

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Reakce epoxidovaných esterů nenasycených mastných kyselin s aminy

Diplomová práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Vojtěch Janáč**
Osobní číslo: **C23229**
Studijní program: **N0512A130006 Analýza biologických materiálů**
Téma práce: **Reakce epoxidovaných esterů nenasycených mastných kyselin s aminy**
Téma práce anglicky: **Reaction of Epoxidized Esters of Unsaturated Fatty Acids with Amines**
Zadávací katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši (od roku 2000 včetně) věnovanou epoxidaci esterů nenasycených mastných kyselin. Pozornost zaměřte především na reakční podmínky, na toxicitu vznikajících epoxidů a na reaktivitu epoxidovaných esterů mastných kyselin s aminy.
2. Navrhněte průběh experimentální práce se zaměřením na reakce epoxidovaných methylesterů mastných kyselin s aminy a jejich monitoring vhodnými analytickými metodami. Vyberte a ověřte efektivitu analytických metod pro analýzu vznikajících produktů.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy: **35 s.**
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Martina Špryncová, Ph.D.**
Katedra biologických a biochemických věd
Konzultant diplomové práce: **prof. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Datum zadání diplomové práce: **20. prosince 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Roušar, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem Reakce epoxidovaných esterů nenasycených mastných kyselin s aminy 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., 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 09. 05. 2025

Vojtěch Janáč v.r.

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucí své diplomové práce Ing. Bc. Martině Špryncové, Ph.D., za její odborné vedení, cenné rady a trpělivost během celého řešení mého tématu. Dále děkuji prof. Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D., který byl mým konzultantem, za jeho ochotu, podnětné připomínky a cennou odbornou pomoc. V neposlední řadě děkuji své rodině a blízkým za jejich trpělivost a podporu po celou dobu mého studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá přípravou epoxidovaných methylesterů nenasycených mastných kyselin z řepkového oleje a následnou reakcí s aminy. Cílem této reakce je syntéza produktů, které by mohly být využity při čištění odpadních vod nebo jako potenciální složky pro tvorbu polymerů. Pro strukturní analýzu připravených produktů byly použity různé analytické metody, včetně infračervené spektroskopie, plynové chromatografie, nukleární magnetické rezonance a elementární analýzy.

KLÍČOVÁ SLOVA

řepkový olej, epoxidace, benzylamin, nukleární magnetická rezonance

TITLE

Reaction of Epoxidized Esters of Unsaturated Fatty Acids with Amines

ANNOTATION

This thesis deals with the preparation of epoxidized methylesters of unsaturated fatty acids from rapeseed oil and subsequent reaction with amines. The aim of this reaction is the synthesis of products that could be used in wastewater treatment or as potential components for the formation of polymers. Various analytical methods have been used for the structural analysis of the prepared products, including infrared spectroscopy, gas chromatography, nuclear magnetic resonance and elemental analysis.

KEYWORDS

rapeseed oil, epoxidation, benzylamine, nuclear magnetic resonance

Obsah

SEZNAM TABULEK	10
SEZNAM OBRÁZKŮ	10
SEZNAM SCHÉMAT	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	12
ÚVOD	13
1 TEORETICKÁ ČÁST	14
1.1 Rostlinné oleje	14
1.2 Řepkový olej	15
1.2.1 Složení řepkového oleje	16
1.2.2 Výroba bionafty	17
1.2.3 Výroba maziv z řepkového oleje	19
1.3 Methylestery mastných kyselin	20
1.4 Epoxidované estery nenasycených mastných kyselin	21
1.4.1 Průběh epoxidace	22
1.4.2 Výroba plastifikátorů a změkčovadel	23
1.4.3 Výroba polyuretanů a jejich průmyslové využití	25
1.5 Reakce epoxidů s aminy	27
1.6 Použité analytické metody	29
1.6.1 Elementární analýza	29
1.6.2 Nukleární magnetická rezonance	29
1.6.3 Infračervená spektroskopie	31
1.6.4 Plynová chromatografie	32
2 CÍLE	34
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
3.1 Použité chemikálie a přístrojové vybavení	35

3.1.1	Chemikálie a plyny	35
3.1.2	Přístrojové vybavení a laboratorní pomůcky	36
3.2	Syntéza produktů	36
3.2.1	Reakce v cyklohexanu	38
3.2.2	Reakce v dibutyletheru	40
3.3	Příprava epoxidovaných methylesterů mastných kyselin z řepkového oleje	43
3.3.1	Příprava methylesterů	43
3.3.2	Příprava epoxidů	45
3.4	Analýza produktů.....	46
3.4.1	Plynová chromatografie.....	46
3.4.2	Nukleární magnetická rezonance.....	47
3.4.3	Elementární analýza.....	47
3.4.4	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	47
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	48
4.1	Syntetické reakce	48
4.2	Elementární analýza.....	50
4.3	Produkty reakce epoxidovaných methylesterů s benzylaminem	51
4.3.1	Nukleární magnetická rezonance.....	52
4.3.2	Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem.....	53
4.3.3	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	53
4.4	Produkt reakce epoxidovaných methylesterů s benzylaminem	53
4.4.1	Nukleární magnetická rezonance.....	53
4.4.2	Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem.....	54
4.4.3	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	54
4.5	Produkt reakce epoxidovaných methylesterů s benzylaminem	55
4.5.1	Nukleární magnetická rezonance.....	55
4.5.2	Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem.....	55

4.5.3	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	55
4.6	Produkty reakce epoxidovaných methyl esterů s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem a diethylenaminem.....	55
4.6.1	Nukleární magnetická rezonance.....	56
4.6.2	Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem	56
4.6.3	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	56
	ZÁVĚR	58
	POUŽITÁ LITERATURA	59
	SEZNAM PŘÍLOH.....	67
	PŘÍLOHY	69

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Teplotní průběh reakce VJ2.....	40
Tabulka 2: Teplotní průběh reakce VJ7 v dibutyletheru	42
Tabulka 3 Teplotní průběh reakce VJ7 po přidání destilované vody	42
Tabulka 4: Shrnutí syntetických reakcí EPO1 s aminy-1. část.....	43
Tabulka 5: Shrnutí syntetických reakcí EPO1 s aminy-2. část.....	43
Tabulka 6: Teplotní průběh syntézy methylesterů mastných kyselin z řepkového oleje	44
Tabulka 7: Teplotní průběh epoxidace pro EPO3	45
Tabulka 8: Vypočítané zastoupení prvků v produktech	51
Tabulka 9: Stanovené procentuální zastoupení prvků ve vzorku	51

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Strukturní vzorec epoxidovaného methyl-oleát	37
Obrázek 2: Strukturní vzorce aminů – zleva benzylamin, N-(1-naftyl)-ethylendiamin) a ethylendiamin	37
Obrázek 3: PRODUKT1	49
Obrázek 4: PRODUKT2-reakce EPO1 s benzylaminem	49
Obrázek 5: PRODUKT3-reakce EPO1 s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem	49
Obrázek 6: PRODUKT4-reakce EPO1 s ethylendiaminem	50

SEZNAM SCHÉMAT

Schéma 1: Vznik uretanové vazby (Paraskar et al., 2021)	25
Schéma 2: Schéma reakce benzylaminu s epoxidovaným methyl-oleátem za vzniku methyl-9-(benzylamino)-10-hydroxyoktadekanoát	25
Schéma 3: Schéma reakce benzylaminu s methyl-9-(benzylamino)-10-hydroxyoktadekanoát za vzniku N-benzyl-9-(benzylamino)-10-hydroxyoktadekanamid	25

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ATR	zeslabený úplný odraz (z angl. Attenuated Total Reflectance)
DEA	diethanolamin
EPO	epoxidované methylestery mastných kyselin
EST	methylestery mastných kyselin
FAME	methylestery mastných kyselin (z angl. Fatty Acid Methyl Ester)
FID	plamenově ionizační detektor (z angl. Flame Ionization Detector)
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (z angl. Fourier transform infrared spectroscopy)
GC	plynová chromatografie (z angl. Gas Chromatography)
IR	infračervená spektroskopie (z angl. Infrared Spektroskopy)
MĚŘO	epoxidované methylestery řepkového oleje
NMR	nukleární magnetická rezonance (z angl. Nuclear Magnetic Resonance)
PU	polyuretany
PVC	polyvinylchlorid
TCD	tepelně vodivostí detektor (z angl. Thermal Conductivity Detector)
TEA	triethanolamin
VJ	produkty syntetických reakcí s aminy (iniciály autora práce)

ÚVOD

Epoxidované methylestery nenasycených mastných kyselin představují významnou skupinu chemických sloučenin, které nacházejí široké uplatnění v různých průmyslových odvětvích. V této práci se zaměřujeme na přípravu těchto epoxidovaných methylesterů z řepkového oleje, což je obnovitelný zdroj nenasycených mastných kyselin. Řepkový olej je cenově dostupný a ekologicky šetrný materiál, který nabízí mnoho výhod pro syntézu chemických sloučenin.

Pro získání epoxidovaných methylesterů je nejdříve nutné provést transesterifikaci mastných kyselin a následnou epoxidaci. Ta probíhá pouze u mastných kyselin, které mají alespoň jednu dvojnou vazbu. Tímto vznikají mastné kyseliny s velmi reaktivní epoxidovou skupinou. Za vhodných podmínek dokážou aminy otevřít epoxidový kruh, a dokonce se navázat na jeden z atomů uhlíku bývalé dvojně vazby. Vznikající sekundární aminy mají potenciál být prekurzorem pro látky využívající se například při čištění vod, kde by mohly sloužit jako účinné adsorbenty pro odstranění škodlivých látek. Kromě toho mohou být vzniklé produkty použity jako stavební bloky pro syntézu polymerů, což otevírá možnosti pro jejich aplikaci v materiálovém inženýrství.

Pro strukturní analýzu připravených sekundárních aminů byly použity různé analytické metody, které poskytují informace o jejich chemické struktuře. Infračervená spektrometrie (IR) umožňuje identifikaci funkčních skupin na základě jejich charakteristických absorpčních pásů. Plynová chromatografie (GC) je využívána pro separaci a analýzu jednotlivých složek směsi. Nukleární magnetická rezonance (NMR) poskytuje informace o molekulární struktuře na základě interakcí jader atomů s magnetickým polem. Elementární analýza pak umožňuje stanovení složení připravených sloučenin.

