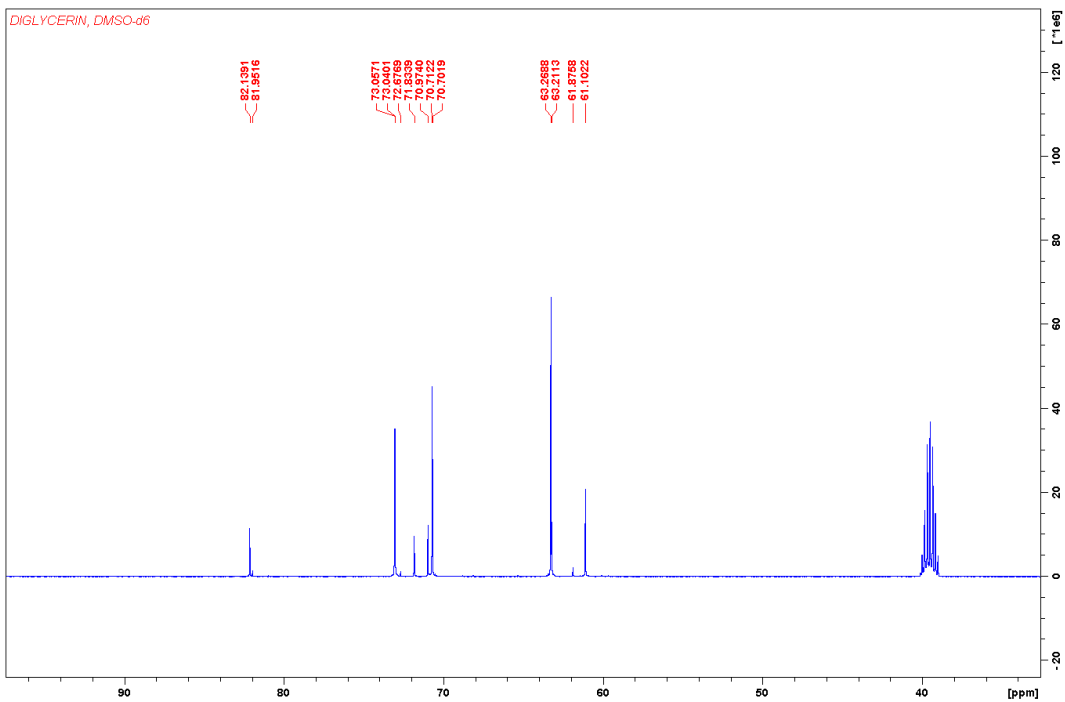
Obrázek 39:  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrum frakce 1 (vlastní měření)

Analýzou frakce 2 pomocí  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopické analýzy bylo zjištěno, že v této frakci je přítomen hlavně glycerol, což bylo zjištěno porovnáním  $^{13}\text{C}$ -NMR spektra glycerolu (obrázek 44 nahoře).

