

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Příprava, hodnocení a použití polyglycerolů v potravinářském průmyslu
Martin Šimek

Bakalářská práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Šimek**
Osobní číslo: **C16073**
Studijní program: **B2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Hodnocení a analýza potravin**
Název tématu: **Příprava, hodnocení a použití polyglycerolů v potravinářském průmyslu**
Zadávající katedra: **Katedra analytické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracovat literární rešerši na zadané téma.
2. Připravit vybrané polyglyceroly a zhodnotit jejich strukturu.
3. Prostudovat možnosti katalyzované přípravy polyglycerolů.
4. Analyzovat přítomnost zbytkových katalyzátorů v připravených polyglycerolech.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

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 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2019



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Karel Ventura, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, 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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 01. 07. 2012

Martin Šimek

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D. za odborné vedení v průběhu celé bakalářské práce, za jeho čas a trpělivost. Zároveň bych rád poděkoval Ing. Janu Vránovi, Ph.D. za jeho odborné konzultace, užitečné rady a celkově za jeho pomoc při zpracování této práce.

ANOTACE

V rámci této bakalářské práce byla vypracována rešerše zabývající se vlastnostmi, využitím a přípravou oligoglycerolů a přípravou bis(trifluoromethansulfon)imidů cínu jako katalyzátorů pro oligomerizaci glycerolu.

Reakcí bis(trifluoromethansulfon)iminu s dimethyl-, dibutyl- a difenylcín oxidem bylo připraveno několik nových bis(trifluoromethansulfon)imidových katalyzátorů. U těchto katalyzátorů byly následně studovány jejich katalytické schopnosti při oligomerizaci glycerolu, kdy byly tyto katalyzátory připravovány *in situ* během samotných reakcí. U připravovaných oligoglycerolů byla pozorována míra konverze glycerolu a přítomnost vedlejších produktů. Následně byla testována účinnost odstranění nečistot pomocí filtrace přes karborafin a silikagel. Všechny připravené katalyzátory a oligoglyceroly byly charakterizovány pomocí ^1H , ^{13}C , ^{19}F , a ^{119}Sn NMR spektroskopie v roztoku deuterovaného rozpouštědla.

KLÍČOVÁ SLOVA

Oligoglycerol, estery oligoglycerolu, emulgátory, oligomerizace, katalyzátor, triflimid

TITLE

Preparation, evaluation and utilization of polyglycerols in the food industry

ANNOTATION

A wide literature search dealing with the preparation, utilization and properties of oligoglycerols and preparation of diorganotin bis(trifluoromethanesulfon)imides as catalysts for oligomerization of glycerol was performed within the scope of this bachelor thesis.

Several new bis(trifluoromethansulfon)imides were prepared by the reaction of bis(trifluoromethansulfon)imine and $(\text{Me}_2\text{SnO})_n$, $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ or $(\text{Ph}_2\text{SnO})_n$. Glycerol oligomerization catalytic capability of these catalysts was then studied during the experiments, where they were prepared *in situ* during the reactions themselves. In prepared oligoglycerols a conversion rate of glycerol and the presence of by-products was observed and subsequently, the impurity removal efficiency of filtration through carborafine and silica gel was tested. All prepared catalysts and oligoglycerols were characterized by the help of ^1H , ^{13}C , ^{19}F and ^{119}Sn NMR spectroscopy in solution of deuterated solvents.

KEYWORDS

Oligoglycerol, oligoglycerol esters, emulsifiers, oligomerization, catalyst, triflimide

OBSAH

Seznam Schémat	9
Seznam obrázků	10
Seznam tabulek	11
Seznam zkratk	12
Úvod	13
1 Teoretická část	14
1.1 Vlastnosti a využití polyglycerolů	14
1.2 Využití oligoglycerolů v potravinářství	15
1.2.1 Příprava esterů oligoglycerolů	15
1.2.2 Potravinářské aplikace esterů oligoglycerolů	16
1.2.2.1 Margaríny	16
1.2.2.2 Krémy a polevy	17
1.2.2.3 Tuky a oleje	18
1.2.2.4 Další možné aplikace	18
1.3 Příprava polyglycerolů	18
1.3.1 Homogenní bazicky katalyzovaná oligomerizace glycerolu	19
1.3.2 Heterogenní bazicky katalyzovaná oligomerizace glycerolu	20
1.3.3 Homogenní kyselá katalyzovaná oligomerizace glycerolu	22
1.3.4 Heterogenní kyselá katalyzovaná oligomerizace glycerolu	23
1.3.5 Kyselá katalýza za použití trifluoromethansulfonátů a trifluoromethansulfonimidů	24
1.4 Příprava trifluoromethansulfonátů (triflátů) cínu	28
2 Experimentální část	29
2.1 Použité chemikálie	29
2.1.1 Použitá rozpouštědla	29
2.1.2 Použité výchozí sloučeniny	30
2.2 Použité experimentální techniky	30
2.2.1 NMR spektroskopie	30
2.3 Příprava a charakterizace sloučenin	31

2.3.1	Příprava $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$	31
2.3.2	Příprava $\text{Me}_2\text{Sn}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ (1).....	31
2.3.3	Příprava $\text{Bu}_2\text{Sn}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ (2)	31
2.3.4	Příprava $\text{Ph}_2\text{Sn}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ (3).....	32
2.3.5	Oligomerizace glycerolu	32
3	Výsledky a diskuse	32
	Závěr	39
	Použitá literatura	40

SEZNAM SCHÉMAT

Schéma 1 Přehled regioizomerů a cyklických derivátů diglycerolu (obr. převzat z literatury [3]).	19
Schéma 2 Reakční schéma bazicky katalyzované oligomerizace glycerolu (obr. převzat z literatury [26]).	19
Schéma 3 Mechanismus kyselě katalyzované oligomerizace glycerolu (obr. převzat z literatury [23]).	23
Schéma 4 Příprava sloučenin (1-3). R = Me (1), n-Bu (2), Ph (3).	33
Schéma 5 Redukce acetonitrilu na acetamid.	33

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Vliv emulgátoru na objem těsta. Palsgaard 1105 a 1308 – estery oligoglycerolů, Palsgaard 0093 – monoacylglycerol, Palsgaard 0410 – ester kyseliny mléčné (obr. převzat z literatury [4]).	17
Obrázek 2 Oligomerizace glycerolu za použití alkalických zeolitů. NaX (Si/Al molární poměr 1.1, plocha povrchu 868 m ² /g, objem mikropórů 0.35 cm ³ /g), NaY (Si/Al molární poměr 2.3, plocha povrchu 918 m ² /g, velikost mikropórů 0.35 cm ³ /g), NaBeta (Si/Al molární poměr 11, plocha povrchu 655 m ² /g, velikost mikropórů 0.30 cm ³ /g), T = 260 °C, 2 hm% katalyzátoru, průtok argonu 15 cm ³ /min, kontinuální odstraňování vody (obr. převzat z literatury [6]).	21
Obrázek 3 Oligomerizace glycerolu za použití zeolitů NaX, NaY a NaBeta a NaHCO ₃ - selektivita vs. konverze. Reakční podmínky viz. Obrázek 2 (obr. převzat z literatury [24]).	22
Obrázek 4 Reakce glycerolu s kyselým zeolitem Beta (Si/Al = 12,5) při teplotě 245 °C, za atmosférického tlaku a při použití 2 hm% katalyzátoru (obr. převzat z literatury [6]).	24
Obrázek 5 Oligomerizace glycerolu pomocí Al(NTf ₂) ₃ při 150 °C. Zastoupení oligoglycerolů vs. konverze glycerolu (obr. převzat z literatury [3]).	26
Obrázek 6 Složení frakce diglycerolu v závislosti na stupni konverze glycerolu (obr. převzat z literatury [3]).	27
Obrázek 7 Relativní rozložení izomerů triglycerolu – vyjma cyklických derivátů (obr. převzat z literatury [3]).	27
Obrázek 8 Schéma aparatury použité při oligomerizaci glycerolu. 1 – baňka opatřená bočním vývodem; 2 – topný blok; 3 – kádinka.	29
Obrázek 9 ¹ H NMR spektrum sloučeniny 2 .	34
Obrázek 10 ¹³ C{ ¹ H}-APT NMR spektrum sloučeniny 2 .	35
Obrázek 11 ¹⁹ F NMR spektrum sloučeniny 2 .	36
Obrázek 12 ¹¹⁹ Sn NMR spektrum sloučeniny 2 .	36
Obrázek 13 ¹³ C{ ¹ H} NMR spektrum zachycující časový průběh katalýzy za následujících podmínek: 150 °C, 6 h a 1 mol% katalyzátoru.	38

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti glycerolu a oligoglycerolů [6].	14
Tabulka 2 Výsledky homogenní bazické katalýzy [23].	20
Tabulka 3 Oligomerizace glycerolu v přítomnosti Lewisovských kyselin. Podmínky reakce: 150 °C, 6 h, 1,4 mol% katalyzátoru. *Zaznamenáváno při konverzi glycerolu pod 15 % [3].	25
Tabulka 4 Závislost průběhu oligomerizace glycerolu na reakčních podmínkách [3].	28

SEZNAM ZKRATEK

NMR	nukleární magnetická rezonance
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostním detektorem
LC-MS	kapalinová chromatografie s hmotnostním detektorem
MALDI-TOF	hmotnostní spektrometrie: ionizace laserem za přítomnosti matrice s detektorem doby letu
OTf	trifluoromethansulnonát
NTf ₂	bis(trifluoromethansulfon)imid
Me	methyl-
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -butyl-
Ph	fenyl-
G2	diglycerol
G3	triglycerol
G4	tetraglycerol
SN ₁ /SN ₂	substituce nukleofilní

ÚVOD

V posledních letech byla věnována značná pozornost chemickému využití glycerolu. Tento průmyslový a vědecký výzkum je posílen zejména rostoucí celosvětovou produkcí bionafty. Produkce biopaliv vyráběných transesterifikací rostlinných olejů totiž generuje velké množství glycerolu, čímž se z něho stává velmi lukrativní surovina. Z pohledu průmyslu a udržitelné chemie nabízí glycerol značné výhody jako je obnovitelnost, biodegradovatelnost, nezávadnost a nízká cena [1-3].

Mezi podnětné možnosti využití glycerolu patří zejména jeho kondenzace na oligoglyceroly a jejich následná přeměna na užitečné produkty, jako jsou např. emulgátory pro potravinářský průmysl. Oligoglyceroly a jejich deriváty našly uplatnění v širokém spektru oborů, jakými jsou například potravinářský, farmaceutický a kosmetický průmysl [1; 2].

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Vlastnosti a využití polyglycerolů

Polyglyceroly resp. oligoglyceroly jsou sloučeniny tvořené molekulami glycerolu vzájemně propojenými etherovou vazbou. V závislosti na stupni kondenzace se jedná o více či méně viskózní, bezbarvé až nažloutlé kapaliny [4]. Vlastnostmi se velmi podobají glycerolu, ale nabízejí větší flexibilitu a účinnost. Jsou rozpustné ve vodě, etanolu a dalších polárních rozpouštědlech. Oproti glycerolu mají vyšší molární hmotnost a bod varu. Polyglyceroly s vysokým stupněm kondenzace pak vykazují charakter tuhých látek [5]. V následující tabulce (viz. **Tabulka 1**) jsou shrnuty některé základní chemické a fyzikální vlastnosti nižších oligoglycerolů ve srovnání s glycerolem.

Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti glycerolu a oligoglycerolů [6].

Sloučenina	Sumární vzorec / M [g/mol]	Refrakce n_D^{20} []	Hustota [g/cm ³]	Bod varu [°C]/[Pa]	Hydroxidové číslo ^{a)} [mg KOH/g]
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃ 92	1,4720	1,2560	290	1830
Diglycerol	C ₆ H ₁₄ O ₅ 166	1,4897	1,2790	205/133	1352
Triglycerol	C ₉ H ₂₀ O ₇ 240	1,4901 (40 °C)	1,2646 (40 °C)	>250/13,3	1169
Tetraglycerol	C ₁₂ H ₂₆ O ₉ 314	1,4940 (40 °C)	1,2687 (40 °C)	69-73 (bod tání)	1071
Polyglycerol-3 ^{b)}		1,4910	1,2840	-	-

^{a)} Hydroxidové číslo je definováno jako mg KOH ekvivalentní množství hydroxylů v 1 g vzorku. ^{b)}

Produkt firmy Solvay Chemicals.