Tato práce si klade za cíl nejen syntézu epoxidovaných methylesterů a jejich následnou reakci s aminy, ale také identifikaci výsledných produktů pomocí uvedených analytických metod. Výsledky této studie mohou přispět k rozvoji nových sloučenin, které budou mít pozitivní dopad na životní prostředí a průmyslové aplikace.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Rostlinné oleje

Rostlinné oleje se nejčastěji získávají lisováním semen, v některých případech se dokonce používá dužina nebo plody pro jejich výrobu. Mají široké využití v gastronomii, kosmetice a částečně i ve farmaceutickém průmyslu. Obsah oleje u různých druhů rostlin se značně liší. Svůj vliv má také odrůda a vnější podmínky, ve kterých rostlina roste. Rostlinný olej je bohatý na triglyceridy a obsahuje mastné kyseliny a mikroživiny (tokoferoly, fosfolipidy, steroly, karotenoidy atd.). Nejvyšší obsah oleje má mezi bylinami sezamový olej, který ovšem není běžně používaným při vaření kvůli své nízké celosvětové produkci a neefektivní technologii při zpracování. V současné době se celosvětově nejvíce vyrábí sójový olej (*Glycine max*) a řepkový olej (*Brassica napus*). Mimo bylin se k výrobě oleje využívají také dřeviny s vysokým obsahem olejů jako jsou kamélie olejná (*Camellia oleifera*), palma olejná (*Elaeis guineensis*), olivy (*Olea europaea*) a kokos (*Cocos nucifera*). Ve srovnání s živočišnými oleji jsou rostlinné oleje u spotřebitelů oblíbenější díky jejich obnovitelnému využití, dobré kvalitě a nedostatku cholesterolu (Zhou *et al.*, 2020; Wen *et al.*, 2023).

Mastné kyseliny jsou hlavní složkou rostlinných olejů. Mastná kyselina je organická látka skládající se z dlouhého alifatického uhlovodíkového řetězce, který na jednom konci obsahuje jednu karboxylovou skupinu. Mastné kyseliny se dělí na nasycené mastné kyseliny a nenasycené mastné kyseliny. Lidské tělo může syntetizovat požadované nasycené mastné kyseliny a nenasycené mastné kyseliny pouze s jednou dvojnou vazbou. Mastné kyseliny obsahující dvě nebo více dvojných vazeb musí být získány ze stravy, a proto se nazývají esenciální mastné kyseliny, z nichž nejdůležitější jsou kyselina linolenová a kyselina linolová (Zhou *et al.*, 2020).

Nenasycené mastné kyseliny hrají v lidském těle důležitou roli, jako je udržování relativní tekutosti buněčných membrán pro zajištění normální fyziologické funkce buněk, esterifikace cholesterolu a snižování hladin cholesterolu a triglyceridů v krvi. Jsou prekurzory syntézy prostaglandinů, snižují viskozitu krve, zvyšují mikrocirkulaci krve a aktivitu mozkových buněk a zlepšují paměť a myšlenkové procesy. V nejhojnějších mastných kyselinách, kterými jsou kyselina olejová, kyselina linolová, kyselina linolenová, kyselina stearová a kyselina palmitová, je 16 nebo 18 atomů uhlíku. Různé oleje však mají různé složení mastných kyselin (Zhou *et al.*, 2020).

Kromě mastných kyselin a dalších biologicky aktivních látek obsahují oleje také stopové prvky v malých koncentracích (mg/100 g). Obsah jednotlivých prvků se značně liší podle druhu rostliny. Například olivový olej obsahuje největší množství vápníku (53 mg/100 g) (Zhou *et al.*, 2020).

1.2 Řepkový olej

Řepkový olej se, jak již bylo zmíněno, získává ze semen řepky olejky (*Brassica napus*). Je dnes jedním z nejvýznamnějších rostlinných olejů nejen z hlediska potravinářské výroby, ale také pro své široké průmyslové uplatnění. Historicky byl řepkový olej využíván převážně na lokální úrovni, avšak technologická modernizace a rostoucí poptávka po obnovitelných zdrojích energie otevřely cestu k jeho masivnímu využití v různých průmyslových odvětvích (Zhou *et al.*, 2020).

Z chemického hlediska se řepkový olej vyznačuje unikátním složením mastných kyselin. Má velmi nízký obsah nasycených tuků a vysoký podíl nenasycených mastných kyselin, zejména mononenasycené (olejová kyselina) a polynenasycené (kyselina linolová a alfa-linolenová). Tato charakteristika poskytuje řepkovému oleji významnou reaktivitu, kterou lze využít při chemických úpravách. Procesy, jako je esterifikace a transesterifikace, umožňují přeměnu řepkového oleje na deriváty s požadovanými vlastnostmi, což je klíčové zejména při výrobě biopaliv a speciálních maziv (Wen *et al.*, 2023).

Nejrozšířenější průmyslovou aplikací řepkového oleje je bezesporu výroba biodieselu. Přeměnou řepkového oleje na methylestery prostřednictvím transesterifikační reakce se získává biopalivo vhodné pro spalovací motory. Biodiesel vyrobený z řepkového oleje představuje ekologičtější alternativu k tradičním fosilním palivům, neboť snižuje emise skleníkových plynů a podporuje využití obnovitelných zdrojů energie. Ekonomická výhodnost tohoto procesu a podpora legislativou usnadňují čím dál větší nasazení řepkového oleje ve výrobě biopaliv zejména v Evropské unii (Zhou *et al.*, 2020; Atabani *et al.*, 2012).

Kromě výroby biodieselu nachází řepkový olej uplatnění také v dalších průmyslových odvětvích. Díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem se stává vhodnou surovinou pro produkci vysoce kvalitních maziv, která jsou používána v metalurgii či strojírenství, kde je vyžadována vysoká tepelná stabilita. Dále je možné z řepkového oleje syntetizovat epoxidované oleje a další chemické deriváty, které se uplatňují při výrobě nátěrových hmot, lepidel či polymerních směsí. Tímto způsobem přispívá řepkový olej k rozvoji moderních technologií a podpoře udržitelného průmyslu (Teh *et al.*, 2025).

Celkově lze říci, že řepkový olej představuje strategicky významnou surovinu v moderním průmyslovém sektoru. Jeho chemické vlastnosti umožňují řadu technologických úprav, které vedou k tvorbě ekologicky šetrných a vysoce kvalitních produktů. Rovněž se očekává, že výzkum a technologický pokrok v oblasti zpracování řepkového oleje otevře nové možnosti jeho využití, a to nejen v oblasti biopaliv, ale i v dalších chemických a technologických aplikacích. Tato univerzálnost a adaptabilita dělá z řepkového oleje významný prvek moderního průmyslového rozvoje a důležitý nástroj ve snaze o udržitelnost a efektivitu výroby (Zhou *et al.*, 2020).

1.2.1 Složení řepkového oleje

V této kapitole se zaměříme podrobněji na složení řepkového oleje. Dominantní složkou řepkového oleje jsou mastné kyseliny, z nichž většina je ve formě triacylglycerolů. Významnou předností je nízký obsah nasycených mastných kyselin (C16:0 a C18:0), které tvoří obvykle méně než 7 % celkového profilu. Největší zastoupení má mononenasyčená kyselina olejová (C18:1, omega-9, cca 55 – 65 %), dále polynenasycená kyselina linolová (C18:2, omega-6, cca 20 %) a kyselina α -linolenová (C18:3, omega-3, cca 10 %). Tento profil je z hlediska zdraví velmi příznivý, jelikož přispívá ke snižování hladiny LDL cholesterolu a zlepšení poměru omega-6/omega-3 v lidské výživě. Složení mastných kyselin se liší v závislosti na odrůdě, geografickém původu a klimatických podmínkách. Moderní odrůdy, známé jako „canola“, mají výrazně snížený obsah kyseliny erukové, která je považována za potenciálně toxickou ve vyšších koncentracích (Shen *et al.*, 2023).

Další důležitou složkou řepkových olejů jsou bioaktivní složky. Jednou z nich jsou například tokoferoly známé také jako vitamín E. Řepkový olej je bohatý především na γ - a α -tokoferol, které plní významnou antioxidační funkci. Obsah tokoferolů v nerafinovaném oleji dosahuje až 600 – 800 mg/kg. Rafinace však může způsobit jejich částečný rozklad (Shen *et al.*, 2023).

Významnou bioaktivní složkou jsou také karotenoidy, to jsou červené, žluté a oranžové tetraterpenoidní pigmenty, které jsou univerzálně syntetizovány různými rostlinami. Jsou zodpovědné za barvu řepkového oleje. Celkový obsah karotenoidů v řepkovém oleji se může pohybovat v rozmezí 20 - 200 mg/kg. Obecně je známo, že obsah luteinu je vyšší než obsah β -karotenu (Shen *et al.*, 2023).

V menším množství jsou přítomny také fenolické látky, zejména kyselina ferulová. I když se jedná o minoritní složky, podílejí se významně na oxidační stabilitě oleje. Vedle fenolů byly

identifikovány i lignany, flavonoidy a další sekundární metabolity, jejichž antioxidační účinek přispívá ke kvalitě a trvanlivosti olejů (Shen *et al.*, 2023).

Řepkový olej také obsahuje relativně vysoké množství fytosterolů, zejména β -sitosterolu, kampesterolu a stigmasterolu. Tyto látky vykazují schopnost snižovat hladinu cholesterolu v krvi a zároveň působí jako antioxidanty. Celkový obsah fytosterolů se pohybuje mezi 500 – 1000 mg/kg oleje. Během tepelných úprav však dochází k jejich oxidaci za vzniku oxyfytoosterolů, které mohou mít naopak negativní biologické účinky (Shen *et al.*, 2023).

Ve výsledku bychom mohli chemické složení řepkového oleje shrnout jako kombinaci tělu prospěšných nenasyčených mastných kyselin, bioaktivních fytosterolů a antioxidantů. Tyto látky ovšem často degradují při rafinaci olejů nebo jejich tepelné úpravě a tím se z velké části ztrácejí tělu prospěšné látky jako vitamín E, flavonoidy, karotenoidy a fosfolipidy. Pro zachování co největšího množství živin je doporučen proces lisování za studena (Chew, 2020). Tyto složky dělají z řepkového oleje nejen významnou potravinu, ale také výchozí surovinu pro chemickou modifikaci mastných kyselin, například epoxidací nebo amidací, což je předmětem mnoha výzkumů v oblasti biopolymerů a zelené chemie (Shen *et al.*, 2023).