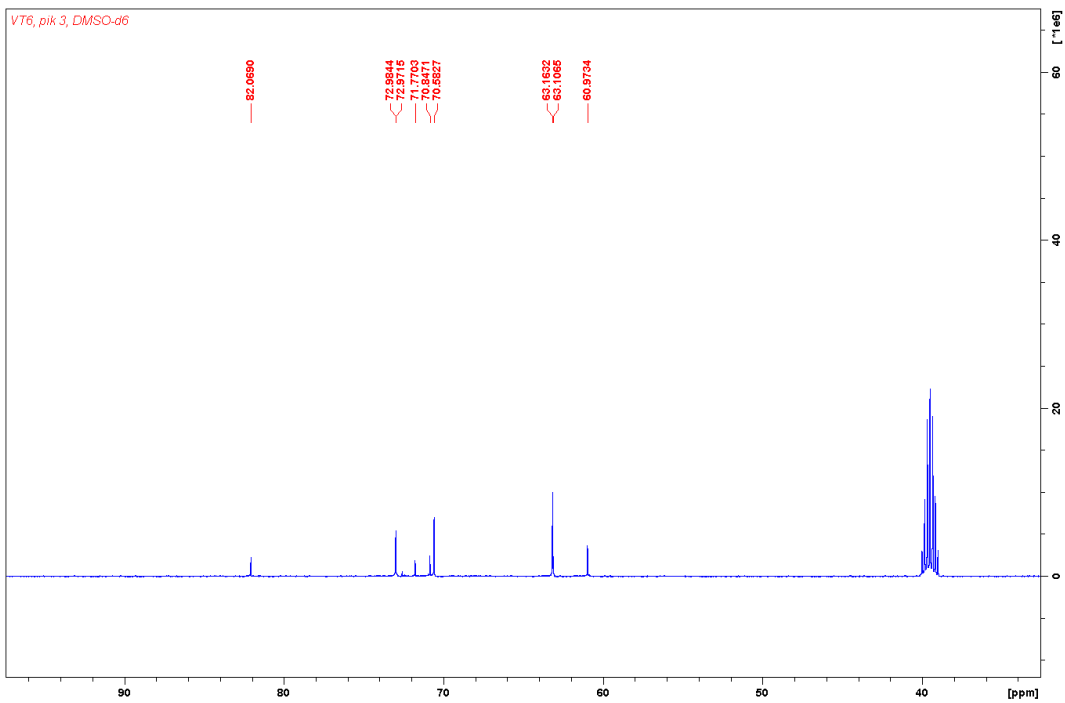


Obrázek 40:  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 2 (vlastní měření)

Analýzou frakce 3 pomocí  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrometrie a srovnání získaného spektra se standardem bylo zjištěno, že v tomto píku se od směsi oddělil diglycerol. Toto tvrzení se potvrdilo i v analýze plynovou chromatografií, která byla provedena v SYNPO a. s.



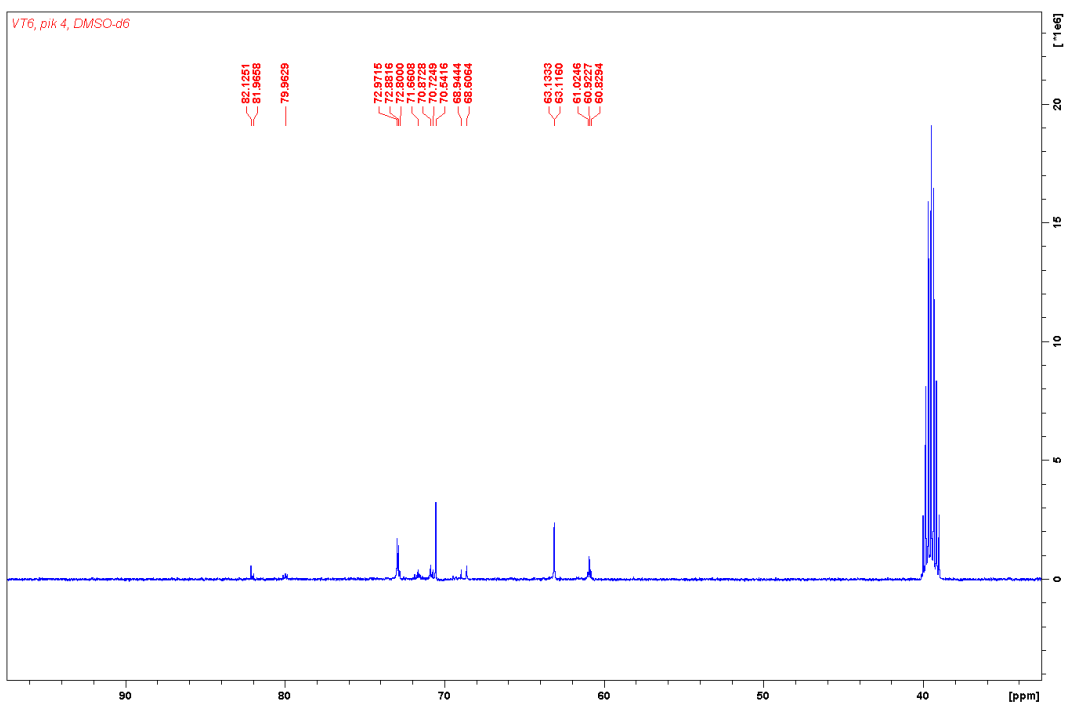
Obrázek 41:  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum komerčně dostupného 80% diglycerolu od firmy ABCr Gute Chemie (vlastní měření)



Obrázek 42:  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 3 (vlastní měření)