Oligoglyceroly a jejich deriváty nabízejí široké spektrum využití. Asi nejrozšířenější je použití esterů oligoglycerolů s mastnými kyselinami jako emulgátorů v potravinářském, kosmetickém a farmaceutickém průmyslu [7]. Ve farmaceutickém průmyslu nacházejí oligoglyceroly a jejich deriváty i další uplatnění, a to především díky svým hydrofilním vlastnostem, kvůli kterým jsou využívány jako transportní molekuly a nosiče aktivních látek [8; 9]. Další možností využití těchto sloučenin je například jejich využití při výrobě polyuretanů, kde slouží jako ekologičtější náhrada petrochemických polyolů [10; 11].

1.2 Využití oligoglycerolů v potravinářství

Jak již bylo zmíněno, oligoglyceroly jako takové se v potravinářství nepoužívají. Využívají se zde však jejich estery s mastnými kyselinami, které oproti oligoglycerolům nabízejí širokou variabilitu uplatnění jako emulgátory. Estery oligoglycerolu jsou totiž schopny minimalizovat energii vícefázových systémů, ovlivňovat reologické vlastnosti systémů tvorbou filmů z tekutých krystalů a zároveň podporují krystalizaci, čehož se využívá při krystalizaci potravinářských tuků [4]. Jelikož jsou hydrolytické produkty oligoglycerol esterů, glycerol a mastné kyseliny, pro lidské tělo přirozené, jsou tyto estery vhodné pro využití v potravinářství i z lékařského hlediska [12]. Potravinářským aplikacím nahrávají i organoleptické vlastnosti těchto esterů, pouze mírně nasládlá chuť a neutrální vůně [4].

1.2.1 Příprava esterů oligoglycerolů

Estery oligoglycerolů mohou být připraveny přímou esterifikací mezi oligoglycerolem a mastnými kyselinami za zvýšené teploty a neustálého odebírání vznikající vody. Esterifikace bývá prováděna v běžných reaktorech uzpůsobených pro práci při teplotách nad 200 °C a za sníženého tlaku, který umožňuje snazší odpažování vody. Běžně je tato reakce prováděna za alkalických podmínek, jelikož kyselá katalýza napomáhá tvorbě barevných složek, čímž dochází ke snižování kvality produktu. Reakce pak bývá ukončena neutralizací katalyzátoru přidávkem kyseliny a snížením teploty reakční směsi pod 100 °C. Vzniklý produkt z pravidla obsahuje určitý podíl nezreagovaného oligoglycerolu, který je možno částečně odstranit klasickým usazováním. Zbylý podíl oligoglycerolu, jehož množství závisí na hydrofilní povaze esteru, je pak možné odstranit extrakcí vodou s přidávkem solí. Odstranění volného oligoglycerolu extrakcí vede nejen ke zlepšení emulgačních vlastností produktu, ale zároveň i k jeho dezodoraci, čímž je dosaženo jeho jemnější vůně a chuti [4].

Alternativou k přímé esterifikaci je transesterifikace mezi oligoglycerolem a triacylglyceroly. Jedná se o reakci prováděnou za vysoké teploty, při níž nedochází ke vzniku vody, a jejíž výtěžnost je oproti přímé esterifikaci vyšší. Stupeň polymerizace takto vzniklého esteru je však nižší vlivem současného vzniku mono- a diglycerolu jako vedlejších produktů [4].

Další alternativou je pak transesterifikace za použití esterů mastných kyselin a alkoholů, jako jsou například methylestery. Tento typ reakce je výhodný zejména díky mírným reakčním podmínkám. Methanol vznikající během reakce, je ihned odpařen a odveden z reaktoru, čímž

je usnadněno čištění výsledného produktu. Produkt vzniklý touto metodou obsahuje zhruba 70 % monoesterů [13; 14].

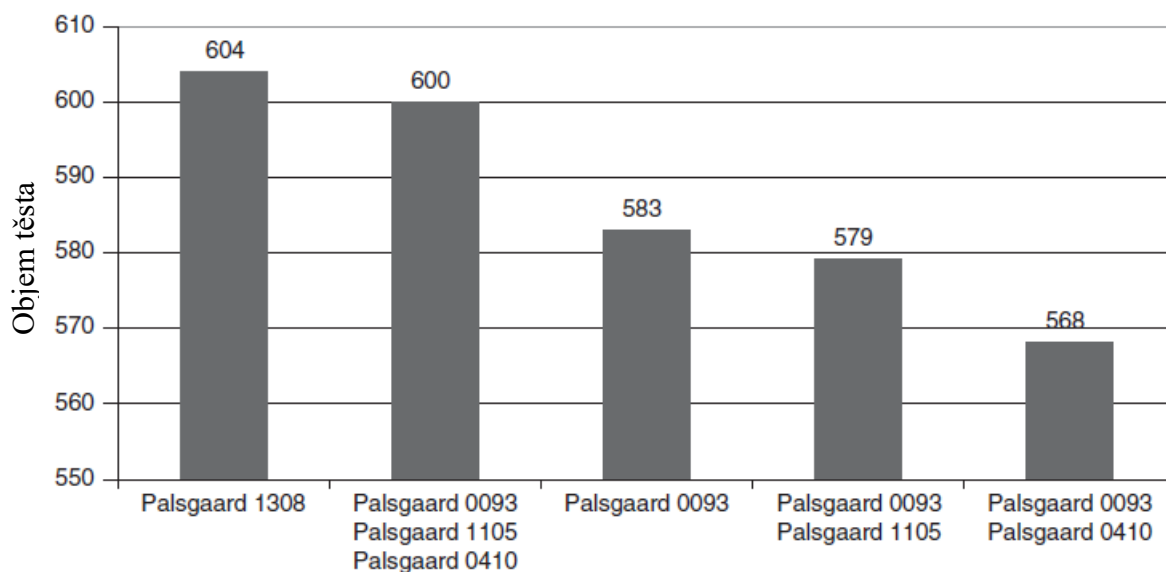
1.2.2 Potravinářské aplikace esterů oligoglycerolů

1.2.2.1 Margaríny

Margaríny jsou potravinářské emulze s širokým uplatněním při přípravě pokrmů zahrnující vaření, pečení i smažení. Existuje jich proto velké množství druhů, zahrnujících i margaríny určené pro speciální aplikace, margaríny se speciálními vlastnostmi či margaríny s dietním složením. Margaríny jsou definovány jako emulze vody v tuku, kdy podíl vody může být vysoký i velmi nízký. Organická část je pak tvořena triacylglyceroly nejčastěji ve formě rostlinných olejů [4].

Použití esterů oligoglycerolů je většinou spjato s výrobou speciálních typů margarínů, kde emulgátor kromě propojování emulze slouží i ke zlepšení jejich dalších vlastností. Může zde sloužit jako stabilizátor, zlepšovač organoleptických vlastností, nebo může podporovat zpracovávání vzduchu při šlehání a podporovat tak nadýchanost výsledného výrobku [4]. Ke zlepšení organoleptických vlastností margarínů a nízkotučných pomazánek dochází vlivem snížení zrnitosti tukové fáze, čímž je dosaženo vlastností podobných tradičnímu máslu [15]. Použitím esterů oligoglycerolů v margarínech určených pro smažení je zase zvyšována jejich termostabilita [16].

Důležitou aplikací esterů oligoglycerolů je i výroba dortových těst, jelikož margaríny a tuky na pečení obsahující tyto emulgátory nabízí rovněž řadu příznivých vlastností. Jejich výhodou je například navýšení objemu těsta a jeho stabilizace. Přítomnost esterů oligoglycerolů navíc podporuje rovnoměrné rozptýlení tuku do celého těsta, což podporuje organoleptické vlastnosti výsledného produktu. Vliv použití esterů oligoglycerolů na výsledný objem dortového těsta a jejich porovnání s dalšími emulgátory je zobrazeno v níže uvedeném grafu (viz. **Obrázek 1**).



Obrázek 1 Vliv emulgátoru na objem těsta. Palsgaard 1105 a 1308 – estery oligoglycerolů, Palsgaard 0093 – monoacylglycerol, Palsgaard 0410 – ester kyseliny mléčné (obr. převzat z literatury [4]).

Estery oligoglycerolů mají rovněž, podobně jako jiné emulgátory, schopnost prodlužovat trvanlivost škrobových výrobků. Tato vlastnost je dána schopností emulgátorů vázat se do komplexu s amylózou a tím oddalovat či dokonce úplně inhibovat retrogradaci škrobu [4]. V jedné ze studií věnujících se porovnávání emulgátorů bylo popsáno, že tetraglycerol monostearát tvoří tyto komplexy jen mírné, v porovnání s jinými emulgátory [17]. Je však pravděpodobné, že jiné estery oligoglycerolů jsou v tomto ohledu výrazně aktivnější, jelikož bylo prokázáno, že jsou tyto emulgátory schopny prodloužit dobu trvanlivosti u výrobků z kukuřičného škrobu, jako jsou například tortilly [18]. Při použití esterů oligoglycerolů pro výrobu chlebového těsta bylo zjištěno, že tyto emulgátory podporují zadržování oxidu uhličitého vznikajícího fermentací, důsledkem čehož se lepek stává silnějším a výsledný produkt nadýchanějším [19].

1.2.2.2 Krémy a polevy

Díky schopnosti zadržovat vzduch našli estery oligoglycerolů uplatnění i při výrobě šlehaných krémů, přičemž následující patent vysvětluje možnost využití těchto emulgátorů ve formě prášku pro výrobu šlehaných výrobků, jako jsou polevy, pudinky, mražené smetanové krémy a další [20].

1.2.2.3 Tuky a oleje

Některé typy esterů oligoglycerolů jsou používány jako inhibitory při krystalizaci tuků. Při krystalizaci triacylglycerolů z emulze tuku a vody dochází totiž při jejich použití ke zrychlení samotné krystalizace. Estery oligoglycerolů ale zároveň podporují nukleaci a inhibují růst krystalů, důsledkem čehož dochází k tvorbě velkého množství malých krystalků tuku [21; 22]. Zároveň bylo zjištěno, že při použití těchto esterů se zvyšuje odolnost tuku proti oxidaci, a to dokonce více než při použití esterů sacharosy [23].

1.2.2.4 Další možné aplikace

Estery oligoglycerolu jsou dobré emulgátory. Kromě jejich mezifázové aktivity je však možné využít i další z jejich vlastností. Jednou z dalších možných aplikací těchto sloučenin může být například jejich využití jako konzervantů nebo jako nízkokalorických náhražek tuku [4].

1.3 Příprava polyglycerolů

Polyglyceroly jsou nejčastěji připravovány bazicky katalyzovanou kondenzací glycerolu za zvýšené teploty [4]. Jako katalyzátory je zde možné využít oxidy, hydroxidy, uhličitany a hydrogenuhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin [6] nebo např. modifikované zeolity [24]. Výsledkem kondenzace je směs různých oligoglycerolů povětšinou lineárního charakteru. Malou část pak tvoří větvené oligomery obsahující vazby α,β a/nebo β,β [25]. Je možné použít i kyselé katalyzátory, jako je kyselina sírová. Reakce je však v takovém případě hůře ovladatelná a poskytuje z pravidla tmavě zabarvený produkt. Hlavní nevýhodou kyselých katalýz je pak tvorba toxického akroleinu, který za těchto podmínek vzniká vlivem dehydratace glycerolu [3]. Jako katalyzátory lze rovněž použít kyselinu trifluoromethansulfonovou nebo tetrafluorboritou [4].

Oligoglyceroly jsou produkovány jako směsi několika regioizomerů, které mohou být buď lineární nebo větvené povahy. Spolu s těmito regioizomery mohou být ve směsi přítomny i cyklické oligoglyceroly podobné 1,4-dioxanu (viz. **Schéma 1**). Tvorba těchto cyklických sloučenin je však nežádoucí a je jí třeba zabránit, jelikož jsou tyto sloučeniny považovány za toxické [3].

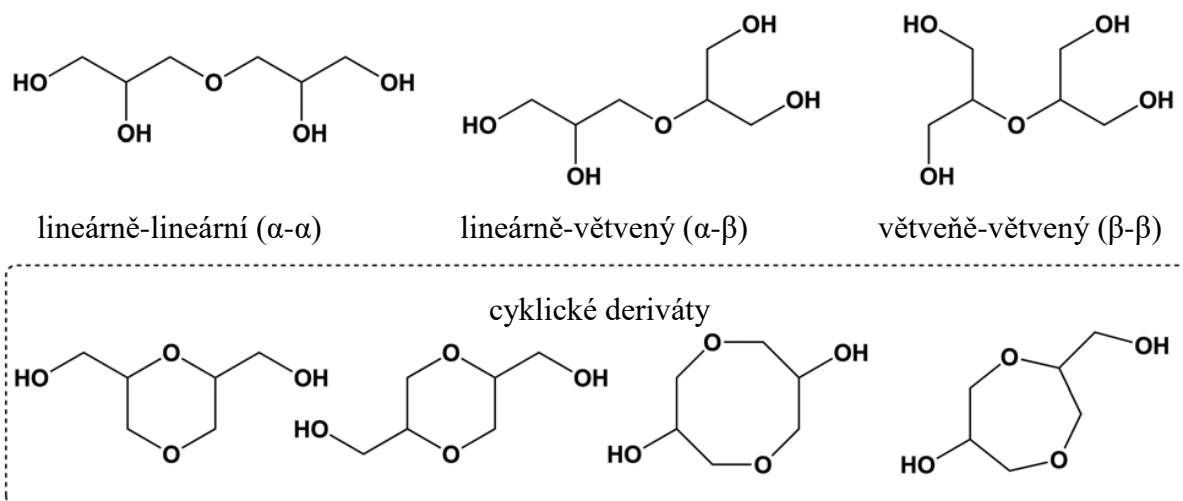


Schéma 1 Přehled regioizomerů a cyklických derivátů diglycerolu (obr. převzat z literatury [3]).