1.2.2 Výroba bionafty

Vzhledem k rostoucí spotřebě fosilních paliv a jejich ubývajícím zdrojům se pozornost vědců zaměřila na hledání alternativních zdrojů energie. Jedním z nich je například bionafta, která má podobné spalovací vlastnosti jako nafta. Tato ekologičtější varianta se vyrábí z rostlinných olejů, jako je například řepkový olej. Oproti naftě má hned několik výhod. Je vysoce biologicky odbouratelná a má minimální toxicitu. Může bez větších úprav nahradit motorovou naftu v mnoha různých aplikacích, například v kotlích a spalovacích motorech. Při spalování sice dosahuje menšího výkonu, ale naopak exceluje téměř nulovými emisemi síranů, aromatických sloučenin a dalších chemických látek škodlivých pro životní prostředí. Na rozdíl od nafty dochází při jejím spalování ke vzniku více kyslíku, což vede k dokonalému spalování a tím i snížení emisí (Atabani *et al.*, 2012).

Kromě řepkového oleje je možné použít i jiné jedlé rostlinné oleje jako je třeba slunečnicový, sójový, arašídový, palmový a kokosový olej. Další možností jsou i nejedlé oleje z rostlin, mezi které patří dávivec (*jatropha*), lnička (*camelina*) nebo bavlník (*gossypium*). Za možný zdroj lze považovat i živočišné tuky, mezi které patří hovězí lůj nebo rybí tuk. Při výrobě je však potřeba brát v úvahu i cenu a dostupnost plodiny/suroviny, z níž se bionafta vyrábí. Některé zdroje tvrdí, že samotná surovina představuje 75 % celkových nákladů na výrobu bionafty. Proto je

výběr nejlevnější suroviny zásadní pro zajištění nízkých výrobních nákladů bionafty. V minulém desetiletí se nejvíce bionafty vyrábělo právě z řepkového oleje (až 85 %) (Atabani *et al.*, 2012). Trend se však v posledních letech přesouvá k jiným zdrojům jako jsou jiné olejnaté rostliny, odpadní oleje z kuchyně nebo produkce olejů v řasách. V současné době se bionafta vyrábí z 34 % z palmového oleje, z 26 % sójového oleje, z 16 % řepkového oleje a z 11 % odpadních olejů. Zbytek tvoří další zdroje a živočišné tuky (Razzak *et al.*, 2025).

Využívání jedlých rostlinných olejů však vyvolává řadu obav, jako je potravinová versus palivová krize a velké ekologické problémy, nebo také vážné ničení životně důležitých půdních zdrojů, odlesňování a využívání velké části dostupné orné půdy. Navíc v posledních 10 letech ceny rostlinných olejů dramaticky vzrostly, což ovlivňuje ekonomickou životaschopnost průmyslu bionafty. Z dlouhodobého hlediska není použití takových jedlých olejů k výrobě bionafty proveditelné kvůli rostoucí propasti mezi poptávkou a nabídkou takových olejů v mnoha zemích. Například věnování veškeré sóji v USA na výrobu bionafty by pokrylo pouze 6 % poptávky po naftě (Atabani *et al.*, 2012).

Výrobu bionafty lze rozdělit do dvou fází. V první fázi dochází k extrakci oleje ze semen. Nejběžnějším postupem je mechanická extrakce za pomoci lisů. Výtěžky oleje dosahují hodnot okolo 60 – 80 % z oleje dostupného v semenech. Máme i další možnosti například extrakce rozpouštědly nebo enzymatická extrakce. Tyto postupy sice dosahují větší výtěžnosti, ale jsou časově i finančně náročnější. V druhé fázi se potom oleje upravují tak, aby měly vhodné vlastnosti podobné motorové naftě. Jedním ze způsobů je pyrolýza neboli tepelné krakování, kdy z triglyceridů vznikají alkany, alkeny, aromáty a karboxylové kyseliny. Tato metoda je jednoduchá, účinná a nezpůsobuje znečištění. Produkty mají vysoké cetanové číslo, které podobně jako oktanové číslo u benzínu udává kvalitu nafty. Dalším způsobem je prosté ředění nafty rostlinnými oleji. Tato metoda nevyžaduje žádný chemický proces. Dlouhodobé používání těchto směsí se nedoporučuje a tento přístup je obecně považován za problematický (Atabani *et al.*, 2012).

Jako nejlepší metoda úpravy rostlinných olejů je považována transesterifikace díky své nízké ceně a jednoduchosti. Při této reakci triglyceridy obsažené v oleji reagují s alkoholem (nejčastěji methanolem) za přítomnosti katalyzátoru, což vede k tvorbě methylesterů mastných kyselin (FAME) a glycerolu jako vedlejšího produktu. Využívání rostlinných olejů jako zdroj paliva vyvolává otázky ohledně produkce a ekonomické udržitelnosti. Nejnovější studie se zaměřují na využití například odpadních rostlinných olejů z kuchyní nebo ze smažení. Slibují

efektivnější nakládání s odpadními oleji a tím omezení skladování a kontaminaci životního prostředí. Tyto odpadní oleje jsou obecně levnější než panenské rostlinné oleje, což snižuje náklady na výrobu bionafty. Kromě toho má použití odpadních olejů za následek nižší uhlíkovou stopu ve srovnání s používáním čerstvých rostlinných olejů, protože přeměna stávajícího odpadu zabraňuje dalším emisím uhlíku z pěstování a zpracování nových plodin. Problém ovšem nastává při zpracování těchto odpadních olejů, které často obsahují nečistoty, jako jsou volné mastné kyseliny, voda a pevné částice, které snižují kvalitu bionafty a komplikují proces transesterifikace. Proto je nutné začlenit náročnější procesy předúpravy jako je esterifikace a sušení. Ty zvyšují náklady a složitost a heterogenní povaha odpadních olejů z různých zdrojů vede k nekonzistentním reakcím, což komplikuje vývoj univerzálního katalytického systému. Navzdory těmto překážkám představují odpadní oleje efektivní surovinu pro bionaftu a snižují škodlivé emise (Razzak *et al.*, 2025).

1.2.3 Výroba maziv z řepkového oleje

Maziva jsou látky používané ke snížení tření mezi povrchy, které jsou v kontaktu. Snížení tření snižuje tlak a teploty působící na pohyblivé části strojů, čímž dochází k menšímu opotřebení těchto součástí a prodlužuje se jejich životnost. Díky mazivům je provoz strojů ekonomicky výhodnější. Maziva navíc poskytují ochranu proti korozi a snižují oxidaci kovových částí. Pro správné fungování je důležité, aby maziva zůstala kapalná v širokém teplotním rozmezí, tedy aby měla vysoký bod varu a nízký bod tuhnutí. Dalšími klíčovými vlastnostmi jsou vysoký viskózní index, tepelná a hydraulická stabilita a vysoká odolnost vůči oxidaci (Uppar *et al.*, 2023).

Nejčastěji se používají maziva z minerálních olejů. Ty se vyrábějí z vysoce rafinované, čištěné a zpracované ropy. Mají mnoho využití v automobilovém, leteckém a železničním průmyslu. Vzhledem k jejich příznivým vlastnostem je jejich spotřeba enormní. Nicméně při jejich použití, například ve spalovacích motorech, může docházet ke vzniku škodlivých emisí, jelikož část maziva může proniknout do spalovací komory, kde se spálí a vytvoří nespálené uhlovodíky a kouř. Problematická je rovněž likvidace použitých minerálních olejů, které obsahují karcinogenní a mutagenní látky, a představují proto významnou ekologickou zátěž (Uppar *et al.*, 2023).

Mezi další hojně používané látky pro výrobu maziv je syntetický olej, ten se vyrábí z ropných složek, které jsou uměle syntetizovány a dochází k tvorbě syntetického maziva. Syntetický olej má oproti minerálním olejům řadu výhod, včetně lepší tekutosti při nízkých teplotách, oxidační

stability a tepelné stability. Používá se jako náhrada ropných rafinovaných olejů při provozu v extrémních teplotních podmínkách. Na rozdíl od tradičních maziv na bázi ropy a živočišných tuků se při lisování kovů používají syntetické oleje, které poskytují ekologické a další výhody. Nevýhodou těchto maziv ovšem je jejich cena, syntetický olej stojí dvakrát až čtyřikrát více než konvenční olej (Uppar *et al.*, 2023).

Novou alternativní variantou jsou biomaziva, která nabízejí srovnatelný nebo někdy lepší mazací výkon s menší zátěží pro životní prostředí. Biomaziva pocházejí z rostlinných olejů, odpadního kuchyňského oleje nebo živočišných tuků, díky čemuž jsou biologicky odbouratelná (Singh *et al.*, 2017) a netoxická ve srovnání s mazivy na bázi ropy. Tato biomaziva mají žádoucí vlastnosti, které jsou příznivé v aplikacích při řezání kovů, v letadlech, v těžkých strojích a hydraulice. Rostlinné oleje mohou sloužit sami o sobě jako maziva, ovšem díky jejich vysoké heterogenitě a špatné oxidační stabilitě a špatným vlastnostem při nízkých teplotách, se často chemicky upravují pro získání lepších vlastností. Pro řepkový olej se nejvíce používá dvojitá transesterifikace. Nejdříve se mastné kyseliny nechají zreagovat s methanolem za vzniku methylesterů a následně dochází k druhé transesterifikaci s vícemocnými alkoholy jako například trimethylolpropan nebo neopentylglykol. Kromě dvojité transesterifikace se používají další postupy pro úpravu rostlinných olejů jako třeba hydrolýza, epoxidace a následné otevření oxiranového kruhu nebo hydrogenace (Teh *et al.*, 2025; Syahir *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2017).

Podobně jako u bionafty se k výrobě biomaziv používají jak jedlé, tak i nejedlé oleje. Stejně tak se dají použít i kuchyňské odpadní oleje. Pro jejich úpravu se používají stejné procesy jako u čerstvých olejů. Například vědecký tým Encinar *et al.* (2020) dokázal úspěšně syntetizovat z řepkového a ricinového oleje biomazivo vhodné pro vysokoteplotní aplikace díky své odolnosti vůči změně viskozity při zvýšené teplotě. Využili k tomu dvojitou transesterifikaci za použití pentaerythritolu a izopropoxidu titaničitého jako katalyzátoru. Mnoho dalších skupin se zaměřilo na syntézu podobných biomaziv s využitím rozvětvených alkoholů nebo využití epoxidační reakce (Encinar *et al.*, 2020; Seng Soi *et al.*, 2022).