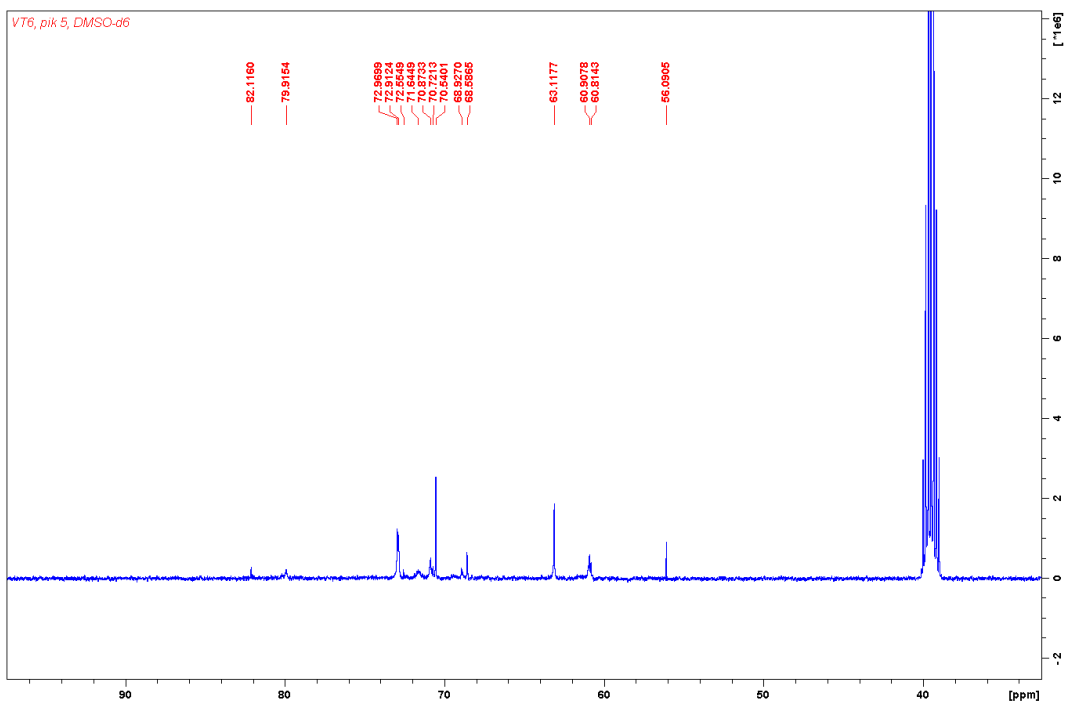


Další provedenou analýzou frakce 4 bylo určeno pomocí  $^{13}\text{C}$ -NMR a následnou plynovou chromatografií ve firmě SYNPO a.s., že v této fázi jsou hlavně přítomny triglyceroly.



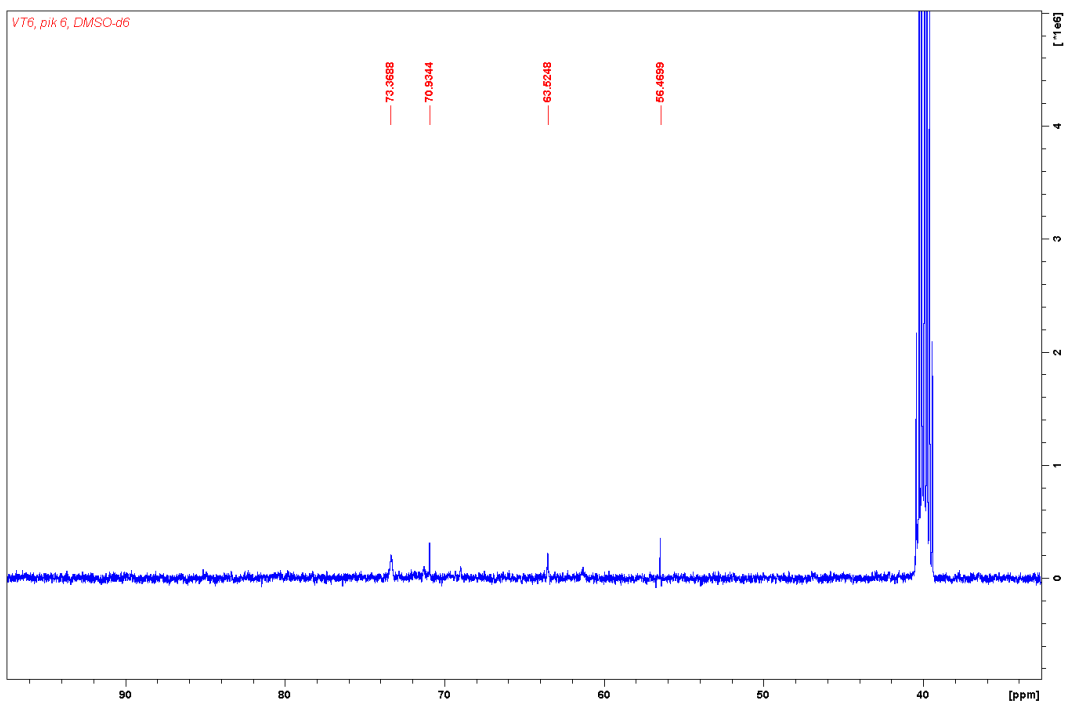
Obrázek 43:  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 4 (vlastní měření)

V páté frakci bylo po provedené analýze vyhodnoceno, že se zde nachází směs vyšších oligoglycerolů, které nebyly blíže specifikovány.