1.3.1 Homogenní bazicky katalyzovaná oligomerizace glycerolu

Mechanismus bazicky katalyzované oligomerizace glycerolu odpovídá mechanismu S_N2 (substituce nukleofilní), kdy interakcí báze s glycerolem dochází k oslabení jedné z OH-skupin glycerolu a je tak podpořen nukleofilní charakter příslušného kyslíku. Takto polarizovaný glycerol pak napadá uhlík jiné molekuly glycerolu a dochází tak ke kondenzaci za současného uvolnění vody.

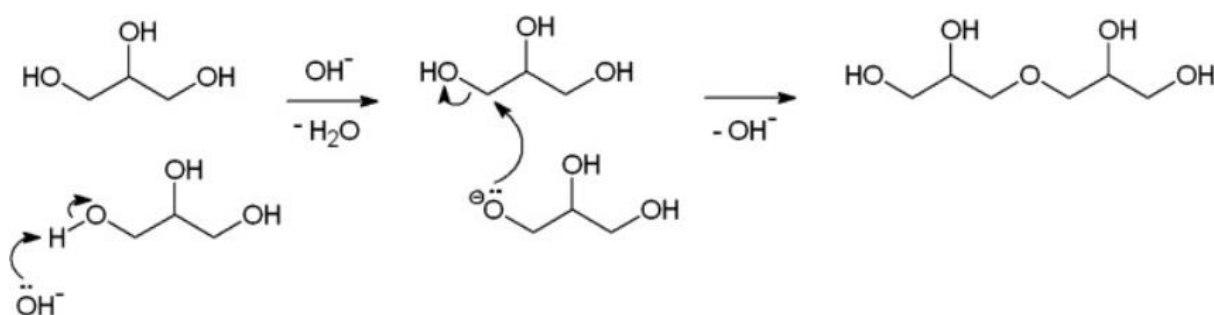


Schéma 2 Reakční schéma bazicky katalyzované oligomerizace glycerolu (obr. převzat z literatury [26]).

Jako bazické katalyzátory byly testovány hydroxidy, uhličitany i oxidy různých kovů. Následující pořadí aktivity jednotlivých bází bylo získáno za použití 2,5 mol% katalyzátoru při teplotě 260 °C po dobu 4 h: $K_2CO_3 > Li_2CO_3 > Na_2CO_3 > KOH > NaOH > CH_3ONa > Ca(OH)_2 > LiOH > MgCO_3 > MgO > CaO > CaCO_3 = ZnO$. Ačkoli jsou hydroxidy silnější báze než

uhličitanů, K_2CO_3 se ukázal jako lepší katalyzátor než KOH. Měřením a pozorováním rozpustnosti bylo usouzeno, že K_2CO_3 je za daných podmínek lépe rozpustný v glycerolu a jeho polymerních produktech než KOH, a proto má vyšší katalytickou aktivitu. Následující tabulka (viz. **Tabulka 2**) shrnuje relevantní údaje o použití alkalických solí pro oligomerizaci glycerolu [6].

Tabulka 2 Výsledky homogenní bazické katalýzy [6].

Katalyzátor	m_{Kat} [hm%]	T [°C]	X_{Gly} [%] po t	S_{Di} [%]	S_{Tri} [%]	S_{Tetra} [%]	$S_{Di,50}$ [%]
Na_2CO_3	2	240	76 (9 h)	46	34	13	75
NaOH	2	240	63 (9 h)	60	32	7	n.d.
Na_2CO_3	2	260	96 (8 h)	24	35	22	75
Na_2CO_3	2	260	94 (8 h)	27	31	21	n.d.
Na_2CO_3	2	260	80 (8 h)	31	28	17	n.d.
Na_2CO_3	n.d.	220	80 (n.d.)	45	36	n.d.	75
$NaHCO_3$	0,2	260	75 (8 h)	27	12	0	30
$CsHCO_3^{a)}$	0,4	260	64 (8 h)	23	9,5	2,5	75
$Cs_2CO_3^{a)}$	0,7	260	71 (8 h)	39	19	6	75
$CsOH^{a)}$	0,3	260	74 (8 h)	32	21	5	75

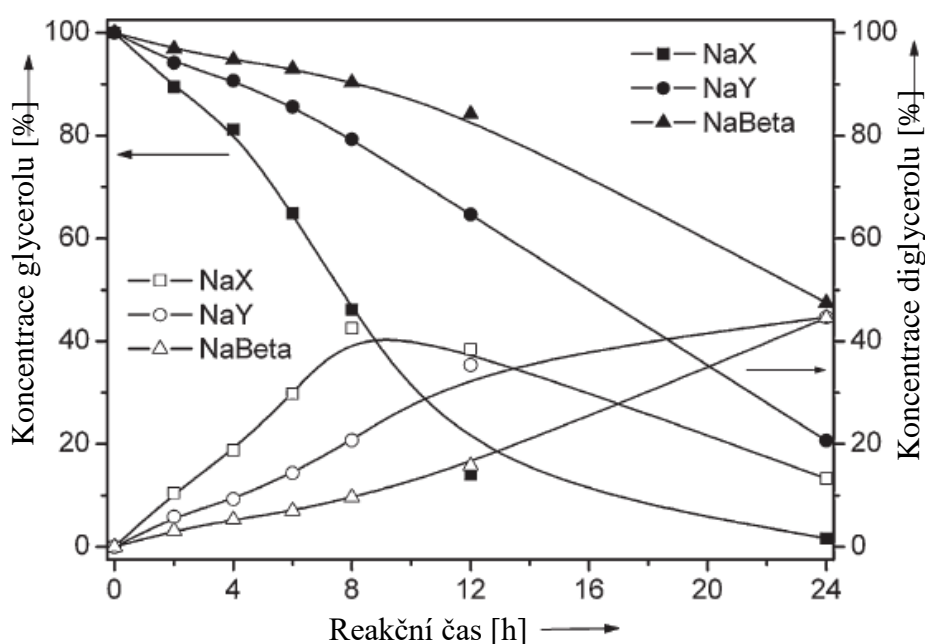
^{a)} 1,85 mmol Cs/mol glycerolu, n.d.: nedostupná data, X_{Gly} : konverze glycerolu, S označuje zastoupení konkrétního oligoglycerolu, $S_{Di,50}$: zastoupení diglycerolu při $X_{Gly} = 50\%$.

1.3.2 Heterogenní bazicky katalyzovaná oligomerizace glycerolu

Vhodnými materiály pro heterogenní bazickou katalýzu se ukázaly být oxidy kovů alkalických zemin, modifikované zeolity a mezoporézní materiály. Relativní katalytické aktivity oxidů kovů alkalických zemin odpovídají stejnému pořadí jako jejich bazicity: $BaO = SrO > CaO \gg MgO$. Maximální konverze (80 %) bylo dosaženo pomocí BaO a SrO při 220 °C po 20 h, při cca 40% zastoupení diglycerolu. Obecně se však profily selektivity konverze jednotlivých oxidů příliš neliší a nejvyššího zastoupení diglycerolu je dosaženo při nízkých stupních konverze. Tento fakt poukazuje na konsektivní charakter těchto reakcí, kdy na místo diglycerolu vznikají převážně vyšší oligoglyceroly [6].

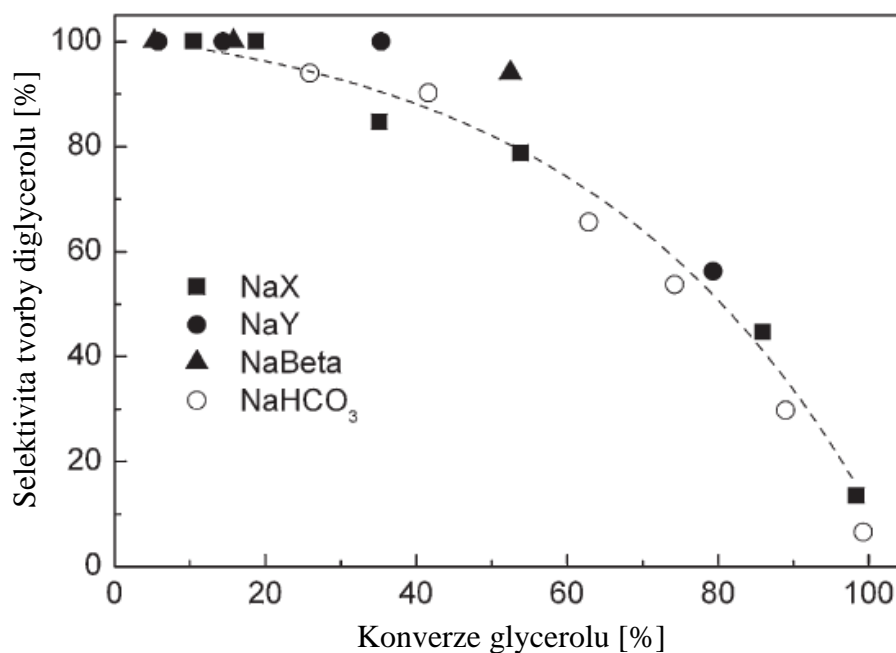
Zeolity a mezoporézní materiály jsou zajímavé zejména z důvodu jejich přesně definované struktury, u níž se předpokládá, že by mohla mít pozitivní vliv na selektivitu reakce. Podstatné je i to, že se v horkém glycerolu nerozpouští tak snadno jako uhličitanů a hydroxidy alkalických kovů. Bazicita modifikovaných zeolitů závisí jak na typu použitého alkalického kovu, tak na struktuře samotného zeolitu. Následující pořadí ukazuje účinek použitých kovů na

bazicitu získaného zeolitu: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Vliv matrice zeolitu je nastíněn v následujícím grafu (viz. **Obrázek 2**), kde byly použity zeolity X, Y a Beta modifikované sodným iontem. Z grafu vyplývá, že katalytické aktivity těchto zeolitů při teplotě 260 °C jsou seřazeny následovně: $\text{NaX} > \text{NaY} > \text{NaBeta}$. Z dalšího grafu (viz. **Obrázek 3**) je pak patrné, že profily selektivity-konverze jednotlivých zeolitů jsou obdobné, a že maximálního podílu diglycerolu ve směsi je při použití katalyzátoru dosaženo vždy při nízkých reakčních časech [6]. Nevýhodou zeolitů se ukázala být jejich omezená životnost, která je způsobena unikáním aktivní složky zeolitu během reakce [27]. Významný nedostatek představuje také jejich deaktivace v glycerolu, kterou je stále třeba vyřešit [3].



Obrázek 2 Oligomerizace glycerolu za použití alkalických zeolitů. NaX (Si/Al molární poměr 1.1, plocha povrchu 868 m²/g, objem mikropórů 0.35 cm³/g), NaY (Si/Al molární poměr 2.3, plocha povrchu 918 m²/g, velikost mikropórů 0.35 cm³/g), NaBeta (Si/Al molární poměr 11, plocha povrchu

655 m²/g, velikost mikropórů 0.30 cm³/g), T = 260 °C, 2 hm% katalyzátoru, průtok argonu 15 cm³/min, kontinuální odstraňování vody (obr. převzat z literatury [6]).



Obrázek 3 Oligomerizace glycerolu za použití zeolitů NaX, NaY a NaBeta a NaHCO₃ - selektivita vs. konverze. Reakční podmínky viz. **Obrázek 2** (obr. převzat z literatury [24]).

1.3.3 Homogenní kyselé katalyzovaná oligomerizace glycerolu

Kyselé katalyzovaná oligomerizace glycerolu probíhá mechanismem SN₁. Reakce začíná protonizací jedné z OH-skupin glycerolu a následným odtržením molekuly vody za vzniku karbokationtu. Tento kationt je pak napaden OH-skupinou jiné molekuly glycerolu a nově zformovaný ether je nakonec deprotonován [6]. Reakce může probíhat i mechanismem SN₂ [26].