1.3 Methylestery mastných kyselin

Jak již bylo zmíněno, FAME jsou estery vznikající transesterifikací triglyceridů, obsažených v rostlinných olejích, s methanolem za přítomnosti kyselého nebo zásaditého katalyzátoru. Tento proces je klíčový pro výrobu bionafty, neboť FAME mají fyzikální vlastnosti podobné konvenčnímu naftovému palivu, ale s výhodou vyšší biologické odbouratelnosti a nižší toxicity.

Dále je tento proces důležitý jako mezikrok při syntéze nátěrových hmot, změkčovadel a polymerních materiálů, které vznikají následnou epoxidací nebo hydroformylací. Kromě methanolu lze při transesterifikaci možné použít i jiné alkoholy. Například při výrobě maziv se používají rozvětvené alkoholy, které zajišťují lepší mazací vlastnosti (Kleinová *et al.*, 2013; Seng Soi *et al.*, 2022).

Při syntéze a používání FAME z řepkového oleje byly zjištěny nevýhody spojené s vysokou cenou vstupních surovin a konkurencí s potravinářským průmyslem. Bylo také zjištěno, že pokud nejsou FAME stabilizovány, mají náchylnost k oxidační degradaci. Kontakt s kovovými povrchy, vystavení přímému slunečnímu záření a vzduchu tuto degradaci urychluje. Celková stabilita závisí na koncentraci antioxidantů. Ty se v řepkovém oleji přirozeně nacházejí, ovšem mohou chybět v důsledku rozdílného složení olejů nebo díky jejich eliminaci při chemických procesech. Proto se v některých případech přidávají antioxidanty, aby se zabránilo rozkladu FAME. Jako příklad můžeme uvést třeba butylhydroxytoluen, který v hmotnostní koncentraci 0,1 % dokáže úspěšně stabilizovat FAME po dobu 2 měsíců (Kleinová *et al.*, 2013). Průmyslové využití FAME bylo již zmíněno v kapitolách o biomazivech (1.2.3) a o bionaftě (1.2.2).

1.4 Epoxidované estery nenasycených mastných kyselin

Nenasycené vazby v řetězcích mastných kyselin představují reaktivní místa, kde mohou rostlinné oleje a jejich deriváty podléhat několika chemickým přeměnám, jako je hydroxylace, karboxylace, hydrogenace, epoxidace a oxidace. Tyto reakce vedou ke vzniku celé řady cenných produktů. V této práci budeme věnovat naši pozornost zejména epoxidaci – reakci, při níž se vytváří mezi dvěma sousedními uhlíky, původně tvořícími dvojnou vazbu, tříčlenný oxiranový kruh obsahující atom kyslíku. Tento kruh je velmi reaktivní a umožňuje další funkční modifikace. Epoxidované rostlinné oleje lze tedy použít jako výchozí materiály pro výrobu alkoholů, diolů, polyolů, karbonylových sloučenin, hydroxyesterů, N-hydroxyalkylamidů a polymerů, jako jsou polyuretany. Uplatnění nacházejí také jako změkčovadla a stabilizátory v PVC. Dále se také uplatňují v biologicky rozložitelných obalových materiálech, reaktivních ředidlech pro laky, či jako základ pro maziva s dobrou odolností při nízkých i vysokých teplotách. Použití epoxidovaných rostlinných olejů jako změkčovadel je rozhodně hlavním důvodem, proč tyto sloučeniny přitahují zájem. Produkty některých reakcí totiž slibují nahrazení ftalátů. Ftaláty jsou skupina sloučenin, jejichž použití je v Evropské unii od července 2020 omezeno v textiliích určených k přímému kontaktu s kůží, včetně oděvů, a ve velkém množství výrobků, jako jsou dětské doplňky, podlahové krytiny, potahované textilie a papír, matrace a obuv (Cogliano *et al.*, 2024a).

V následujících kapitolách se budu podrobněji věnovat nejen samotnému mechanismu epoxidace, ale i významu a možnostem využití epoxidovaných methylesterů mastných kyselin, jako je výroba změkčovadel, nátěrových hmot, plastů a dalších.

1.4.1 Průběh epoxidace

Pro epoxidaci organických sloučenin se běžně používá Priležajevova reakce, která spočívá v přeměně alkenů na epoxid při použití peroxokyseliny jako oxidačního činidla. V případě této práce byly jako substráty použity nenasyčené mastné kyseliny získané z řepkového oleje. Reakce probíhá ve dvoufázovém systému, kde nosič reakce, typicky karboxylová kyselina s krátkým řetězcem, jako je kyselina mravenčí nebo octová, je perhydrolyzován peroxidem vodíku za vzniku perkarboxylové kyseliny ve vodné fázi. Tato peroxokyselina je převedena do olejové fáze, kde reaguje s dvojnou vazbou mastné kyseliny nebo jejího esteru a připojuje tak atom kyslíku. Tímto způsobem vzniká epoxid a karboxylová kyselina se přesouvá zpět do vodné fáze, kde opět podléhá perhydrolyze. Jedná se o spontánní a vysoce exotermní reakci, u níž však může docházet i k vedlejším reakcím jako je například otevření oxiranového kruhu. Tím se snižuje výtěžek epoxidu a místo toho nám vznikají hydroxylové deriváty (Cogliano *et al.*, 2024b).

Pro urychlení průběhu a zvýšení konverze se používají různé katalyzátory. Nejčastějším katalyzátorem umožňujícím epoxidaci jsou anorganické kyseliny. Nejúčinnější z nich je koncentrovaná kyselina sírová. Obecně platí, že zvýšení teploty a vyšší koncentrace kyseliny zkracují reakční dobu k dosažení maximálních hodnot konverze. Za optimální se považuje teplota v rozmezí 50 – 60 °C, molární poměr 1,5 – 2,1 peroxidu vodíku k dvojným vazbám, molární poměr 0,5 – 0,7:1 kyseliny octové k dvojným vazbám a hmotnost kyseliny sírové odpovídající 2 % hmotnosti vodné fáze (Mudhaffar a Salimon, 2010; Hájek *et al.*, 2023).

Další možnou cestou je katalýza epoxidace pomocí enzymů, zejména imobilizovanou lipázou B (*Candida antarctica*), která umožňuje chemoenzymatickou syntézu epoxidů v mírných podmínkách. Proces obvykle probíhá ve dvou krocích: nejprve esterifikací nenasyčených kyselin s alkoholem, následovanou perhydrolyzou a tvorbou perkarboxylových kyselin, které dále reagují na epoxidy. Výběr alkoholu výrazně ovlivňuje účinnost esterifikace i následné epoxidace. Peroxid vodíku slouží jako oxidační činidlo, přičemž jeho koncentrace a způsob dávkování zásadně ovlivňují stabilitu enzymu – vyšší teploty a nadbytek H₂O₂ vedou k inaktivaci lipázy. Přesto lze pomocí této metody dosáhnout dobrých výtěžků epoxidovaných produktů za ekologicky šetrných podmínek, přičemž hlavní výzvou zůstává zajištění

dlouhodobé stability enzymu a optimalizace procesu pro průmyslové využití (Mudhaffar a Salimon, 2010).

Existují i další katalyzátory, které je možné použít k úspěšné epoxidaci nenasycených mastných kyselin. Patří mezi ně například katalyzátory na bázi wolframu, u nichž není nutné používat rozpouštědlo. Pro reakci jsou potřebná pouze oxidační činidla, tedy přítomnost vzduchu (kyslíku) a peroxidu vodíku, a katalyzátor na bázi fosfowolframátu. Tato reakce dosahuje dobrých výsledků i při relativně nižších teplotách (40 °C) (Mudhaffar a Salimon, 2010).

Zajímavý je i přístup využití porézních molekulových sítí obsahující niob při epoxidační reakci. Jedná se o praktickou alternativu vzhledem k používání běžných méně stabilních titanových nebo méně aktivních zirkoniových katalyzátorů. Tento přístup je rovněž považován za vhodný a dosahuje dobrých výsledků. Navíc není nutné používat silně kyselé prostředí a nevznikají tak vedlejší produkty (Dworakowska *et al.*, 2017).

Celkově lze říci, že epoxidace nenasycených mastných kyselin z řepkového oleje je vysoce efektivní a užitečná metoda pro modifikaci přírodních olejů a jejich přeměnu na hodnotné deriváty vhodné pro chemický průmysl. Volba optimálních podmínek pro tuto reakci, jako je teplota, molární poměr reaktantů a reakční doba, má zásadní vliv na výsledek procesu. Kromě tradičních chemických metod se stále více využívají biokatalytické přístupy, které jsou šetrnější k životnímu prostředí a energeticky efektivnější (Cogliano *et al.*, 2024b).

1.4.2 Výroba plastifikátorů a změkčovadel

Během posledního desetiletí se polyvinylchlorid (PVC) stal jedním z nejpoužívanějších termoplastů pro řadu komerčních i domácích aplikací, jako jsou dětské hračky, kojenecké potřeby, zdravotnické potřeby, obalové materiály a další. Pro zlepšení vlastností PVC se přidávají vhodná změkčovadla, která upravují jeho mechanické vlastnosti. Většina změkčovadel ovšem není chemicky vázána k polymernímu řetězci PVC, a díky tomu se změkčovadla uvolňují do okolního prostředí. Studium těchto sloučenin, jejich toxických a karcinogenních vlastností, je důležité z hlediska veřejného zdraví a prevence související s nežádoucími účinky (Hosney *et al.*, 2018).

Při zpracování PVC se používá mnoho změkčovadel, ale nejvíce používanou skupinu tvoří ftalátové estery, které se připravují z ropy. Celosvětově představují více než 80 % trhu s polyvinylchloridovými změkčovadly. Většina ftalátů je dobře známa svou toxicitou a může způsobovat poruchy lidského reprodukčního systému a endokrinních hormonů. Při jejich expozici může také docházet ke zhoršení funkce plic, což může vést až k alergickým

onemocněním. Byla také sledována souvislost mezi vznikem astmatu a zvýšenou koncentrací ftalátů u těhotných matek. To vše vedlo v posledních letech k omezení nebo úplnému zákazu některých ftalátů používaných v kosmetických přípravcích, v hračkách a dalších výrobcích určených pro děti (Hosney *et al.*, 2018). Mezi tyto zakázané ftaláty v Evropské unii patří například diethylhexylftalát, butylbenzylftalát nebo třeba dibutylftalát (Vogel *et al.*, 2023).