Obrázek 44:  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 5 (vlastní měření)

U frakce 6, která vznikla po výplachu kolony, byla provedena analýza pouze pomocí  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopie. Z ní je patrné, že množství oligoglycerolů bylo již zanedbatelné.



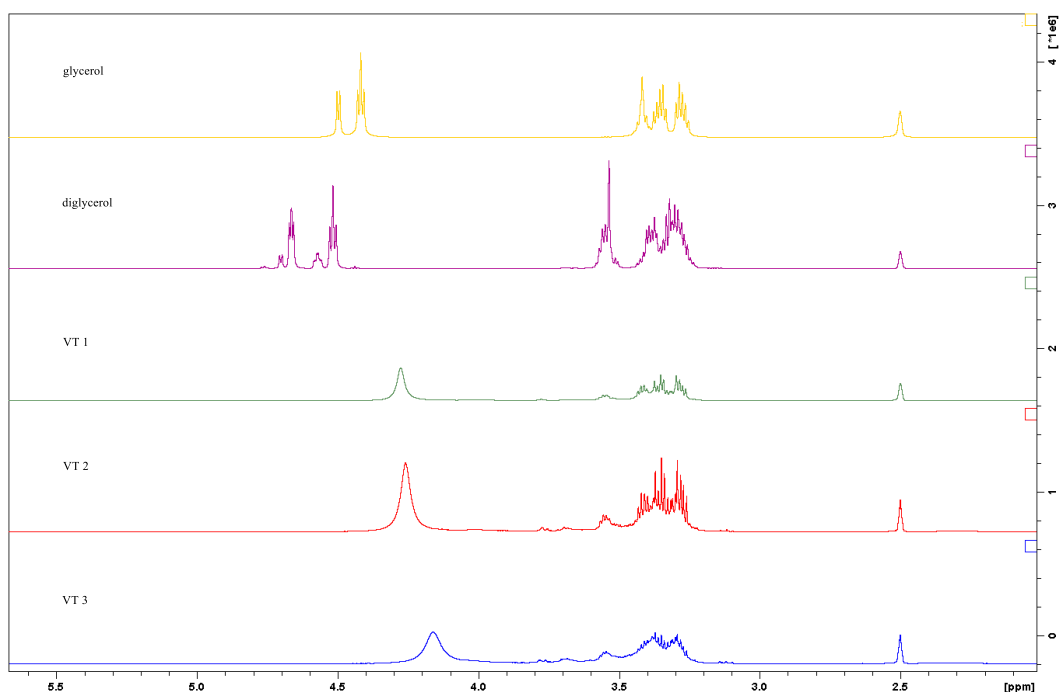
Obrázek 45:  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum frakce 6 (vlastní měření)