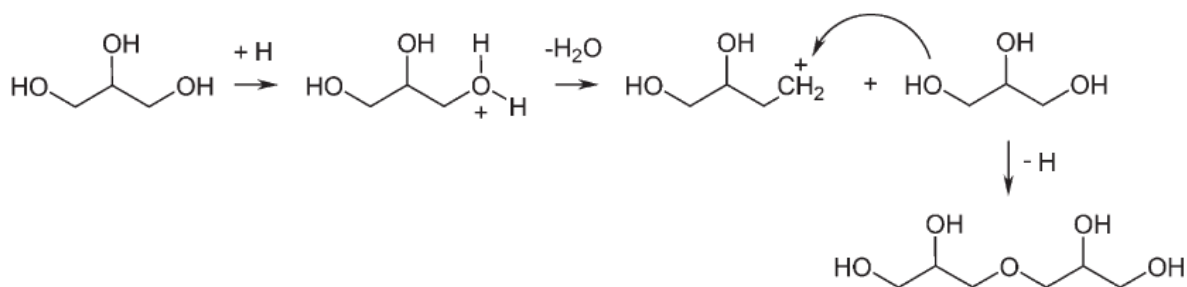


Schéma 3 Mechanismus kyselého katalyzované oligomerizace glycerolu (obr. převzat z literatury [6]).

Jako katalyzátory lze v tomto případě využít jak Lewisovské tak Brønstedovské kyseliny [3]. Nevýhodou kyselého katalyzované konverze glycerolu je její nízká selektivita, ale především výskyt sekundárních reakcí (dehydratace a oxidace), které vedou k zabarvování produktu, a tím i ke zhoršení jeho výsledné kvality [6]. Největší nevýhodou kyselého katalýzy je pak tvorba akroleinu, jak již bylo zmíněno dříve [3].

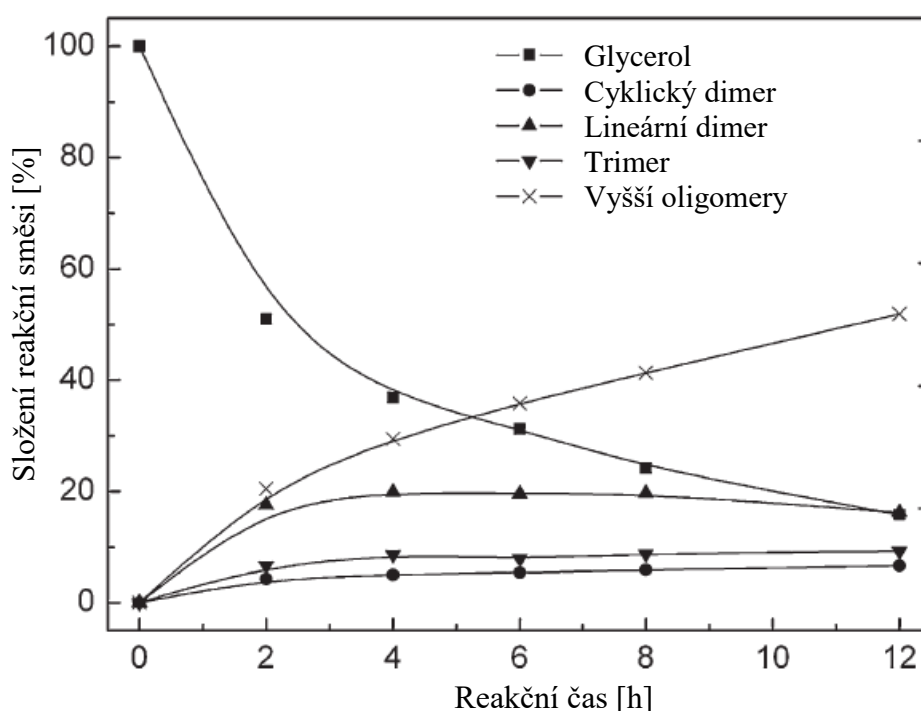
1.3.4 Heterogenní kyselý katalyzovaná oligomerizace glycerolu

Je známo, že zeolity v protonovaném stavu vystupují jako kyseliny, které se svou silou mohou rovnat silným minerálním kyselinám. To je způsobeno přítomností kyselých center tvořených můstkovými OH skupinami spojujícími tetraedricky koordinovanými atomy hliníku a křemíku [6]. Dle literatury síla těchto kyselých center závisí nepřímo úměrně na jejich zastoupení v daném materiálu, a tedy vzrůstá s rostoucím molárním poměrem Si/Al [28]. Během experimentů se ukázalo, že použití zeolitů s vysokým poměrem křemíku a hliníku (Si/Al ~ 15) napomáhá tvorbě velkého množství akroleinu. To je pravděpodobně způsobeno právě výše zmíněnou silou kyselých center, která jsou v takovýchto zeolitech přítomna v menším množství. Dalším důvodem může být i fakt, že se materiál vlivem dealuminace stává hydrofobnějším, což může ovlivnit jeho interakci s glycerolem [27].

Jeden z příkladů použití kyselých zeolitů vykazuje úplnou konverzi 200 g glycerolu, které bylo dosaženo použitím 20 g zeolitu Beta (Si/Al molární poměr 50, obsah Na₂O 0,1 hm%, velikost krystalů 0,1–0,7 μm, plocha povrchu 750 m²/g) při teplotě 200 °C po dobu 2 h. Získáno bylo 120 g polymeru, který obsahoval 30 % lineárního diglycerolu, 30 % cyklického diglycerolu, 30 % cyklického triglycerolu a 10 % vyšších oligoglycerolů [29].

V dalším případě použití zeolitu Beta ($\text{Si/Al} = 12$) bylo dosaženo 70% konverze glycerolu, a to za použití 4 hm% zeolitu při teplotě 260 °C po dobu 7 h. Vzniklý polymer obsahoval přibližně 40 % diglycerolu a 30 % triglycerolu [27].

Následující graf (viz. **Obrázek 4**) pak ukazuje výsledky experimentu, v němž byl použit zeolit Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$) v množství 2 hm% a při teplotě 245 °C. Z grafu je patrné, že po 12 h oligomerizace bylo dosaženo zhruba 80% konverze glycerolu, a že výsledná směs byla tvořena převážně vyššími oligomery, a to asi z 50 %. Maximální obsah lineárního diglycerolu dosahoval jen asi 20 % z celkového obsahu oligoglycerolů [6].



Obrázek 4 Reakce glycerolu s kyselým zeolitem Beta ($\text{Si/Al} = 12,5$) při teplotě 245 °C, za atmosférického tlaku a při použití 2 hm% katalyzátoru (obr. převzat z literatury [6]).

1.3.5 Kyselá katalýza za použití trifluoromethansulfonátů a trifluoromethansulfonimidů

Mezi sloučeniny, které byly testovány jako kyselé katalyzátory pro oligomerizaci glycerolu, spadá i široká skupina Lewisovských kyselin, a to trifluoromethansulfonátů (triflátů, OTf) a trifluoromethansulfonimidů (triflimidů, NTf_2). Testována byla celá řada převážně triflátů, ale i triflimidů různých kovů. V následující tabulce (viz. **Tabulka 3**) jsou shrnuty výsledky experimentu, v němž bylo při reakci použito vždy 1,4 mol% příslušného katalyzátoru a reakce byla

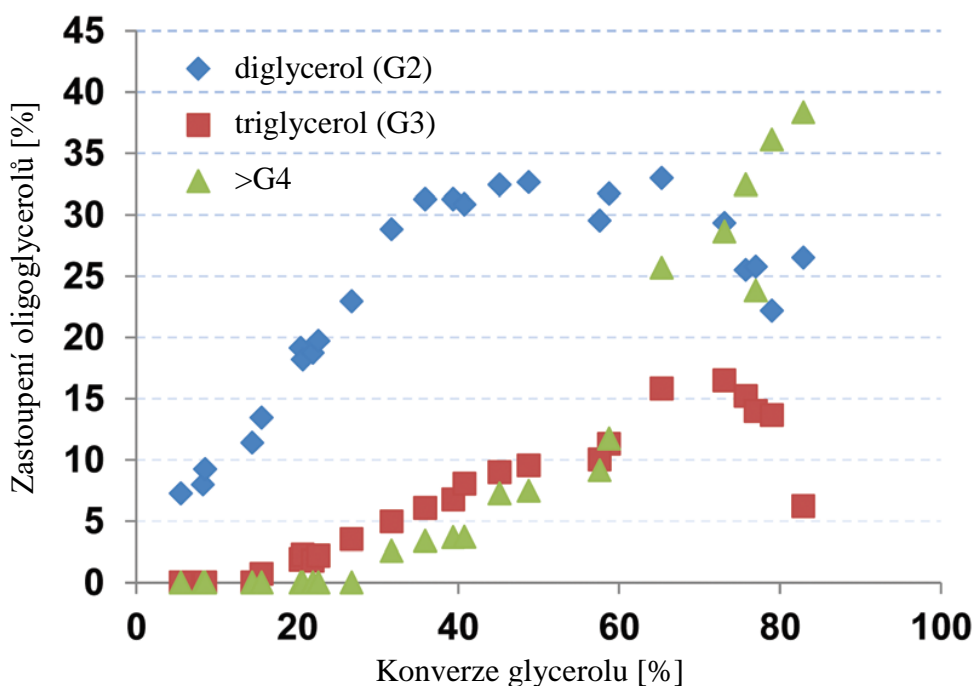
vedena při 150 °C po dobu 6 h. Z tabulky vyplívá, že z použitých sloučenin se jako nejaktivnější katalyzátory ukázaly být $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$ a $\text{Ga}(\text{OTf})_3$, u kterých konverze glycerolu dosáhla zhruba 89 %. Podle katalytické aktivity je pak možné uvedené sloučeniny seřadit následovně: $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3 \sim \text{Ga}(\text{OTf})_3 > \text{Bi}(\text{OTf})_3 > \text{Fe}(\text{NTf}_2)_3 \sim \text{Al}(\text{OTf})_3 \sim \text{Fe}(\text{OTf})_3 > \text{Nd}(\text{OTf})_3$. Na základě výzkumu bylo zjištěno, že hlavní roli při katalýze glycerolu nehrají přímo trifláty a triflimidy kovů (Lewisovské kyseliny), ale od nich odvozené Brönstedovy kyseliny, které se z nich uvolňují v přítomnosti vody. To je podpořeno především skutečností, že po přidavku 1,4 mol% 1,5-di-terc-butylpyridinu, který je na sebe schopen vázat Brönstedovy kyseliny ale Lewisovy kyseliny ne, došlo ke kompletní inhibici reakce jak při použití $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$ tak i $\text{Bi}(\text{OTf})_3$. Z toho vyplívá, že skutečnými katalyticky aktivními částicemi jsou Tf_2NH a TfOH [3].

Tabulka 3 Oligomerizace glycerolu v přítomnosti Lewisovských kyselin. Podmínky reakce: 150 °C, 6 h, 1,4 mol% katalyzátoru. *Zaznamenáváno při konverzi glycerolu pod 15 % [3].