Alternativou zmiňovaných ftalátů by mohlo být využití rostlinných olejů zejména sójového a řepkového oleje. Ty se k získání potřebných vlastností upravují procesem epoxidace, jak již bylo blíže vysvětleno v předchozí kapitole. Nejvíce šetrná k životnímu prostředí je epoxidace v chemoenzymatickém systému, tedy za přítomnosti lipázy. Probíhá za nižších teplot 25 – 50 °C, za přítomnosti malého množství enzymu a nevznikají žádné přebytečné produkty a ani není nutná manipulace s koncentrovanými kyselinami (Hosney *et al.*, 2018). Některé studie se zabývají i syntézou polyolů z epoxidovaných rostlinných olejů, které by se také mohly využívat jako změkčovadla. Výsledné acylované polyoly vykazují v kombinaci s methanolem dobré mechanické vlastnosti (He *et al.*, 2020).

Stejně tak jako u výroby bionafty a biomaziv, je ekonomicky a ekologicky výhodné využívat k syntéze těchto látek odpadní oleje. Ty ovšem často nemají tak čisté triglyceridy a směsi často nemají stejné složení nenasycených a nasycených triglyceridů. Ve studii publikované Rahim *et al.* (2024) byl navržen a proveden proces syntézy epoxidovaných methylesterů mastných kyselin. Pro lepší výtěžnost byly nejdříve triglyceridy převedeny za přítomnosti methanolu na methylestery tak, aby bylo možné lépe oddělit nasycené a nenasycené mastné kyseliny. K jejich oddělení bylo využito komplexotvorné reakce za přítomnosti močoviny a methanolu. Mechanismem reakce je tvorba komplexů močoviny s nasycenými mastnými kyselinami, které se následně zachycují při filtraci v Büchnerově nálevce. Ze zbylého filtrátu byl ve vakuu odpařen methanol a výsledná směs methylesterů nenasycených mastných kyselin byla promyta vodou za účelem odstranění zbytků močoviny a methanolu. Nakonec byla z filtrátu odpařena přebytečná voda. Nasycená frakce byla poté získána rozpuštěním komplexů močoviny. Vědecká skupina se také zaměřila na posouzení zavedení daných postupů do praxe ve velkém měřítku, roční produkce epoxidů v řádech tisíců tun za rok. Po zhodnocení všech nákladů na výrobu a odhadovaných příjmů z výroby epoxidů a glycerolu, byl projekt shledán jako proveditelný z hlediska rizikovosti a návratnosti financí. To vše dokazuje dobré vyhlídky na využití odpadních olejů k výrobě změkčovadel, bionafty a polymerních maziv (Rahim *et al.*, 2024).

Změkčovadla syntetizovaná z rostlinných olejů jsou tedy velmi slibným řešením při nahrazování konvenčních ftalátových změkčovadel. Jejich hlavní výhodou je lepší biologická odbouratelnost a výrazně nižší toxicita, neboť neobsahují aromatické struktury, které jsou spojovány s endokrinními poruchami a dalšími zdravotními riziky. Díky svému původu z obnovitelných surovin přispívají k udržitelnějšímu chemickému průmyslu a snižují závislost na fosilních zdrojích. Ekologický dopad jejich výroby je menší nejen z hlediska emisí skleníkových plynů, ale i kvůli možnosti lokální produkce z odpadních nebo vedlejších zemědělských produktů. Několik studií navíc potvrdilo, že změkčovadla na bázi rostlinných olejů dokážou při mísení s PVC upravit jeho mechanické a termální vlastnosti srovnatelně s ftaláty. Například epoxidovaný sójový olej nebo směsné biozměkčovadla vedou ke zlepšení pružnosti, zachování transparentnosti a zvýšení tepelné stability výsledného polymerního materiálu, aniž by docházelo k migraci změkčovadla z plastu v takové míře jako u ftalátů. Kromě toho mohou některá bio-změkčovadla vykazovat synergický efekt, kdy kromě plastifikační funkce zároveň stabilizují polymer vůči tepelné degradaci, což dále rozšiřuje jejich potenciální využití ve zpracování plastů pro citlivé aplikace, například v medicíně nebo potravinářství (Hosney *et al.*, 2018).

1.4.3 Výroba polyuretanů a jejich průmyslové využití

Polyuretany (PU) jsou syntetické polymery vznikající reakcí mezi polyoly a izokyanáty, přičemž je pro ně charakteristická tvorba uretanové vazby (Schéma 1). Výsledný materiál má širokou škálu vlastností a aplikací. Tradiční syntéza PU využívá petrochemické polyoly a izokyanáty, jako je toluendiizokyanát a methylen-difenyldiizokyanát, které jsou známé svou toxicitou. Tyto izokyanáty jsou klasifikovány jako látky škodlivé pro lidské zdraví, což může způsobit podráždění dýchacích cest a také tyto látky jsou podezřelé z karcinogenity. Navíc syntéza izokyanátů často zahrnuje použití fosgenu, vysoce toxického plynu, což představuje další ekologické a bezpečnostní výzvy (Campana *et al.*, 2024).

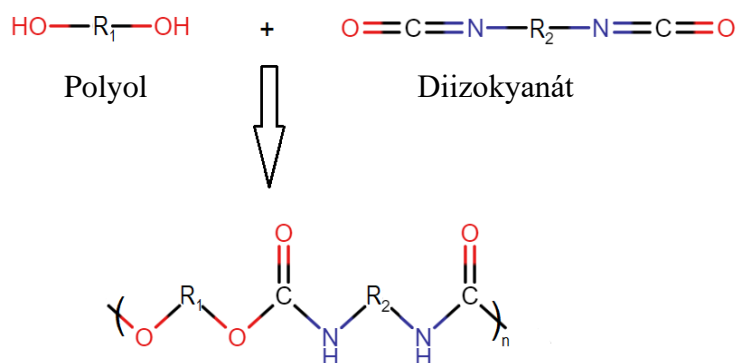


Schéma 1: Vznik uretanové vazby (Paraskar *et al.*, 2021)

Vzhledem k těmto problémům se výzkum zaměřuje na vývoj udržitelnějších a ekologičtějších alternativ. Jedním z přístupů je nahrazení petrochemických polyolů polyoly získanými z rostlinných olejů, jako je řepkový, sójový nebo ricinový olej. Tyto přírodní oleje obsahují nenasyčené mastné kyseliny, které lze chemicky modifikovat prostřednictvím epoxidace, hydroformylace nebo transesterifikace za vzniku polyolů vhodných pro syntézu PU. Různé složení mastných kyselin v odlišných rostlinách vede k tvorbě jiných směsí polyolů a tím pádem i syntéze PU s jinými vlastnostmi. Příkladem je ricinový olej, který již sám o sobě obsahuje ze 85 – 90 % kyselinu ricinolejovou. Ta se liší od kyseliny olejové pouze navázanou hydroxylovou skupinou na 12. uhlíku. Díky tomu má další vazebné místo pro navázání izokyanátů, což je při syntéze PU velmi výhodné (Campana *et al.*, 2024).

Kromě nahrazení petrochemických polyolů je také snaha o nahrazení izokyanátů, které mají značnou toxicitu. Tento přístup využívá alternativní chemické reakce, například mezi cyklickými karbonáty a aminy, k tvorbě polyuretanových struktur. Ačkoli neizokyanátové PU představují slibnou cestu k ekologičtějším PU, jejich průmyslové využití je zatím omezené a vyžaduje další výzkum a vývoj (Campana *et al.*, 2024).

PU mají široké využití, například se používají jako nátěrové materiály. Ve studii od Alam *et al.* (2022) byl použit řepkový olej spolu s kyselinou gallovou a toluendiizokyanátem k syntéze PU s dobrými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi. Ovšem po proměření hydrofobicity a tepelné stability bylo zjištěno, že výsledný produkt má stále prostor pro zlepšení svých vlastností pomocí jiných modifikací. Další studie se zabývá například i syntézou nátěrových hmot s využitím nanočástic oxidu křemičitého. Takovéto materiály vykazují velmi dobré chemické a fyzikální vlastnosti, jsou odolné a schnou rychleji než PU bez nanočástic. (Alam *et al.*, 2022; Kaikade a Sabnis, 2023).

Dalším využitím je také tvorba PU lepidel, která se používají zejména v obuvnickém, obalovém, automobilovém a nábytkářském průmyslu. Dlouhý volný řetězec polyolu rostlinného oleje hraje významnou roli ve zvyšování hydrofobních vlastností. Ty zabraňují pronikání molekul vody do lepidel, které mohou hydrolyzovat esterové vazby, a to zvyšuje odolnost vůči hydrolyze. Ovšem v přítomnosti kyselin a zásad mají tendenci snadno hydrolyzovat, což má za následek zhoršení pevnosti slepených spojů (Kaikade a Sabnis, 2023).

Velmi významným zpracováním jsou PU pěny. Kdy nejdříve dochází k epoxidaci řepkového oleje, následně jsou oxiranové kruhy otevřeny pomocí mikrovln za přítomnosti ethylenglykolu a kyseliny sírové a dochází k tvorbě polyolů. Ty byly potom v různých poměrech smíchány

s polyoly na ropné bázi. Byl sledován rozdíl mezi vlastnostmi čistých petrochemických polyolů a směsi s rostlinnými polyoly. Směsi vykazovaly podobné vlastnosti, ale lišily se v hustotě pěny. Rostlinné PU pěny měly menší komůrky ve své mikrostruktúře, to způsobilo vyšší pevnost pod tlakem, ale na druhou stranu menší pružnost (Dworakowska *et al.*, 2012).

PU na bázi rostlinných olejů se také mohou používat jako elastomery, což jsou polymery s vysokou tažností. Ty ovšem nebyly připraveny pomocí epoxidace, ale bylo využito hydroformylace methylesterů mastných kyselin. Pro komerční použití je doporučováno optimalizovat použité postupy s cílem vytvořit polymer s co nejlepšími vlastnostmi (Sonnenschein *et al.*, 2013).