## 5. Výsledky a diskuze

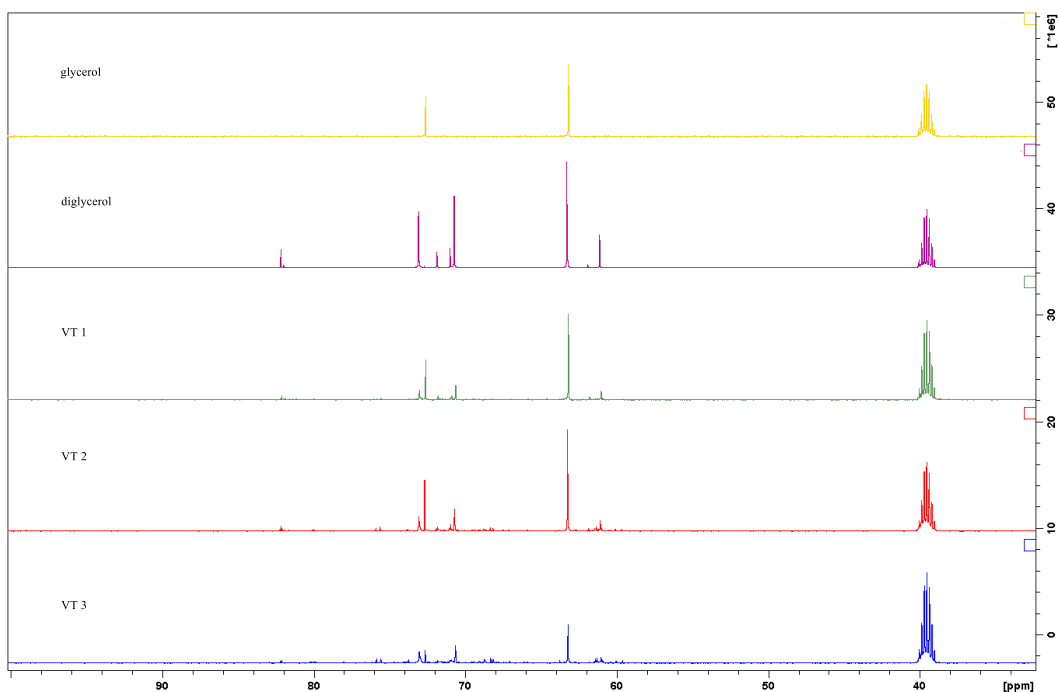
Jak bylo uvedeno výše, nejprve bylo provedeno několik pokusů kyselou katalyzovanou oligomerace glycerolu pomocí kyseliny trifluormethansulfonové. Pro reakci stačí 1 mol.% katalyzátoru, kdy reakce probíhá dostatečně rychle. Reakce probíhala při 180 °C za míchání pomocí magnetického míchadla. Jako dobrý ukazatel selektivity a reprodukovatelnosti se ukázalo vážení vydestilované vody z reakční směsi, a ne měření času probíhající reakce.

Byla provedena série pokusů, kdy se z reakční směsi vydestilovalo 15 % (označeno jako VT 1), 20 % (označeno jako VT 2) a 25 % (označeno jako VT 3). Ve složeném  $^1\text{H}$ -NMR spektru (obrázek 44) je patrné jaký vliv mělo množství vydestilované vody na reakční směs. Se vzrůstajícím procentem vydestilované vody se snižuje přítomnost nezreagovaného glycerolu (spektrum standardu uvedeno nahoře) a zároveň vzrůstá množství oligoglycerolů. Při větším množství vydestilované vody vznikají cyklické struktury i vyšší oligoglyceroly. Nejvhodnější a použitelnou variantou byl vyhodnocen pokus množstvím vydestilované vody 20 %, protože reakční směs obsahovala ideální poměr nezreagovaného glycerolu,

diglycerolu, triglycerolu a vyšších oligoglycerolů, kterých vzniká velmi málo. Problémem bylo, že při reakci se spolu s vodou vznikal a destiloval i akrolein (obrázek 29). Po provedených analýzách ve firmě SYNPO a.s. bylo zjištěno, že se akrolein nevyskytuje ve zreagované směsi oligoglycerolů, ani v jejich přečištěné formě. Akrolein z odpadního destilátu byl odstraněn pomocí chemické reakce s hydroxidem sodným.



Obrázek 46: Porovnání <sup>1</sup>H-NMR spekter glycerolu (čistota 99,8%) (žlutá), diglycerolu (80% komerčně dostupný od firmy ABCr Gute Chemie) (fialová), šarže VT 1 (zelená), šarže VT 2 (červená) a šarže VT 3 (modrá) – DMSO-d<sub>6</sub> (vlastní měření)



Obrázek 47: Srovnání  $^{13}\text{C}$ -NMR spekter glycerolu (čistota 99,8 %) (žlutá), diglycerolu (80% komerčně dostupný od firmy ABCr Gute Chemie) (fialová), šarže VT 1 (zelená), šarže VT 2 (červená) a šarže VT 3 (modrá) – DMSO- $d_6$  (vlastní měření)

Dalším velkým problémem pro využití vzniklé směsi oligoglycerolů pro potravinářský a kosmetický průmysl byla barva. Při reakci vznikl vedlejší produkt, který byl intenzivní tmavé barvy. Proto byly provedeny experimenty, jejichž cílem bylo tento produkt odstranit. Byla vyzkoušena extrakce do organických rozpouštědel, extrémní pH, filtrace přes silikagel, přídavek peroxidu s karborafinem i přídavek činidel na vychytání radikálů přímo do probíhající reakce, ale ani jedna technika nebyla úspěšná. Znametná změna barvy směsi oligoglycerolů byla, když došlo ke snížení teploty polymerizace na  $165 \pm 2$  °C a reakce probíhala za sníženého tlaku 36 mbar. Směs se čistila tak, že byla naředěna absolutním ethanolem a v poměru 1:1 byl přidán peroxid vodíku. Do tohoto roztoku se přidal karborafin a směs byla ponechána vařit při teplotě 100 °C po dobu 5 minut. Následně byla provedena filtrace přes křemelinu. Filtrát se odpařil ve vakuové odparce. Výsledná barva směsi byla oranžová (obrázek 31 uprostřed).