Pokus	Katalyzátor	Konverze glycerolu [%]	Frekvence přeměny* [h^{-1}]
1	$\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$	90	7,8
2	$\text{Ga}(\text{OTf})_3$	88	7,3
3	$\text{Bi}(\text{OTf})_3$	77	5,6
4	$\text{Fe}(\text{NTf}_2)_3$	65	5,1
5	$\text{Al}(\text{OTf})_3$	49	4,8
6	$\text{Fe}(\text{OTf})_3$	36	3,7
7	$\text{Nd}(\text{OTf})_3$	9	-

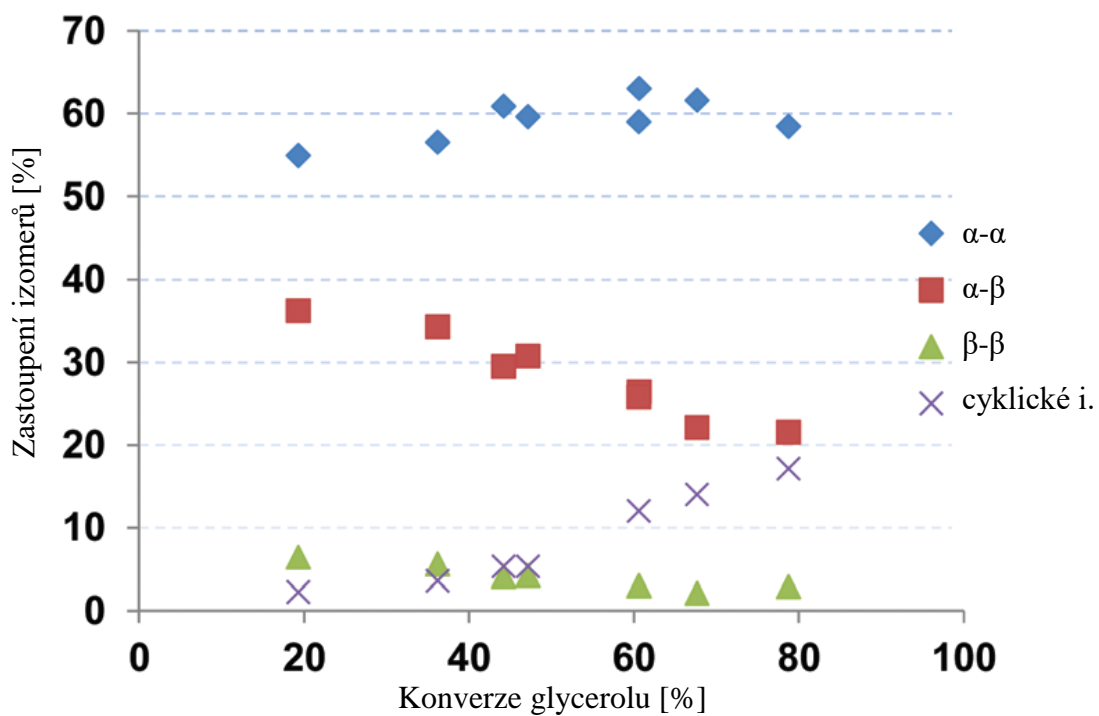
Složení reakční směsi a jeho změny během reakce zaznamenává následující graf (viz. **Obrázek 5**). Z něj je evidentní, že hlavním vznikajícím produktem je diglycerol, jehož maximálního zastoupení 32 % je dosaženo v okamžiku, kdy je konvertováno 50 % glycerolu. Následně jeho zastoupení klesá vlivem přeměny na triglycerol. Triglycerol začíná vznikat až v okamžiku, kdy konverze glycerolu dosáhne 20 %, a svého maxima 16 % dosahuje při konverzi 73 %. Oligoglyceroly tvořené více jak čtyřmi molekulami glycerolu začínají vznikat až při konverzi zhruba 25 % a při konverzi 83 % glycerolu dosahuje jejich zastoupení zhruba 38 %. Při dosažení vyšší úrovně konverze (zhruba 90 %) dochází k rapidnímu snížení selektivity tvorby oligoglycerolů vlivem vzniku rozpustných i nerozpustných vedlejších produktů. Tyto vedlejší produkty vznikají degradací přítomných oligoglycerolů a jejich tvorba se projevuje černým zabarvením reakční směsi. Při popisovaném experimentu byla během reakce rovněž kontrolována přítomnost akroleinu ve výparech. Jeho přítomnost nebyla za celou dobu reakce zaznamenána. Vznik akroleinu tím však není zcela vyloučen, jelikož mohlo *in situ*

docházek k jeho okamžité polymerizaci. Mezi jednotlivými testovanými katalyzátory nebyly pozorovány žádné výrazné odlišnosti, co se týče výše zmíněného průběhu reakce [3].

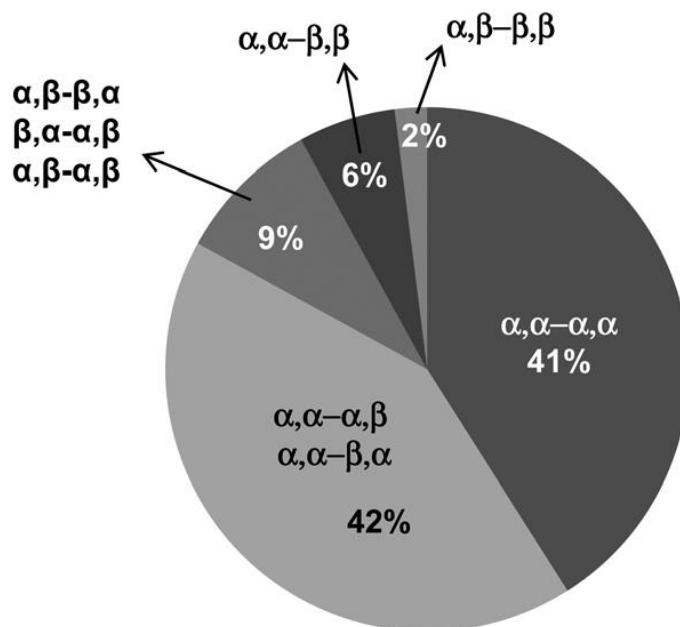


Obrázek 5 Oligomerizace glycerolu pomocí $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$ při 150 °C. Zastoupení oligoglycerolů vs. konverze glycerolu (obr. převzat z literatury [3]).

Analýzou frakce diglycerolu pomocí GC-MS bylo potvrzeno, že primárně zastoupeným izomerem je izomer α - α , který byl zastoupen z 60 %. Naopak nejmenší zastoupení (<6 %) měl izomer β - β . Z následujícího grafu (viz. **Obrázek 6**) je vidět, že selektivita vzniku isomeru α - α se během reakce nijak významně nemění na rozdíl od izomerů α - β a β - β , jejichž selektivita se s postupem reakce snižuje. Z grafu je zároveň patrné, že se zvyšující se úrovní konverze glycerolu vzrůstá i zastoupení nežádoucích cyklických derivátů. Rozložení izomerů ve frakci triglycerolu bylo v průběhu reakce relativně neměnné a je znázorněno v grafu níže (viz. **Obrázek 7**). Graf nezahrnuje přítomnost cyklických derivátů, jelikož jejich kvantifikace metodou GC-MS je velmi obtížná vlivem překrývání jednotlivých píků. Analýza frakce vyšších oligoglycerolů (>G4) za použití GC-MS je velice komplikovaná a to zejména kvůli velkému rozdílu odezvy glycerolu a zmíněných oligoglycerolů. Metodou MALDI-TOF a LC-MS bylo prokázáno, že stupeň oligomerizace glycerolu při reakci nepřesáhl hodnotu 7 [3].



Obrázek 6 Složení frakce diglycerolu v závislosti na stupni konverze glycerolu (obr. převzat z literatury [3]).



Obrázek 7 Relativní rozložení izomerů triglycerolu – vyjma cyklických derivátů (obr. převzat z literatury [3]).

Následující tabulka shrnuje výsledky experimentu, při němž byl pozorován průběh oligomerizace glycerolu z hlediska jeho závislosti na reakčních podmínkách. Jako katalyzátor byl použit $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$. Jedním z rozhodujících faktorů pro průběh reakce je použitá teplota. Ze zmíněného experimentu vyplývá, že ideální teplota pro provedení reakce je $150\text{ }^\circ\text{C}$, jelikož při nižších teplotách dochází k zásadnímu poklesu rychlosti reakce a při vyšší teplotě sice rychlost reakce roste, ale klesá její selektivita. Při $100\text{ }^\circ\text{C}$ je např. reakční rychlost již tak nízká, že po 24 h dosáhne konverze necelých 5 %. Podobný dopad na reakční rychlost jako teplota má i množství použitého katalyzátoru, kdy s jeho poklesem klesá i reakční rychlost. Na rozdíl od teploty však nemá množství katalyzátoru významný vliv na selektivitu reakce [3].

Tabulka 4 Závislost průběhu oligomerizace glycerolu na reakčních podmínkách [3].

Množství katalyzátoru [%]	Teplota [$^\circ\text{C}$]	Čas [h]	Konv. Glycerolu [%]	Zastoupení G2 [%]	Zastoupení G3 [%]	Zastoupení >G4 [%]	Selektivita tvorby oligoglycerolů [%]
1,4	150	4	58	31	11	10	90
1,4	150	5	79	22	16	36	94
1,4	130	24	57	33	12	10	96
1,4	100	24	<5	-	-	-	-
1,4	170	1	73	24	12	21	78
1,1	150	4	45	31	8	6	100
0,5	150	4	23	20	2	-	96
1,1	170	1	49	31	9	8	98
0,5	170	1	27	24	3	-	100

1.4 Příprava trifluoromethansulfonátů (triflátů) cínu

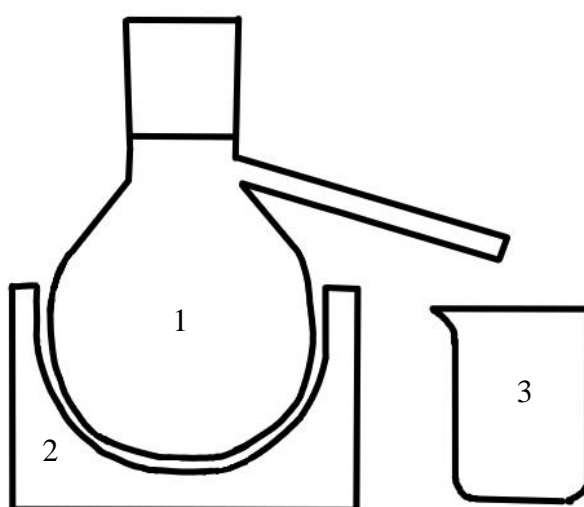
Jelikož se tato práce z velké části zabývá trifláty a triflimidy cínu, je vhodné se zde zmínit o jejich přípravě. Během let bylo syntetizováno velké množství sloučenin z řad di- a triorganocínicích triflátů s často velmi zajímavými strukturami a rozmanitými možnostmi využití při katalýze. Tyto sloučeniny jsou obvykle připravovány reakcí organocínicích oxidů $[(\text{R}_2\text{SnO})_n]$ a $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{O}$ s trifluoromethansulfonovou kyselinou (TfOH) nebo příslušných organocínicích halogenidů s trifluoromethylsulfonátem stříbrným (AgOTf). Reakci je povětšinou třeba provádět v ochranné atmosféře a za použití rozpouštědel, která byla zbavena vlhkosti, aby nedocházelo k hydrolyze jednotlivých složek reakční směsi [30].

V případě použití metody přípravy z halogenidů jsou ekvivalentní množství reakčních komponent rozpuštěna ve vhodném rozpouštědle, jakým je například tetrahydrofuran, a suspenze stříbrné soli následně vmísena do roztoku halogenidu. Z reakční směsi je pak odfiltrován

vzniklý halogenid stříbrný a produkt je z filtrátu po jeho zahuštění získán krystalizací za snížené teploty (-35 °C) [30].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Veškeré syntézy v experimentální části, u nichž není uvedeno jinak, byl provedeny v inertní atmosféře argonu (Linde; 99,999 %) technikou Schlenkových baněk za použití sept a kanyl. Veškeré oligomerizace byly prováděny za přístupu vzduchu v níže uvedené aparatuře (viz. **Obrázek 8**).



Obrázek 8 Schéma aparatury použité při oligomerizaci glycerolu. 1 – baňka opatřená bočním vývodem; 2 – topný blok; 3 – kádinka.

2.1 Použité chemikálie

2.1.1 Použitá rozpouštědla

Acetonitril byl zbaven vlhkosti a kyslíku pomocí aktivovaných molekulových sít a následnou destilací v inertní atmosféře argonu.

Deuterovaný tetrahydrofuran (THF-d₈, 99,5% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) byl v atmosféře argonu zahříván k varu s draslíkem v přítomnosti benzofenonu a následně oddestilován. Deuterovaný acetonitril (CD₃CN, 99,8% obsah atomů D, Sigma-Adrich) byl v atmosféře argonu vysušen pomocí molekulových sít a následně oddestilován. Deuterovaný dimethylsulfoxid (DMSO-d₆, 99,8% obsah atomů D, Euriso-top).

2.1.2 Použité výchozí sloučeniny

Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid litný [(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi] (triflimin):	Sigma Aldrich, 99,95%
Kyselina sírová (H ₂ SO ₄):	Lach-Ner, 96%
Dimethylcín oxid [(Me ₂ SnO) _n]:	Sigma Aldrich, 100%
Dibuthylcín oxid [(Bu ₂ SnO) _n]:	Sigma Aldrich, 98%
Difenylcín oxid [(Ph ₂ SnO) _n]:	Sigma Aldrich, 97%
2-bromo-1,3,5-triisopropylbenzen (Ar ^{iPr} Br):	Sigma Aldrich, 96%
Hořík (Mg):	Merck, >99%
1,2-dibromethan (C ₂ H ₄ Br ₂):	ze zásob katedry
Chlorid cíničitý (SnCl ₄):	ze zásob katedry
Hydroxid sodný (NaOH):	Penta, 98%
Glycerol	ze zásob katedry, 99,5%

2.2 Použité experimentální techniky

2.2.1 NMR spektroskopie

NMR spektra (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹¹⁹Sn) připravených sloučenin byla měřena na přístrojích Bruker (Ultrashield 400, Ascend 500) v deuterovaných rozpouštědlech. Chemické posuny byly kalibrovány na zbytkový signál rozpouštědla THF-d₈ ($\delta(^1\text{H}) = 1,73$ a $3,58$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 25,4$ a $67,57$ ppm), CD₃CN ($\delta(^1\text{H}) = 1,94$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 1,39$ a $118,69$ ppm), DMSO-d₆ ($\delta(^1\text{H}) = 2,5$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 39,51$ ppm). Chemické posuny v ¹¹⁹Sn NMR spektrech byly kalibrovány externě pomocí standardu roztoku tetramethylstannanu v benzenu ($\delta(^{119}\text{Sn}) = 0,00$ ppm). Roztoky byly měřeny v 5 mm kyvetách při teplotě 21 °C. Při popisu NMR spekter byly použity zkratky s - singlet, d - dublet, t - triplet, q - kvartet a m - multiplet. V některých případech bylo k přiřazení signálů použito techniky APT.