1.5 Reakce epoxidů s aminy

Aminy za vhodných podmínek (za přítomnosti katalyzátoru a za vyšších teplot) dokáží otevřít oxiranový kruh u epoxidovaných FAME, a dokonce se navázat na jeden z atomů uhlíku bývalého oxiranového kruhu. Výsledné látky mohou sloužit jako prekurzory pro syntézu PU, které mohou být použity jako nátěrové hmoty nebo dokonce jako antibakteriální látky. Ve studii od Bakhshi *et al.* (2013) byly připraveny PU na bázi sójového oleje. Autoři nejprve epoxidovali sójový olej a následně ho nechali reagovat s anilinem za použití 1-methylimidazolium tetrafluoroborátu jako ekologického katalyzátoru. Tato reakce vedla k otevření epoxidového kruhu a vytvoření fenylaminového polyolu. Následnou methylovací pomocí methyljodidu vznikl kvartérní polyol obsahující dimethylfenylamoniumjodidové skupiny. Pro optimalizaci fyzikálních, mechanických a biologických vlastností byly kvartérní polyol a podobný polyol bez kvartérních amoniových skupin smíchány v různých poměrech a následně reagovány s diizokyanátem za vzniku zesíťovaných polyuretanových povlaků. Dále byla hodnocena cytotoxicita daných PU a také jejich baktericidní účinky. Byl potvrzen účinek na usmrcování gram negativních (*Escherichia coli*) i gram pozitivních bakterií (*Staphylococcus aureus*). Tento účinek je připisován uvolňování jodidu z kvartérních aminových skupin. Dále bylo zjištěno, že fyzikální a chemické vlastnosti (například pevnost v tahu, tvrdost, teplota skelného přechodu) lze upravit změnou koncentrace hydroxylových a kvartérních amoniových skupin (Bakhshi *et al.*, 2013).

Polyoly z řepkového oleje mohou být také připraveny pomocí transamidační reakce řepkového oleje s diethanolaminem (DEA) nebo triethanolaminem (TEA), kteří za teplot pro DEA 140 °C a pro TEA 170 °C a za přítomnosti katalyzátoru octanu zinečnatého, dokáží vytvářet di- a triethanolamidy. Jako vedlejší produkty vznikají aminoestery, kdy je nahrazen alkylový

zbytek na esteru pomocí DEA nebo TEA. Takto připravené polyoly mají vyšší reaktivnost s izokyanáty zásluhou většího množství hydroxylových skupin. Díky tomu tyto materiály mají dobré vlastnosti jako třeba pevnost v tahu, odolnost a teplotní stabilitu (Stirna *et al.*, 2013).

I další studie se zabývají podobnými reakcemi aminů s epoxidovanými methylestery mastných kyselin. Například reakce epoxidovaného methylesteru kyseliny olejové s anilínem, za přítomnosti etherátu fluoridu boritého ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), vede na produkty sekundárních aminů, terciálních aminů a amidů. Reakce byla sledována při teplotách 30 °C a 60 °C. Jednotlivé produkty 4-krokové reakce byly sledovány v čase a pomocí IR spekter byly odhaleny specifické absorpční pásy terciálních a sekundárních aminů, které potvrzují postupnou syntézu jednotlivých meziproductů. Při porovnání teplot bylo jasně dokázáno, že vyšší teplota urychluje reakci (Del Río *et al.*, 2011).

1.6 Použité analytické metody

1.6.1 Elementární analýza

Elementární analýza představuje klíčovou analytickou metodu sloužící ke stanovení základního elementárního složení organických i anorganických látek, zejména obsahu uhlíku (C), vodíku (H), dusíku (N) a síry (S). Tato metoda se používá zejména ke kontrole kvality syntetizovaných organických sloučenin. V této práci byla využita instrumentální metoda založená na teplotní degradaci vzorku za přítomnosti kyslíku, konkrétně pomocí přístroje Flash 2000 CHNS Analyzer (Thermo Fisher Scientific). Princip metody spočívá v rychlé teplotní degradaci vzorku, který je navážen do cínové kapsle a zaveden do vysokoteplotní spalovací pece vyhřáté na teplotu okolo 1000 °C. Vzorek se spaluje v proudu čistého kyslíku, čímž dojde k jeho úplné oxidaci na jednoduché plyny – oxid uhličitý (CO₂), vodní páru (H₂O), oxid siřičitý (SO₂) a oxidy dusíku, které jsou následně redukovány na molekulární dusík (N₂) v přítomnosti redukčního činidla. Po spálení jsou vytvořené plyny unášeny inertním plynem (helium) do krátké kolony, určené pro plynovou chromatografii, kde dojde k jejich oddělení a následné detekci pomocí detektoru tepelné vodivosti (TCD). Detektor zaznamenává signály jednotlivých složek, které jsou vyhodnoceny a kvantifikovány na základě kalibrace se známými standardy (Eksperiandova *et al.*, 2011).

Výsledkem analýzy jsou hmotnostní procenta jednotlivých prvků ve vzorku, která jsou zásadní zejména při charakterizaci syntetizovaných organických sloučenin a potvrzení jejich empirického složení. Výhodou této metody je její vysoká přesnost (dokáže stanovit zastoupení prvku s odchylkou 0,3 %), rychlost analýzy (10 minut) a možnost plně automatizovaného měření, které minimalizuje chyby způsobené obsluhou. Metoda elementární analýzy je běžně využívána v oblasti organické syntézy, petrochemie, environmentálních věd, zemědělství či potravinářství, a představuje tak základní analytický nástroj pro stanovení čistoty a složení látek. (Eksperiandova *et al.*, 2011; Evaluation of analytical instrumentation. Part XIX CHNS elemental analysers, 2006) V kontextu této práce byla použita k ověření složení produktů reakcí epoxidovaných esterů mastných kyselin s aminy, kde poskytla důležité informace o přítomnosti a zastoupení dusíku jako indikátoru navázaného aminu.

1.6.2 Nukleární magnetická rezonance

Nukleární magnetická rezonance (NMR) je analytická technika založená na magnetických vlastnostech jader atomů s nenulovým spinem, konkrétně jader s lichým atomovým číslem. Pro analýzu jsou tedy nejvhodnější izotopy ¹H, protože mají výrazně detekovatelné magnetické

vlastnosti. Jádra izotopů s nulovým spinem (např. ^{12}C , ^{14}N a ^{16}O) nejsou pro analýzu vhodná, protože nemají výrazné magnetické vlastnosti. Nicméně ale lze sledovat i méně běžné izotopy (např. ^{13}C nebo ^{15}N), které rovněž vykazují magnetické vlastnosti. Tato jádra mají vnitřní moment hybnosti nazývaný spin, který má jak velikost, tak směr. Rotující jádro generuje elektrický proud, který vytváří magnetická pole a magnetický moment, který je charakterizován kvantovým číslem jaderného spinu označovaný I . V nepřítomnosti jakéhokoli vnějšího pole je nukleární magnetický moment uspořádán náhodně a nepravidelně. Ovšem pod vlivem pevného jednotného silného magnetického pole B_0 je spinový systém polarizován a nukleární magnetická vzdálenost se vyrovnává podél směru magnetického pole. Směr tohoto pole se pohybuje s určitou frekvencí, která je úměrná intenzitě magnetického pole B_0 . Tato frekvence se nazývá Larmorova frekvence (ω_0), která je dána vztahem: $\omega_0 = B_0 \gamma$, kde γ je gyromagnetický poměr neboli velikost jaderných magnetických poměrů (Elsayed *et al.*, 2022; Hatzakis, 2019; Marion, 2013; Yao *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2021).

Schopnost atomárního rozlišení NMR je vnitřně spojena s výskytem chemického posunu. Ve spektru NMR je velikost nebo intenzita rezonance zobrazena podél jedné frekvenční osy (v případě 1D NMR) nebo několika os (pro vícerozměrné NMR). Chemický posun se obvykle vyjadřuje v ppm (parts per milion) vzhledem ke standardu. Chemické posuny v ppm lze tedy porovnávat mezi soubory dat zaznamenanými při různé intenzitě pole (Marion, 2013).

Nukleární magnetická rezonance byla vyvinuta v roce 1945 dvěma americkými vědci, Felixem Blochem a Edwardem M. Purcellem, kteří byli za svou práci oceněni v roce 1952 Nobelovou cenou za fyziku. Podruhé byla Nobelova cena v této oblasti udělena v roce 1991 švýcarskému vědci Richardu R. Ernstovi za chemii, který se zasloužil o zavedení 2D NMR (Marion, 2013; Shampo *et al.*, 2012).

1.6.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (IR) se zabývá absorpcí molekul v infračervené oblasti mezi vlnovými délkami 0,8 – 100 μm (vlnočty 12000 – 100 cm^{-1}). Nejčastěji se pro měření využívá oblast ohraničená vlnočty 4000 a 400 cm^{-1} , tzv. střední infračervená oblast. Vibrační (popř. vibračně-rotační) přechod je vyvolán absorpcí příslušného kvanta infračerveného záření molekulou a v infračerveném spektru se projeví jako absorpční pás definovaný vlnočtem absorpčního maxima, šířkou pásu a intenzitou absorpce, vyjádřenou absorbancí nebo transmitancí (Andrew Chan a Kazarian, 2016).

Nejtradičnějšími metodami jsou transmisní techniky, které snímají intenzitu infračerveného záření po průchodu vzorkem. Pro snímání transmisních spekter bezvodých vzorků se používají kyvety z vhodného materiálu bromid draselný a chlorid sodný, který dokáže propustit infračervené záření. Délka optické dráhy se potom pohybuje v mm. Jejich nevýhodou ovšem je jejich rozpustnost ve vodě, alkoholech a kyselinách, proto byly pro analýzu takovýchto vzorků vyvinuty jiné odolnější materiály. Vhodným materiálem je například selenid zinku (ZnSe), z kterého se nejenom mohou vyrábět kyvety, ale hlavně krystaly využívané v odrazných (reflexních) technikách. Tyto metody vyhodnocují záření odražené od vzorku. Jednou z odrazných technik je metoda zeslabeného úplného obrazu ATR (Attenuated Total Reflectance), ta je vhodná jak pro silně absorbující kapalné a viskózní vzorky, pasty, gely, polymerní vrstvy i práškové vzorky. Výhodou této metody je rychlá a jednoduchá analýza bez složité úpravy vzorku (Araújo *et al.*, 2011; Andrew Chan a Kazarian, 2016).

ATR se často kombinuje s infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR). Při této metodě dochází k převedení interferometricky získaného signálu pomocí matematické operace (Fourierova transformace) na infračervené spektrum. Tato metoda poskytuje přesné a rychlé výsledky bez nutnosti úpravy vzorku před analýzou, proto byla vybrána jako vhodná pro sledování funkčních skupin ve výsledných produktech. Mezi hledané skupiny patřil například oxiranový kruh, esterová a hydroxylová skupina nebo charakteristické signály pro aminy (Araújo *et al.*, 2011).