Toto odbarvení ovšem pro další využití směsi v průmyslu nestačí. Proto byla reakční teplota oligomerace snížena na  $150 \pm 1$  °C a tlak 40 mbar. Vzniklá směs

oligoglycerolů byla opět tmavě zbarvena. Bylo provedeno čištění, kdy do 143,3 g směsi bylo přidáno 8 lžic karborafinu a naředěno 585 ml destilované vody. Po povaření při 110 °C, zfiltrování přes vrstvu karborafinu a odpaření destilované vody na vakuové odparce byl získán bezbarvý produkt. Porovnáním <sup>1</sup>H-NMR spekter nepřečištěného vzorku a <sup>1</sup>H-NMR spekter přečištěného vzorku bylo zjištěno, že jsou téměř identická. Byla stanovena ztráta směsi oligoglycerolů při čištění, která byla 15,42 %. Tento způsob oligomerace a následný postup při odbarvování se ukázal jako nejlepší.

Poslední experimentální část byla věnována rozdělení oligoglycerolů. Byly provedeny frakční a vakuové destilace. Experimenty se nezdařily, protože přítomný zbytek kyseliny trifluormethansulfonové polymerizoval směs v destilační baňce. Inaktivace katalyzátoru byla provedena pomocí hydroxidu lithného nebo filtrací přes oxid hlinitý. Začátek destilace byl na teplotě 236±1 °C, ale reakční směs začala tuhnout při zvýšení teploty na 246 °C. Navíc se vydestilovalo velmi málo destilátu a směs obsahovala glycerol, diglycerol i triglycerol. Byly odděleny pouze vyšší oligoglyceroly.

Pomocí tenkovrstvé chromatografie byla nalezena optimální směs mobilní fáze pro dělení na flash chromatografu v poměru: 1 díl destilované vody : 2 dílům izopropanolu : 4 dílům ethylacetátu. Pro dělení byla použita kolona naplněná silikagelem. Směs se nejlépe dělila při použití gradientu od 0 do 60 % směsi isopropanol a destilovaná voda za dobu 30 minut. Na chromatogramu byla patrná přítomnost šesti píků.

Byla provedena analýza jednotlivých frakcí pomocí <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektroskopie a plynové chromatografie po silylaci BSTFA. První frakce obsahovala vedlejší produkty oligomerizace. Ve druhé frakci se nacházel glycerol. Třetí frakce obsahovala diglycerol a čtvrtá frakce patřila triglycerolům. V páté frakci se nacházela směs vyšších oligoglycerolů a v šesté frakci (výplach kolony) bylo přítomno velmi málo oligoglycerolů. Celková ztráta při dělení činí 9,26 %.

## 6. Závěr

Přínosem této bakalářské práce je snížení množství katalyzátoru kyseliny trifluormethansulfonové. V článku *Homogeneously-acid catalyzed oligomerization of glycerol* bylo použito 1,4 mol.% triflátu nebo triflimidátu kovu, které mají vysokou molární hmotnost, a tudíž pro reakci by bylo potřeba velké množství katalyzátoru. TfOH je podstatně levnější, má nižší molární hmotnost, a proto bylo použito méně katalyzátoru.

Dále bylo patrné zlepšení při čištění vzniklé směsi oligoglycerolů. Bylo dosaženo bezbarvé kapaliny. Kdežto dle publikovaných dat je směs značně zakalená.<sup>14</sup>

Do budoucna je možnost se zabývat zdokonalením dělení směsi pomocí flash chromatografie.