2.3 Příprava a charakterizace sloučenin

2.3.1 Příprava $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$

Bis(trifluoromethansulfon)imid byl připraven na základě postupu popsaneho v literatuře [31].

2.3.2 Příprava $\text{Me}_2\text{Sn}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ (1)

Roztok $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ (1,699 g, 6,04 mmol) v acetonitrilu byl přidán k suspenzi $(\text{Me}_2\text{SnO})_n$ (0,495 g, 3,00 mmol) v acetonitrilu za laboratorní teploty a za stálého míchání. Reakční směs byla při laboratorní teplotě míchána do druhého dne. Vzniklý lehce zakalený roztok byl zfiltrován přes fritu a volně odpařen na vzduchu. Sloučenina $\text{Me}_2\text{Sn}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ byla získána ve formě nažloutlé olejovité kapaliny. ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN , 25 °C): $\delta = 1,31$ (s, $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 97,6$ Hz, 6H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,72 MHz, CD_3CN , 25 °C): $\delta = 15,8$ (s, $^1J(^{13}\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 765$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 800$ Hz, CH_3), 120,9 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 322$ Hz, CF_3) ppm. ^{19}F NMR (470,39 MHz, CD_3CN , 25 °C): $\delta = -80$ (s) ppm. ^{119}Sn NMR (186,36 MHz, CD_3CN , 21 °C): nebyl pozorován. Elementární analýza pro $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4\text{Sn}$ ($M = 709,07$ g.mol $^{-1}$): C 10,2, H 0,9.

2.3.3 Příprava $\text{Bu}_2\text{Sn}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ (2)

Roztok $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ (3,191 g, 11,35 mmol) v acetonitrilu byl přidán k suspenzi $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ (1,413 g, 5,68 mmol) v acetonitrilu za laboratorní teploty a za stálého míchání. Reakční směs byla při laboratorní teplotě míchána do druhého dne. Vzniklý bezbarvý roztok byl odpařen do sucha. Sloučenina $\text{Bu}_2\text{Sn}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ byla získána ve formě bezbarvé olejovité kapaliny. ^1H NMR (500 MHz, THF-d8, 25 °C): $\delta = 0,92$ (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,3$ Hz, 6H, CH_3), 1,35-1,45, 1,58-1,68, 1,70-1,80 (m, 4H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,72 MHz, THF-d8, 25 °C): $\delta = 13,9$ (s, CH_3), 23,9, 27,8, 31,8 (s, CH_2) ppm. ^{19}F NMR (470,39 MHz, THF-d8, 25 °C): $\delta = -80,0$ (s) ppm. ^{119}Sn NMR (186,36 MHz, THF-d8, 21 °C): $\delta = -339$ (s) ppm. Elementární analýza pro $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4\text{Sn}$ ($M = 793,23$ g.mol $^{-1}$): C 18,2, H 2,3.

2.3.4 Příprava Ph₂Sn[(CF₃SO₂)₂N]₂ (3)

Roztok (CF₃SO₂)₂NH (1,976 g, 7,03 mmol) v acetonitrilu byl přidán k suspenzi (Ph₂SnO)_n (1,015 g, 3,51 mmol) v acetonitrilu za laboratorní teploty a za stálého míchání. Reakční směs byla při laboratorní teplotě míchána do druhého dne. Vzniklý lehce zakalený nažloutlý roztok byl zfiltrován a odpařen do sucha. Sloučenina Ph₂Sn[(CF₃SO₂)₂N]₂ byla získána ve formě lehce nažloutlé olejovité kapaliny. ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 7,54-7,61 (m, 6H, *m*-C₆H₅ + *p*-C₆H₅), 8,00 (d, ³J(¹H,¹H) = 7,0 Hz, ³J(¹H,¹¹⁹Sn) = 114 Hz, 4H, *o*-C₆H₅) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125,72 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 118,5 (s, *ipso*-C₆H₅), 120,9 (q, ¹J(¹³C,¹⁹F) = 320 Hz, CF₃), 130,5 (s, ²J(¹³C,¹¹⁹Sn) = 119 Hz, *o*-C₆H₅), 132,2 (s, ⁴J(¹³C,¹¹⁹Sn) = 23 Hz, *p*-C₆H₅), 134,9 (s, ³J(¹³C,¹¹⁹Sn) = 70,0 Hz, *m*-C₆H₅) ppm. ¹⁹F NMR (470,39 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = -80,0 (s) ppm. ¹¹⁹Sn NMR (186,36 MHz, CD₃CN, 21 °C): δ = -630 (s rozšířený) ppm. Elementární analýza pro C₁₆H₁₀F₁₂N₂O₈S₄Sn (M = 833,21 g.mol⁻¹): C 23,1, H 1,2.

2.3.5 Oligomerizace glycerolu

K navážce glycerolu bylo přidáno 1 mol% příslušného oxidu (R₂SnO)_n a 2 mol% trifliminu. Směs byla za stálého míchání zahřívána ve výše uvedené aparatuře (viz. **Obrázek 8**) na teplotu 150 °C po dobu 6 h. Získaná černá reakční směs byla rozpuštěna v 96% ethanolu a přefiltrována přes karborafin. Částečně odbarvený filtrát byl poté odpařen na vakuové odparce.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

Jak již bylo zmíněno, k oligomerizaci glycerolu byly použity organocínicité sloučeniny. Z hlediska možné aplikace oligoglycerolů v potravinářství není tato volba ideální, nicméně tato třída sloučenin dobře poslouží jako modelová, a to například i díky možnosti monitorovat reakce pomocí ¹¹⁹Sn NMR spektroskopie. V první fázi byly připraveny cínicité triflimidy, a to reakcí analogických oxidů s bis(trifluoromethansulfon)iminem (viz. **Schéma 4**). Tento postup je vhodnější než konverze chlorocínicitých sloučenin se stříbrnými solemi, jelikož je zcela eliminována přítomnost (buď ve stopovém množství) dalšího katalyticky aktivního kovu či jeho sloučenin, které by mohly ovlivňovat výsledky katalýzy. Při této kondenzaci dochází k odštěpení jedné molekuly vody, kterou lze v případě *n*-butylderivátu **2** dále odpařit. Naproti tomu v případě sloučenin **1** a **3** podléhá tato molekula vody okamžité adici na trojnou vazbu CN za vzniku acetamidu (viz. **Schéma 5**). Tato reakce je patrně katalyzována nově vzniklým cínicitým

kationtem, což je dle našich znalostí první v literatuře popsána redukce acetonitrilu vodou, která není katalyzována přechodným kovem – doposud byly pro tento účel využity především ruthenium, platina a nikl [32; 33]. Připravené triflimidy byly izolovány ve formě bezbarvých olejovitých kapalin.

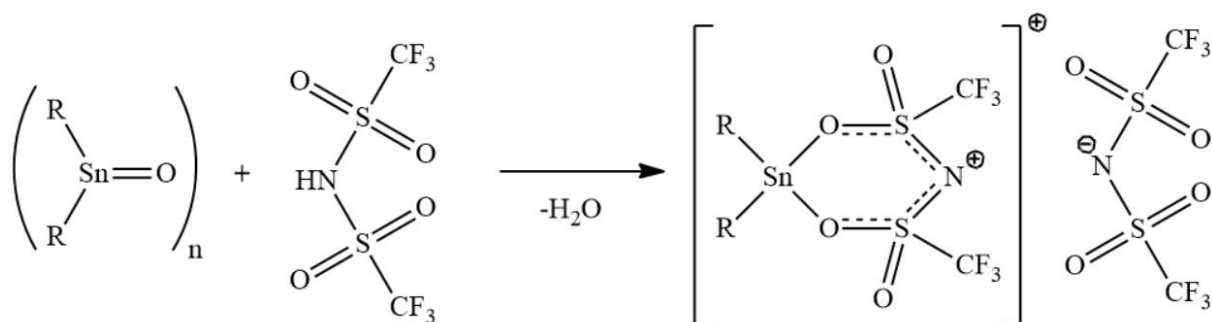


Schéma 4 Příprava sloučenin (1-3). R = Me (1), n-Bu (2), Ph (3).

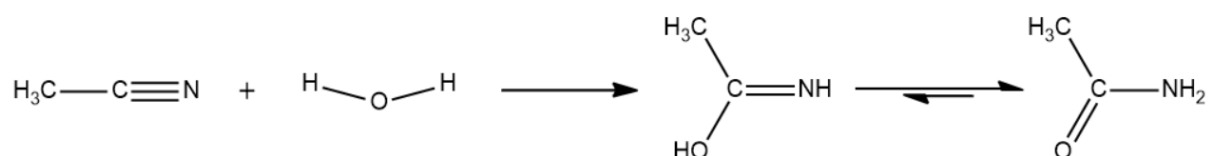
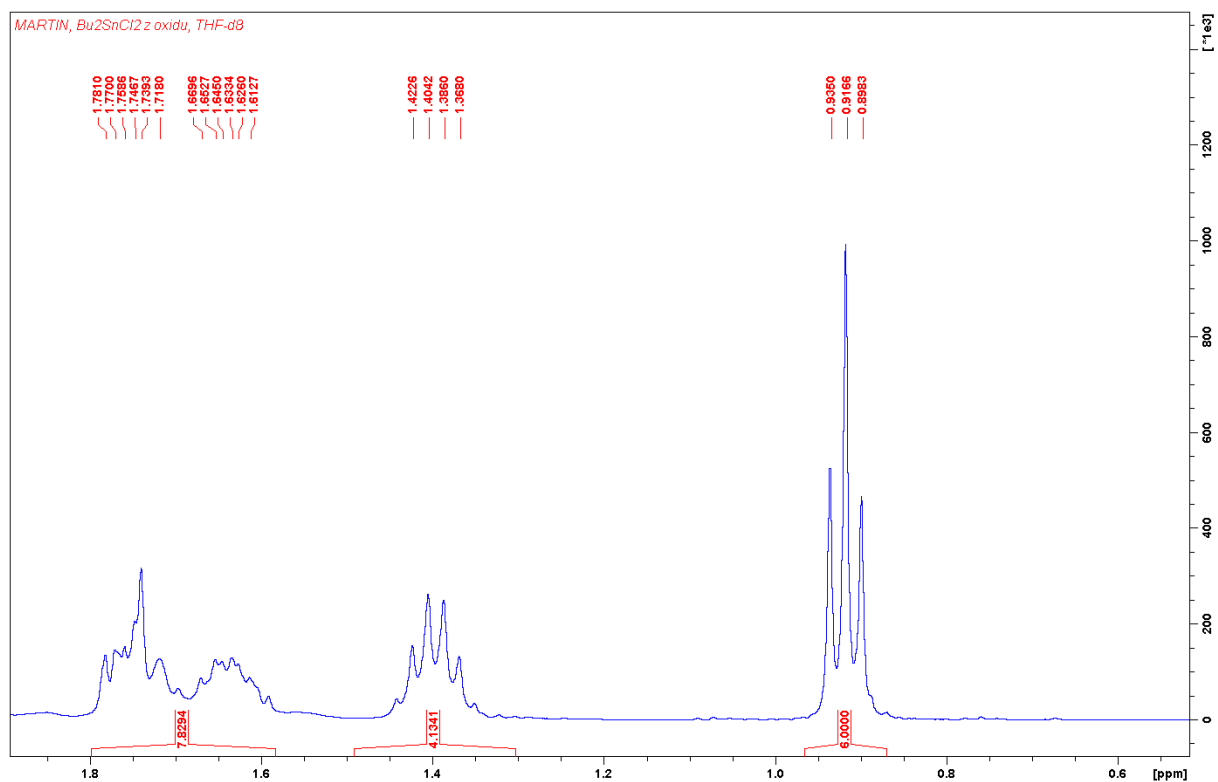