Využití FTIR je mnohem širší, než by se na první pohled mohlo zdát. Tato metoda se uplatňuje nejen v klasické chemické analýze, ale nachází své místo i v biologických a medicínských vědách. Její schopnosti je možné využít pro studium buněk, jejich organel nebo třeba i proteinů a biofarmaceutik, kde poskytuje cenné informace o sekundární struktuře a změnách v konformaci. Díky bezkontaktnímu měření a schopnosti analyzovat vodné i pevné vzorky je

FTIR zvláště vhodná pro sledování biologických procesů v reálném čase, často i bez nutnosti značení nebo destrukce vzorku (Andrew Chan a Kazarian, 2016; Tiernan *et al.*, 2020; Glassford *et al.*, 2013).

1.6.4 Plynová chromatografie

Vznik plynové chromatografie je neoddelitelně spojen se jmény významných vědců Archera Martina, Richarda Syngeho a Anthonyho Jamese. Martin a Synge se již na počátku 40. let 20. století zabývali separací směsí aminokyselin, přičemž v roce 1941 vyvinuli kapalinovou rozdělovací chromatografii. Ve své práci zároveň naznačili možnost využití chromatografie i pro separaci plynů, ačkoli tehdy ještě neposkytli žádné experimentální důkazy. V roce 1944 pak vyvinuli také papírovou chromatografii, která se rychle rozšířila, ale později byla téměř zcela nahrazena účinnější tenkovrstvou chromatografií (Bartle a Myers, 2002; Kolomnikov *et al.*, 2018).

Zatímco Synge se dále věnoval analýze proteinů a separaci biologicky aktivních látek, Martin pokračoval ve výzkumu společně s Jamesem. Výsledkem jejich práce byl v roce 1952 vynález plyno-kapalinové chromatografie, v níž jako mobilní fáze slouží inertní nosný plyn a jako stacionární fáze netěkavá kapalina nanesená na pevný nosič. Tato nová metoda si brzy získala širokou pozornost odborné veřejnosti a položila základy moderní plynové chromatografie. Martin, Synge a James jsou tak dnes právem považováni za její zakladatele, což bylo podpořeno i udělením Nobelovy ceny Martinu a Syngemu za jejich přínos v oblasti chromatografických metod (Kolomnikov *et al.*, 2018).

Plynová chromatografie (GC) je analytická separační metoda sloužící k analýze těkavých organických i anorganických sloučenin. Princip GC je založen na rozdílné distribuci analytů mezi mobilní a stacionární fází. Vzorek je do systému zaveden injektorem, kde je zpravidla okamžitě odpařen, a poté je transportován proudem nosného plynu skrze kolonu (stacionární fáze). Kolona je hlavním prvkem plynového chromatografu. V našem případě jsme použili kolonu HP-5 (polydimethyl siloxan s 5 % fenylových skupin) (Zenkevich *et al.*, 2004). Dalším důležitým prvkem je nosný plyn (mobilní fáze). V našem případě jsme jako mobilní fázi použili helium. Plyn vychází z tlakové lahve přes zařízení pro řízení tlaku do injektoru vzorku. Spolu se vzorkem poté prochází do kolony. Během průchodu kolonou dochází k separaci složek vzorku na základě jejich různých interakcí se stacionární fází, což má za následek různé retenční časy. Nosný plyn postupně všechny složky z kolony „vymyje“ a složky směsi jsou poté detekovány na základě jejich chemických nebo fyzikálních vlastností. Detektor umístěný

na konci kolony zaznamenává výstupní signál ve formě chromatogramu, ze kterého je možné kvantitativně i kvalitativně vyhodnotit přítomné látky (Bartle a Myers, 2002).

Pro náš experiment byl použit plamenově ionizační detektor (FID), který se vyznačuje téměř univerzální odezvou na organické sloučeniny, nízkými detekčními limity, dlouhodobou stabilitou a rychlou odezvou. FID detekuje organické sloučeniny na základě počtu atomů uhlíku, přičemž jeho odezva je jen málo ovlivněna strukturou těchto sloučenin. Princip detekce spočívá ve spalování organických látek ve vodíkovo-vzduchovém plameni, při kterém vznikají nabitě částice. Ty jsou zachyceny sběrnou elektrodou za přítomnosti vysokého napětí a přeměněny na elektrický signál pomocí citlivého zesilovače. Díky minimálnímu vnitřnímu objemu a rychlé odezvě nedochází k výraznému rozšíření pásma signálu. Výkon (FID) je primárně ovlivněn poměrem průtoků nosného plynu, vodíku a vzduchu, stejně jako geometrií detektoru (zejména velikostí trysky a polohou sběrné elektrody). Odezva FID zůstává stabilní v poměrně širokém rozsahu podmínek, což umožňuje flexibilní nastavení bez výrazného snížení výkonu (Poole, 2015).

Dominantní reakcí v plameni je spalování organických sloučenin na CO_2 a H_2O , přičemž tvorba iontů probíhá jako vedlejší proces. Tvorba iontů probíhá v podstatě ve dvou krocích – (1) tvorba radikálů a (2) chemická ionizace těchto radikálů reakcí s atomárním nebo molekulárním kyslíkem v excitovaných stavech (Poole, 2015).

FID vykazuje téměř lineární odezvu, protože ionizační proces je považován za reakci prvního řádu. Organické sloučeniny jsou při spalování postupně fragmentovány, často až na metan, který má stabilní vazby a poskytuje jednotný signál. Proto je odezva FID úměrná počtu efektivních atomů uhlíku ve sloučenině. Látky obsahující heteroatomy (O, N, S, halogeny) dávají nižší odezvy kvůli nižší míře ionizace jejich spalovacích produktů (Poole, 2015).

2 CÍLE

Cílem této práce je zaměřit se na reakce epoxidovaných methylesterů mastných kyselin se třemi námi zvolenými aminy (benzylamin, N-(1-naftyl)-ethylendiamin, ethylendiamin), které by potenciálně mohli vytvářet požadované produkty. K charakterizaci výsledných produktů bych chtěl využít následující analytické metody:

- Elementární analýza bude využita ke stanovení procentuálního zastoupení dusíku v připravených produktech. Tento údaj je důležitý pro ověření navázání aminů na epoxidované methylestery mastných kyselin, neboť nárůst obsahu dusíku signalizuje úspěšnost reakce.
- Nukleární magnetická rezonance (NMR) bude sloužit ke strukturální charakterizaci produktů. Pomocí této metody bude možné potvrdit přítomnost aromatických aminů a sledovat úbytek signálů odpovídajících oxiranovým kruhům, což naznačuje jejich otevření během reakce.
- K dalšímu sledování přítomnosti aminů a hydroxylových skupin vzniklých po otevření oxiranového kruhu chci využít infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací.
- Plynová chromatografie (GC) bude použita pro ověření přeměny epoxidových skupin a případně také pro separaci a identifikaci vzniklých produktů.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce bylo zkoumání reakcí epoxidovaných methylesterů mastných kyselin s třemi vybranými aminy a následný monitoring vznikajících produktů pomocí vhodných analytických metod. V další části bylo také naším záměrem připravit epoxidované methylestery mastných kyselin z řepkového oleje. Ty analyzovat stejnými technikami a porovnat výsledky ze směsí dodanou panem docentem Martinem Hájkem.

3.1 Použité chemikálie a přístrojové vybavení

3.1.1 Chemikálie a plyny

- Acetonitril p.a. (PENTA s.r.o.; Praha; ČR)
- Benzylamin (Sigma-Aldrich s.r.o., Steinheim, Německo)
- Cyklohexan p.a. (PENTA s.r.o.; Praha; ČR)
- Diethylether (PENTA s.r.o.; Praha; ČR)
- Dibutylether (Lachema a.s., Brno, ČR)
- Dichlormethan p.a. (PENTA s.r.o.; Praha; ČR)
- Dusík: N₂ 4.0, UN 1066, (Linde Gas a.s., Praha, ČR) •
- Etherát fluoridu boritého (Sigma-Aldrich s.r.o., Steinheim, Německo)
- Ethylendiamin · HCl (Loba chemie, Vídeň, Rakousko)
- Helium: He 5.0, UN 1046, (Linde Gas a.s., Praha, ČR)
- Hydrogen uhličitán sodný p.a. (Lach-Ner s.r.o., Neratovice, ČR)
- Hydroxid sodný perličky p.a. (PENTA s.r.o.; Praha; ČR)
- Chloroform-d (Sigma-Aldrich s.r.o., Steinheim, Německo)
- Kyselina mravenčí 98% p.a. (PENTA s.r.o.; Praha; ČR)
- Kyseliny sírová 96% p.a. (PENTA s.r.o.; Praha; ČR)
- Methanol p.a. (PENTA s.r.o.; Praha; ČR)
- MĚŘO (epoxidované methylestery mastných kyselin z řepkového oleje; doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.; Univerzita Pardubice; ČR)
- N-(1-naftyl)-ethylendiamin · HCl (Výzkumný ústav organických syntéz a.s., Rybitví, Pardubice)
- n-hexan p.a. (PENTA s.r.o.; Praha; ČR)
- Peroxid vodíku 30% p.a. (PENTA s.r.o.; Praha; ČR)
- Síran hořečnatý bezvodý čistý (Lach-Ner s.r.o., Neratovice, ČR)
- Tetramethylamonium jodid (Lachem a.s., Brno, ČR)

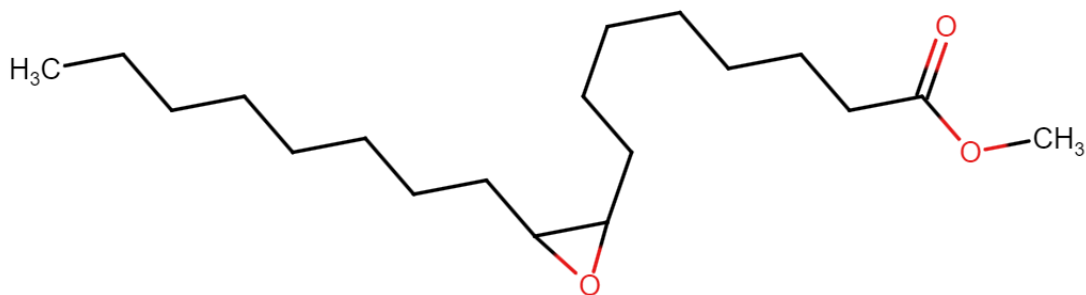
- Uhličitan sodný dekahydrát p.a. (Lach-Ner s.r.o., Neratovice, ČR)
- Vodík: H₂ 5.0, UN 1049, (Linde Gas a.s., Praha, ČR)
- Vzduch: O₂ 20 %, N₂ 80 %, UN 1956 (Linde Gas a.s., Praha, ČR) •