## Použitá literatura

Text:

- <sup>1</sup> CORONADO, Christian J.R. a João A. CARVALHO JR. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, **27**(November), 475-493. ISSN 1364-0321. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113003948>.
- <sup>2</sup> HŮLA, Josef a Hana STRÍTECKÁ. E422 – Glycerol. *Fér potravina* [online]. Praha 2 – Vinohrady, © 2021 [cit. 2021-02-07]. Dostupné z: <https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E422>.
- <sup>3</sup> HŮLA, Josef a Hana STRÍTECKÁ. E475 – Estery polyglycerolu s mastnými kyselinami. *Fér potravina* [online]. Praha 2 – Vinohrady, © 2021 [cit. 2021-02-07]. Dostupné z: <https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E475>.
- <sup>4</sup> Daintith, John Martin, Elizabeth. *Dictionary of Science (6th Edition) - glycerol (glycerine; propane-1,2,3,-triol)*. Oxford University Press. (2010). (pp. 362). ISBN 978-0-19-956146-9. [cit. 7.2.2021]. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007X6SRA/dictionary-science-6th/glycerol-glycerine-propane>.
- <sup>5</sup> Z. Mužíková, O. Kapasný, J. Káňa, M. Pospíšil, J. Kolena: Characterization of Glycerol Acetals and Ethers - Fuel Biocomponents *Chemické listy* [online], rok 2012, ročník 106, číslo 9, [cit.7.2.2021]. str. 836. ISSN 1213-7103 (on-line) Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/856>.



- 
- <sup>6</sup> Crocker, Mark. Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals - 17.4 Selective Glycerol Transesterification and Esterification. Royal Society of Chemistry. (2010). (pp. 446). ISBN 978-1-84973-035-8. [cit.7.2.2021]. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00AB3R84/thermochemical-conversion/selective-glycerol-transesterification>.
- <sup>7</sup> HŮLA, Josef a Hana STRÍTECKÁ. E476 – Polyglycerolpolyricinoleát. *Fér potravina* [online]. Praha 2 – Vinohrady, © 2021 [cit. 2021-02-07]. Dostupné z: <https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E476>.
- <sup>8</sup> DE MEULENAER, B., B. VANHOUTTE a A. HUYGHEBAERT. Development of Chromatographic Method for the Determination of Degree of Polymerisation of Polyglycerols and Polyglycerol Fatty Acid Esters. *Chromatographia*. Germany, 2000, **51**(1/2), 44–52. ISSN 0009-5893. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1007/BF02490694>.
- <sup>9</sup> MCMURRY, John, Jan DUDKA, Radek CIBULKA, Dalimil DVOŘÁK, Jaroslav KVÍČALA, Karel LHOTÁK a Jiří SVOBODA. *Organická chemie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně - Nakladatelství VUTIUM, 2015, 387-421. ISBN 978-80-214-4769-1.
- <sup>10</sup> HÁJEK, JAROSLAV, VLADIMÍR MACHOVIČ, OLGA KŘÍŽOVÁ, VLADIMÍRA SEDLÁČKOVÁ a MIROSLAVA NOVOTNÁ. Využití Infračervené spektrofotometrie pro sledování změn při oxidaci řepkového oleje. *Chemické listy*. Praha 1, 1998, **92**(5), 434–440. ISSN 1213-7103. Dostupné také z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2706>.
- <sup>11</sup> SMOLKOVÁ, Eva a Ladislav FELTL. *Analýza látek v plynném stavu*. Praha: SNTL, 1991, 229-455. ISBN 80-03-00604-X.

- 
- <sup>12</sup> NOVÁKOVÁ, Lucie, Michal DOUŠA, Pavel BLATNÝ, Pavel JANDERA, Josef PLANETA, Vítězslav MAIER a Joanna ZNALEZIONA. *Moderní HPLC separace v teorii a praxi*. 1.. Praha 5: Europrint, 2013, 11-100. ISBN 978-80-260-4243-3.
- <sup>13</sup> Český lékopis: Pharmacopoea Bohemica MMII. 2002. Praha 7 - Holešovice: Grada Publishing, 2002, 248-250. ISSN 80-247-0464-1.
- <sup>14</sup> SAYOUD, N., K. DE OLIVEIRA VIGIER, Tatiana CUCU, et al. Homogeneously-acid catalyzed oligomerization of glycerol. *Green Chem.* Royal Society of Chemistry, 2015, **17**(8), 4307-4314. ISSN 1463-9270. Dostupné z: doi:10.1039/C5GC01020A.
- <sup>15</sup> SIVAI AH, M.V., S. ROBLES-MANUEL, S. VALANGE a J. BARRAULT. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*. Elsevier B.V. All, 2012, **198**(1), 305–313. ISSN 0920-5861. Dostupné z: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.073>.
- <sup>16</sup> BUNDŽUCH, Jan. Polyglycerin a možnosti jeho využití. Barvy a laky Teluria, s.r.o.
- <sup>17</sup> EBADIPOUR, Negisa, Sébastien PAUL, Benjamin KATRYNIOK a Franck DUMEIGNIL. Alkaline-Based Catalysts for Glycerol Polymerization Reaction: A Review. *Catalysts*. Switzerland: MDPI, 2020, **10**(9), 1021. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal10091021.
- <sup>18</sup> KOZA, Václav, FILIP, Vladimír. Destilace. KADLEC, Pavel, Karel MELZUCH a Michal VOLDŘICH. *Procesy a zařízení potravinářských a biotechnologických výrob.* Ostrava-Přívoz: KEY Publishing, 2012, Kapitola 33, s. 362-365. ISBN 978-80-7418-086-6.