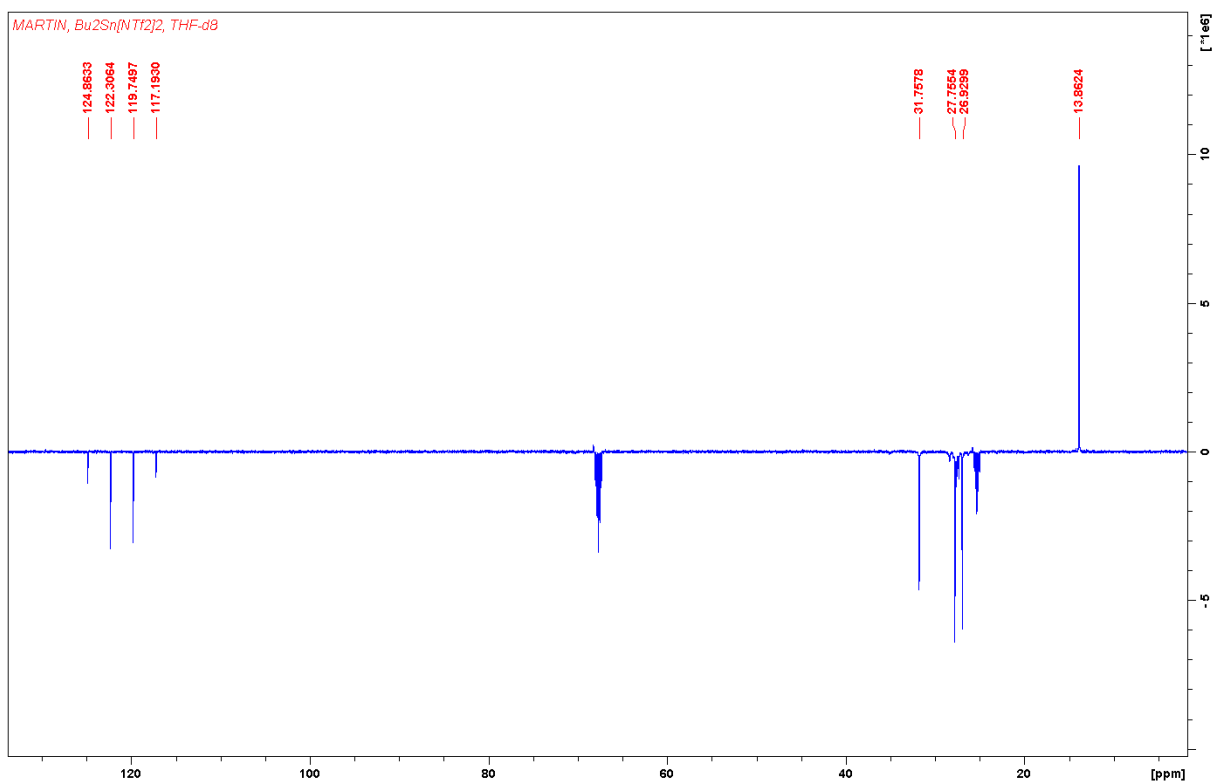
Schéma 5 Redukce acetonitrilu na acetamid.

Vzniklé sloučeniny byly charakterizovány pomocí multinukleární NMR spektroskopie (1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{119}Sn). V 1H , ^{13}C a ^{19}F NMR spektrech byla nalezena vždy jedna sada signálů odpovídající organickým substituentům Me (1), Bu (2), Ph (3) a NTf_2 (1-3). Např. v 1H spektru sloučeniny 2 byly nalezeny 3 signály s poměrem integrálních intenzit 8:4:6, což odpovídá právě butylové skupině (viz **Obrázek 9**).



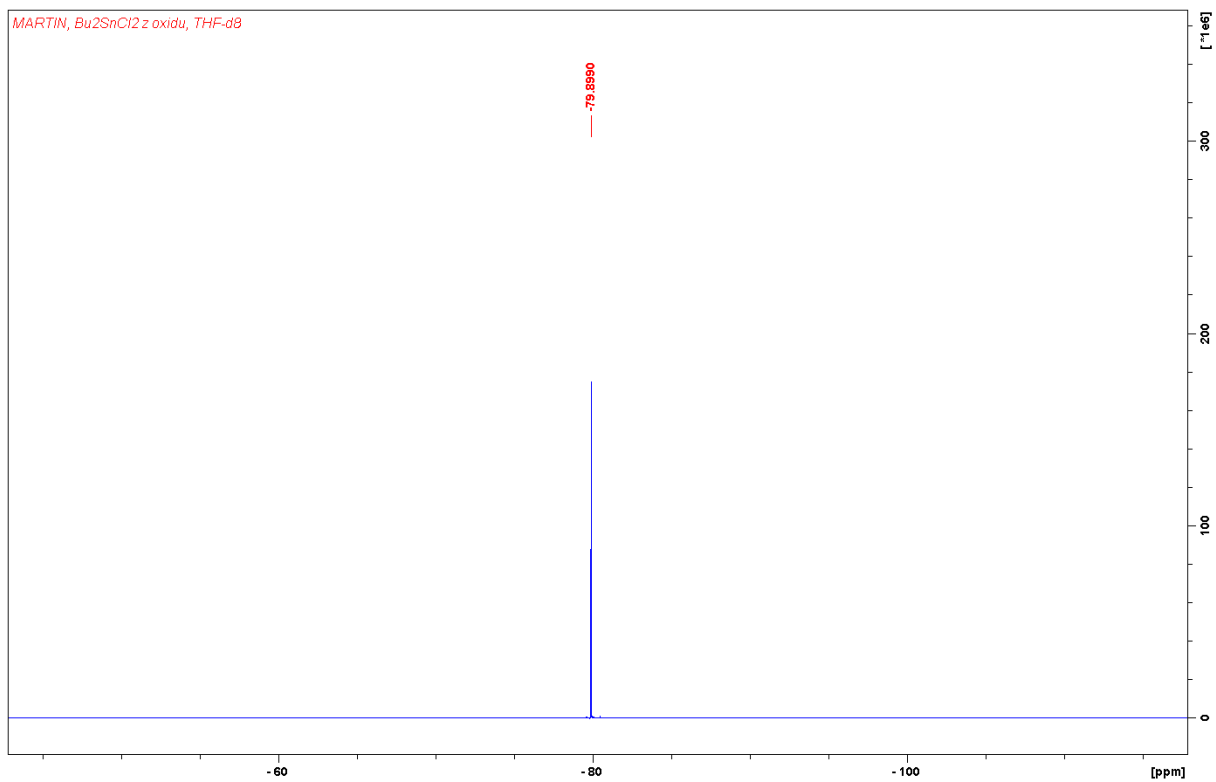
Obrázek 9 ¹H NMR spektrum sloučeniny **2**.

V ¹³C{¹H} NMR spektru sloučeniny **2** byly nalezeny signály odpovídající třem neekvivalentním CH₂ skupinám a jedné CH₃ skupině. Rovněž byl nalezen kvartet odpovídající skupině CF₃ (viz. **Obrázek 10**).

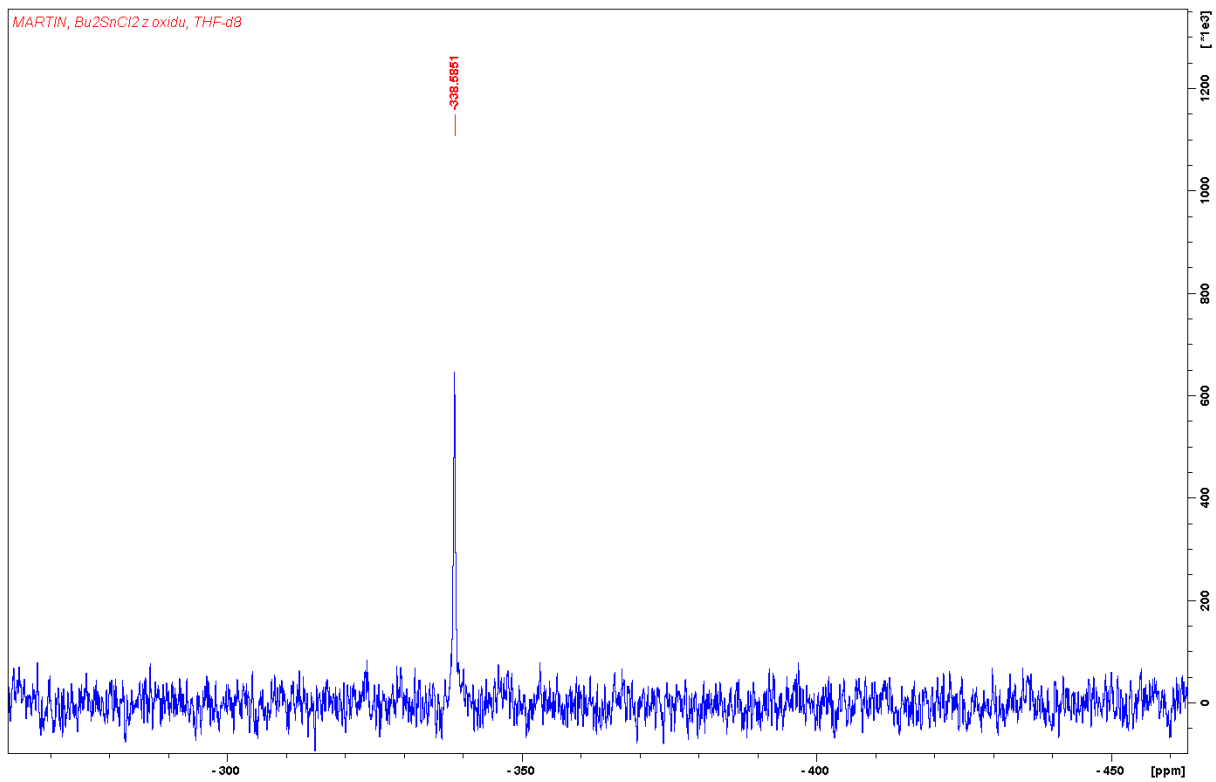


Obrázek 10 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR spektrum sloučeniny **2**.

V ^{19}F i ^{119}Sn NMR spektrech sloučeniny **2** byl nalezen vždy jeden signál odpovídající chemicky ekvivalentním atomům fluoru (viz. **Obrázek 11**) či atomu cínu (viz. **Obrázek 12**).

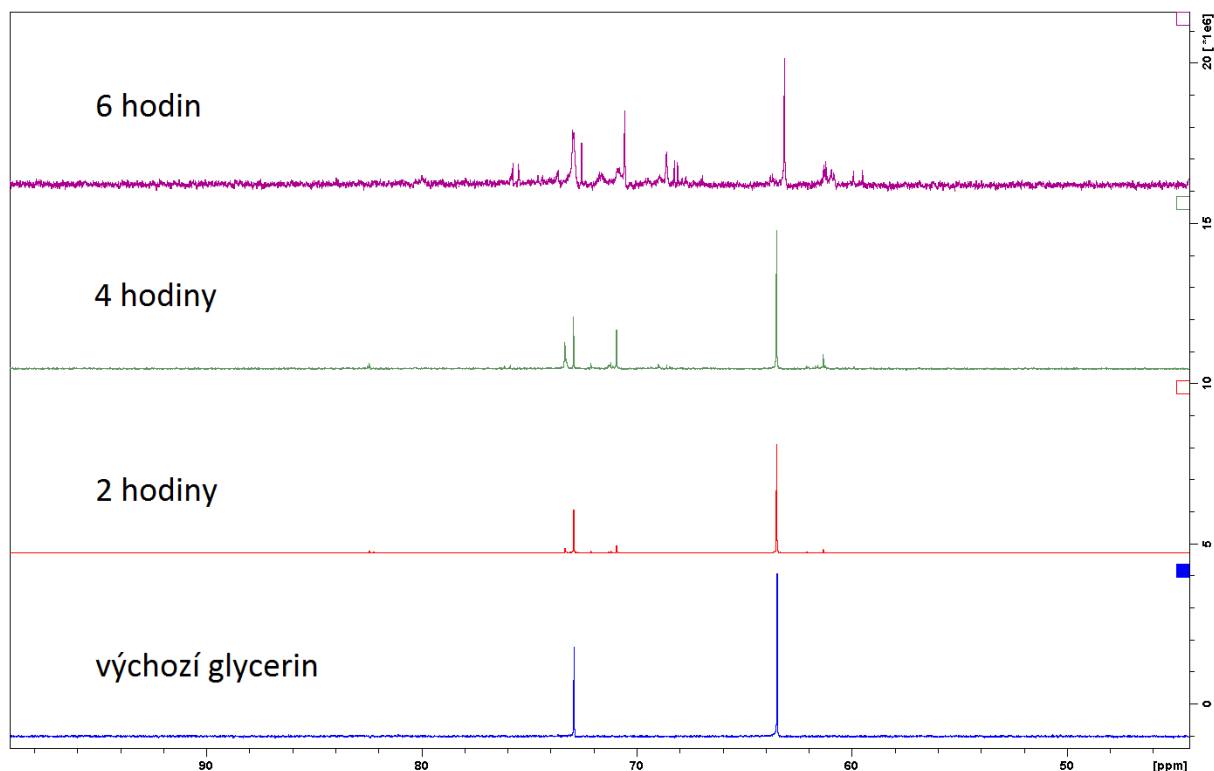


Obrázek 11 ¹⁹F NMR spektrum sloučeniny 2.