- 
- <sup>19</sup> FELBER, Wolfram a Ludvík DIVIŠ. *Laboratorní technika pro provozní chemiky a laboranty*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1971, 187-206 s. ISBN 04-620-71.
- <sup>20</sup> HOUSECROFT, Catherine E., Alan G. SHARPE a Jarmila ŠPIRKOVÁ, SEDMIDUBSKÝ, David, ed. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2014, 84-85. ISBN 978-80-7080-872-6.
- <sup>21</sup> HOUSECROFT, Catherine E., Alan G. SHARPE a Jarmila ŠPIRKOVÁ, SEDMIDUBSKÝ, David, ed. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2014, 102-105. ISBN 978-80-7080-872-6.
- <sup>22</sup> Fuchs, Philip L. Charette, André B. Rovis, Tomislav Bode, Jeffrey W.. *Essential Reagents for Organic Synthesis - Trifluoromethanesulfonic Acid*. (pp. 498). John Wiley & Sons. (2016). ISBN: 978-1-119-27830-6. [cit.7.2.2021] Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011BUZQ6/essential-reagents-organic/trifluoromethanesulfonic>.
- <sup>23</sup> ČERMÁKOVÁ, Ludmila, Ladislav FELTL, Irena NĚMCOVÁ, Ivan NĚMEC, Věra PACÁKOVÁ a Karel ŠTULÍK. *Chromatografie v plošném uspořádání (chromatografie na papíru a na tenkých vrstvách)*. *Analytická chemie 2: Instrumentální analýza*. Praha: SNTL, 1980, 65-72. ISBN 04-603-80.

---

Obrázky:

- <sup>a</sup> DE MEULENAER, B., B. VANHOUTTE a A. HUYGHEBAERT. Development of Chromatographic Method for the Determination of Degree of Polymerisation of Polyglycerols and Polyglycerol Fatty Acid Esters. *Chromatographia*. Germany, 2000, **51**(1/2), 44-52. ISSN 0009-5893. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1007/BF02490694>.
- <sup>b</sup> CORONADO, Christian J.R. a João A. CARVALHO JR. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, **27**(November), 475-493. ISSN 1364-0321. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113003948>.
- <sup>c</sup> EBADIPOUR, Negisa, Sébastien PAUL, Benjamin KATRYNIOK a Franck DUMEIGNIL. Alkaline-Based Catalysts for Glycerol Polymerization Reaction: A Review. *Catalysts*. Switzerland: MDPI, 2020, **10**(9), 1021, s. 4. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal10091021.
- <sup>d</sup> FELBER, Wolfram a Ludvík DIVIŠ. *Laboratorní technika pro provozní chemiky a laboranty*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1971, 200 s. ISBN 04-620-71. 200.
- <sup>e</sup> Vlastní nákres dle: Urben, P. G. Pitt, M. J.. Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards (8th Edition) - Potassium dithioformate. (pp. 99). Elsevier. (2017). ISBN 9780081010594 (online). [cit. 7.2.2021] Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011E6DGI/brethericks-handbook/potassium-dithioformate>.
- <sup>f</sup> BIELIK. *Hmotnostní spektra vzorků oligoglycerolů*. Pardubice: Synpo a.s., 2020.

---

<sup>g</sup> DUŠEK. *Identifikace složek ve vzorcích z přípravy oligoglycerolů*. Pardubice: Synpo a.s., 2020.

<sup>h</sup> Acrolein (107-02-8) <sup>1</sup>H-NMR. In: *Chemical Book* [online]. ChemicalBook, 2017 [cit. 2021-04-14]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_107-02-8\\_1HNMR.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_107-02-8_1HNMR.htm).

<sup>ch</sup> Acrolein (107-02-8) <sup>13</sup>C-NMR. In: *Chemical Book* [online]. ChemicalBook, 2017 [cit. 2021-04-26]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_107-02-8\\_13CNMR.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_107-02-8_13CNMR.htm).

Tabulky:

<sup>i</sup> DUŠEK. *Identifikace složek ve vzorcích z přípravy oligoglycerolů*. Pardubice: Synpo a.s., 2020.