Obrázek 12 ¹¹⁹Sn NMR spektrum sloučeniny 2.

Vzhledem k tomu, že katalyzátor ve formě viskózní kapaliny s nedefinovanými fyzikálními vlastnostmi není z experimentálního hlediska ideální, byla pro katalýzu testována metoda, při níž byl katalyzátor připravován *in situ* během katalýzy. Jako první byly porovnány katalytické aktivity takto *in situ* připraveného $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$ a téhož triflátu připraveného externě. V obou případech bylo dosaženo v celku vysoké konverze glycerolu bez výrazných rozdílů mezi oběma pokusy, což potvrdilo, že pro katalýzu může být použita tato metoda. Zbylé katalýzy byly tedy provedeny metodou přípravy katalyzátoru *in situ* z trifliminu a příslušného oxidu. Triflimidy se obecně oproti triflátům ukázaly jako aktivnější katalyzátory, což odpovídá poznatkům uvedeným v literatuře [3; 34]. Nejvyšší katalytická aktivita byla pozorována u di-*n*-butylderivátu **2**, u zbylých dvou derivátů **1** a **3** byla konverze glycerolu sice nižší, ale na druhou stranu byla reakce vedena selektivněji, přičemž dle ^{13}C NMR analýzy byly majoritními produkty diglyceroly. Byla provedena řada pokusů, při nichž byla měněna pouze koncentrace použitého katalyzátoru (0,1-2 mol%). Oproti dostupné literatuře bylo obdobné konverze při stejné teplotě (150 °C) dosaženo s použitím menšího množství katalyzátoru (1 mol%). Při jednom z dalších pokusů byl testován vliv teploty na reakci a bylo potvrzeno, že při nižší teplotě (140 °C) dochází k výraznému poklesu reakční rychlosti (konverze po 17 h cca 50 %), což se přesně shoduje s údaji ze zdrojové literatury [3]. Výsledný experiment (150 °C, 6 h, 1 mol% katalyzátoru) byl monitorován pomocí $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie (viz. **Obrázek 13****Obrázek 1**), z níž je patrný postupný úbytek integrální intenzity signálů výchozího glycerolu v čase.



Obrázek 13 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum zachycující časový průběh katalýzy za následujících podmínek: 150 °C, 6 h a 1 mol% katalyzátoru.

Zároveň bylo zjištěno, že velkou roli při těchto reakcích hraje i přítomnost postupně vznikající vody. V okamžiku, kdy byla reakce prováděna v uzavřené nádobě, totiž došlo k rapidnímu snížení konverze na cca 25 %. To bylo způsobeno pravděpodobně skutečností, že trifláty i triflimidy se v bezvodém prostředí chovají jako superkyseliny, ale v přítomnosti vody jejich síla rychle klesá [35]. Z tohoto důvodu byla pro reakce používána výše zmíněná aparatura (viz. **Obrázek 8**), která zajišťovala kontinuální odvod vodní páry z reakční směsi. Paradoxně nejlepších výsledků bylo dosaženo prostým zahřevem reakční směsi v baňce zahříváné v digestoři, která zajistila právě odebrání vody. V tomto případě se čas oligomerizace zkrátil na polovinu. Bohužel jsme zatím nebyli schopni sestavit celistvou aparaturu, která by byla schopna takto efektivně vodu odebírat, a to ani prouděním tlakového vzduchu ani snížením tlaku. Nedořešená stále zůstává otázka tvorby vedlejších produktů, které způsobují černé zbarvení produktu, avšak filtrací přes karborafin bylo dosaženo výrazného pročištění výsledné směsi. Na základě NMR spekter bylo dále prokázáno, že mezi vznikajícími vedlejšími produkty není přítomen akrolein, jehož vznik je jinak jednou z velkých nevýhod kyselé katalýzy.

ZÁVĚR

Byly syntetizovány tři nové triflimidy, u nichž byly zároveň otestovány jejich katalytické vlastnosti v oblasti oligomerizace glycerolu. S použitím zmíněných triflimidů bylo dosaženo pokroku oproti dostupné literatuře vzhledem k tomu, že bylo dosaženo obdobné konverze glycerolu při použití menšího množství katalyzátoru [3]. Zároveň bylo potvrzeno, že při použití těchto katalyzátorů nedochází ke vzniku akroleinu. Dále pak byla jako vedlejší reakce pozorována katalyzovaná redukce acetonitrilu vodou, která byla dosud pozorována pouze u přechodných prvků.

Výsledky získané v této práci poslouží jako dobrý základ pro další výzkum. V dalších krocích se plánujeme hlouběji zaměřit na zkoumání podmínek katalýzy, reakční selektivity a odstranění vedlejších produktů reakce. Velmi zajímavé možnosti nabízí také redukce nitrilů pomocí těchto katalyzátorů.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] IONESCU, M. a Z. S. PETROVIĆ. On the Mechanism of Base-Catalyzed Glycerol Polymerization and Copolymerization. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2018, **120**(6), 1-9.
- [2] NGUYEN, R., N. GALY, A. SINGH et al. A Simple and Efficient Process for Large Scale Glycerol Oligomerization by Microwave Irradiation. *Catalysts*. 2017, **7**(12), 1-12.
- [3] SAYOUD, N., K. de O. VIGIER, Tatiana CUCU et al. Homogeneously-acid catalyzed oligomerization of glycerol. *Green Chemistry*. 2015, **17**(8), 4307-4314.
- [4] NORN, V. *Emulsifiers in food technology*. Second edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2015.
- [5] KNOTHE, Gerhard, Jon Harlan VAN GERPEN a Jurgen KRAHL. *The biodiesel handbook*. Fifth edition. Champaign, Ill.: AOCS Press, 2005.
- [6] MARTIN, A. a M. RICHTER. Oligomerization of glycerol - a critical review. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2011, **113**(1), 100-117.
- [7] WAN, F. L., Y. L. TENG a Y. WANG. Optimization of oligoglycerol fatty acid esters preparation catalyzed by Lipozyme 435. *Grasas y Aceites*. 2015, **66**(3).
- [8] MIYAMOTO, L., M. WATANABE a Ch. TAOKA. A Novel Prodrug Strategy for Extremely Hydrophobic Agents: Conjugation to Symmetrically Branched Glycerol Trimer Improves Pharmacological and Pharmacokinetic Properties of Fenofibrate. *Molecular Pharmaceutics*. 2013, **10**(7), 2723-2729.
- [9] MA, Y., B. N. S. THOTA a R. HAAG. Dendronylation: Residue-specific chemoselective attachment of oligoglycerol dendrimers on proteins with noncanonical amino acids. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2015, **25**(22), 5247-5249.
- [10] MAMINSKI, M.L., R. SZYMANSKI a P. PARZUCHOWSKI. Hyperbranched polyglycerols with bisphenol A core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives. *Bioresources*. 2012, **2**(2), 1440-1451.
- [11] PISZCZYK, Ł., M. STRANKOWSKI a M. DANOWSKA. Rigid polyurethane foams from a polyglycerol-based polyol. *European Polymer Journal*. 2014, **57**, 143-150.

- [12] DAMODARAN, S: a K. L. PARKIN. *Fennema's food chemistry*. Fifth edition. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- [13] KAUFMAN, V. R. a N. GARTI. Organic reactions in emulsions-Preparation of glycerol and polyglycerol esters of fatty acids by transesterification reaction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1982, **59**(11), 471-474.
- [14] DAITON., T. a T. ENDO. *A fatty acid esters composition of a polyglycerine, a process for the preparation thereof, a process for the preparation of a highly-purified fatty acid esters composition of a polyglycerine, a highly-purified fatty acid esters composition of a polyglycerine, an additive for food-stuffs, a resin composition, and a composition for cosmetics or detergents*. b.r. EP 0758641.
- [15] HETEREN, J. V., C. POOT a F. RECKWEG. *Fats containing polyglycerol esters*. b.r. Eur 0070080.
- [16] FABIAN, J. H., A. SEIN a J. A. VERHEIJ. *Pourable frying composition*. b.r. WO 2002045519.
- [17] KROG, N. Amylose Complexing Effect of Food Grade Emulsifiers. *Starch - Stärke*. 1971, **23**(6), 206-210.
- [18] NORN, V., A. SANDBECK a J. SEEBERG. *Masa-based products comprising polyglycerol fatty acid ester and/or modified starch*. b.r. WO 00/13513. Uděleno 2000.
- [19] MIYAMOTO, Y., M. SAKAMOTO, T. MAEDA a N. MORITA. Application of Polyglycerol Mono-Fatty Acid Esters to Improve Breadmaking. *Food Science and Technology Research*. 2005, **11**(1), 19-25.
- [20] NOZNICK, P. P. a C. W. TATTER. *Spray-dried whippable food composition*. b.r. US Pat 3,628,968. Uděleno 2000.
- [21] PETRUCCELLI, S. a M. C. AÑÓN. Crystallization of waxes in sunflowerseed oil: Effects of an inhibitor. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1991, **68**(9), 684-686.
- [22] SAKAMOTO, M., A. OHBA, J. KURIYAMA a SATO. Influences of fatty acid moiety and esterification of polyglycerol fatty acid esters on the crystallization of palm mid fraction in oil-in-water emulsion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2004, **37**(1-2), 27-33.

- [23] KUBOUCHI, H., H. KAI a K. MIYASHITA. Effects of emulsifiers on the oxidative stability of soybean oil TAG in emulsions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2002, **79**(6), 567-570.
- [24] KRISNANDI, Y. K., R. ECKELT, M. SCHNEIDER, A. MARTIN a M. RICHTER. Glycerol Upgrading over Zeolites by Batch-Reactor Liquid-Phase Oligomerization: Heterogeneous versus Homogeneous Reaction. *ChemSusChem*. 2008, **1**(10), 835-844.
- [25] MCINTYRE, R. T. Polyglycerol Esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1979, **56**(112), 835-840.
- [26] RUPPERT, A. M., J. D. MEELDIJK, B. W. M. KUIPERS, B. H. ERNÉ a B. M. WECKHUYSEN. Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials: New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation. *Chemistry - A European Journal*. 2008, **14**(7), 2016-2024.
- [27] COTTIN, K., J. M. C., Y. POUILLOUX a J. BARRAULT. Preparation of diglycerol and triglycerol by the direct polymerization of glycerol in the presence of the new solid catalysts. *OCL-OLEAGINEUX CORPS GRAS LIPIDES*. 1998, **5**(5), 407-412.
- [28] HENSEN, E. J. M., D. G. PODUVAL a D. A. J. Michel LIGTHART. Quantification of Strong Brønsted Acid Sites in Aluminosilicates. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, **114**(18), 8363-8374.
- [29] ESHUIS, J. I., J. L. LAAN a R. P. POTMAN. *Polymerisation of glycerol using a zeolite catalyst*. b.r. USA. 5,635,588. Uděleno 1997.
- [30] ŠVEC, P., R. OLEJNÍK, Z. PADĚLKOVÁ, A. RŮŽIČKA a Laurent PLASSERAUD. C,N-chelated organotin(IV) trifluoromethanesulfonates: Synthesis, characterization and preliminary studies of its catalytic activity in the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2012, **708-709**, 82-87. 2
- [31] ROSA, A. C. A., C. M. CORREA, R. FAEZ, M. A. BIZETO a F. F. CAMILO. A one-pot synthesis of a ternary nanocomposite based on mesoporous silica, polyaniline and silver. *RSC Advances*. 2013, **3**(48), 26142.
- [32] MIODRAGOVIĆ, Đ. U., J. A. QUENTZEL, J. W. KURUTZ, Ch. L. STERN. Robust Structure and Reactivity of Aqueous Arsenous Acid-Platinum(II) Anticancer Complexes. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013, **52**(41), 10749-10752.

- [33] KNAPP, S. M. M., T. J. SHERBOW, J. J. JULIETTE a D. R. TYLER. Cyanohydrin Hydration with $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Cl}_2\text{PR}_3]$ Complexes. *Organometallics*. 2012, **31**(8), 2941-2944.
- [34] MENDOZA, O., G. ROSSEY a L. GHOSSEZ. Brønsted acid-catalyzed synthesis of diarylmethanes under non-genotoxic conditions. *Tetrahedron Letters*. 2011, **52**(17), 2235-2239.
- [35] GREB, L.. Lewis Superacids: Classifications, Candidates, and Applications. *Chemistry – A European Journal*. 2018, **24**(68), 17881-17896.