3.1.2 Přístrojové vybavení a laboratorní pomůcky

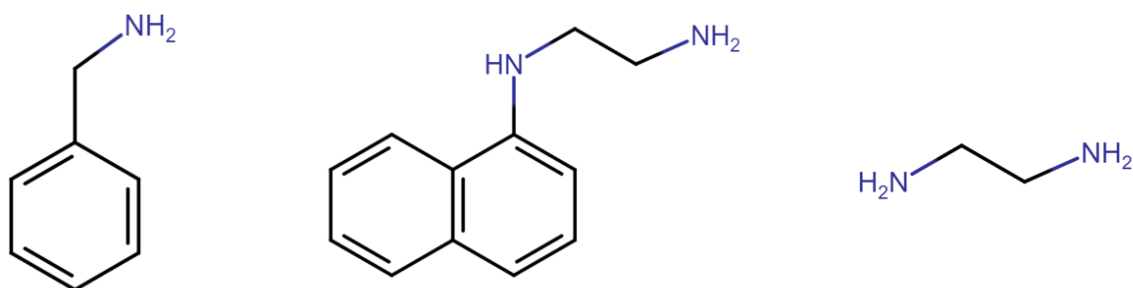
- Automatické pipety (Eppendorf, Hamburk, Německo)
- Flash 2000 CHNS Analyzer (ThermoFisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA)
- GC systém 7890A (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)
- Chromatografické krimpovací vialky s hliníkovými uzávěry (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)
- Inserty do chromatografických vialek (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)
- Kádinky s objemy do 150 ml (SIMAX, Sázava, Česká republika)
- Kolona HP-5 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA)
- Krimpovací kleště (Agilent Technologies, Santa Clara, USA)
- Nicolet iS50 FT-IR (Nicolet CZ, Praha, Česká republika)
- Plastové špičky na automatické pipety (Eppendorf, Leipzig, Německo)
- Skleněné zkumavky (Sartorius, Ústí nad Labem, Česká republika)
- Zkumavky PYREX (Barloworld Scientific Group Limited, Stone, Velká Británie)

3.2 Syntéza produktů

Všechny reakce v kapitolách 2.2 a 2.3 byly prováděny v Technologickém pavilonu v části spadající pod Ústav enviromentálního a chemického inženýrství, který se nachází na adrese Doubravice 41, Pardubice. K syntéze produktů byla použita směs epoxidovaných methyl esterů mastných kyselin z řepkového oleje (MĚŘO dále označována jako EPO1) dodaná panem doc. Ing. Martinem Hájkem, Ph.D. o hmotnosti 300 g. Hlavní složkou EPO1 je epoxidovaný methyl-oleát, jeho strukturní vzorec je zobrazen na **Obrázku 1**. Dále pak byly vybrány 3 aminy (benzylamin, ethylendiamin, N-(1-naftyl)-ethylendiamin), které jsme chtěli navázat na molekuly epoxidovaných mastných kyselin. Strukturní vzorce jsou zobrazeny na **Obrázku 2**. K tomu bylo v některých případech použito katalyzátorů (tetramethylamonium jodid a etherát fluoridu boritého). Reakce probíhaly v prostředí cyklohexanu či dibutyletheru. Celkem bylo připraveno 7 produktů označených zkratkami VJ1 až VJ7. Reakce se od sebe lišili, jak výběrem organického rozpouštědla, tak i reakční dobou a přítomností katalyzátorů. Postup syntézy se lišil především při použití jiného organického rozpouštědla, proto jsou postupy v další kapitoly rozděleny na reakce v cyklohexanu a dibutyletheru.



Obrázek 1: Strukturální vzorec epoxidovaného methyl-oleát



Obrázek 2: Strukturální vzorce aminů – zleva benzylamin, N-(1-naftyl)-ethylendiamin) a ethylendiamin

Reakce benzylaminu s epoxidovaným methyl-oleátem je zobrazena na **Schématu 2**, kdy za vhodných podmínek vzniká produkt methyl-9-(benzylamino)-10-hydroxyoktadekanoát dále označován jako PRODUKT1. Ten by případně mohl reagovat s další molekulou benzylaminu. Proto byl nastaven molární poměr 1:2 epoxidovaného methyl-oleátu ku aminům. Druhá reakce je zobrazena na **Schématu 3**. Výslednou sloučeninu můžeme pojmenovat jako N-benzyl-9-(benzylamino)-10-hydroxyoktadekanamid dále jako PRODUKT2. Očekáváme, že reakce na **Schématu 2** by mohla probíhat stejným způsobem i pro zbylé dva aminy.

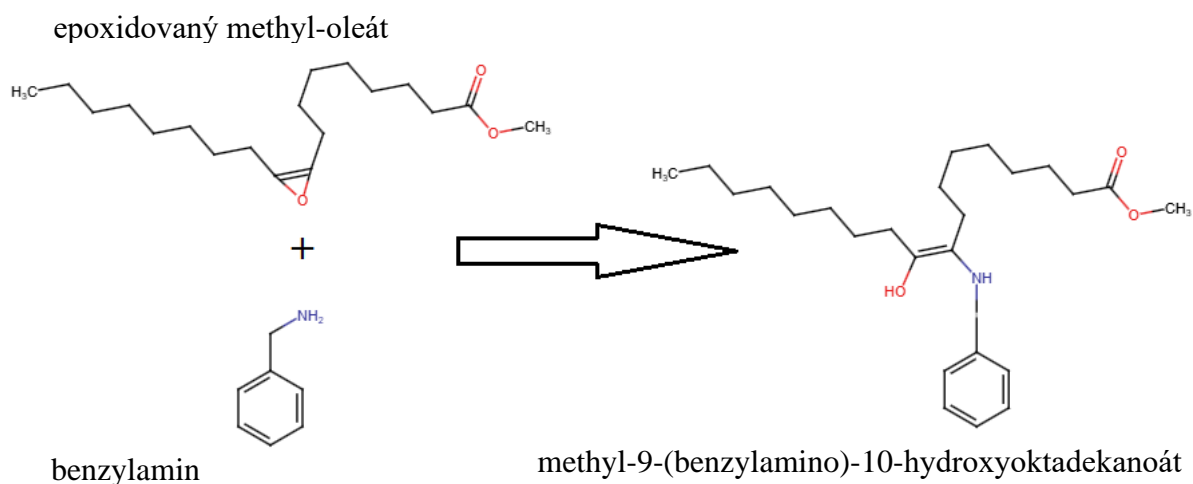


Schéma 2: Schéma reakce benzylaminu s epoxidovaným methyl-oleátem za vzniku methyl-9-(benzylamino)-10-hydroxyoktadekanoát

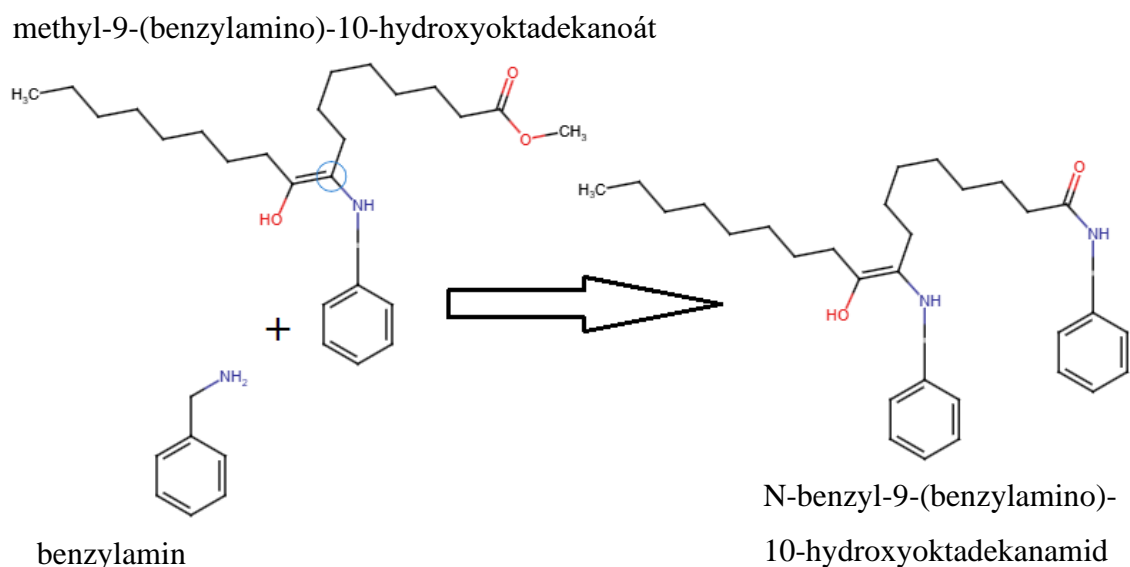


Schéma 3: Schéma reakce benzylaminu s methyl-9-(benzylamino)-10-hydroxyoktadekanoát za vzniku N-benzyl-9-(benzylamino)-10-hydroxyoktadekanamid

3.2.1 Reakce v cyklohexanu

Reakce v cyklohexanu (teplota varu 81 °C) proběhla u experimentů označených VJ1, VJ2, VJ3, VJ5. U všech těchto reakcí byl použit benzylamin. Jednotlivé syntézy se lišily hlavně v reakční době a použití katalyzátoru. V průběhu reakce byla sledována teplota v reakční směsi, teplota odcházejících par a teplota olejové lázně. V následujících bodech je popsán pracovní postup pro pokus VJ2

Pracovní postup pro syntézu VJ2

- Do kulaté 2-hrdlé baňky (100 ml) opatřené elektromagnetickým mícháním, ponořené do olejové lázně bylo naváženo nejdříve 0,2 g tetramethylamonium jodidu (1 mmol) k němu bylo přidáno 8,7 g EPO1 (27,84 mmol). Směs byla promíchána krouživými pohyby v ruce, ale kvarterní sůl se v methyl-oleátu nerozpustila. Následně bylo přidáno 8,5 g benzylaminu (79,29 mmol).
- Ke kulaté baňce byl připojen Liebigův chladič a také teploměr měřící teplotu reakční směsi (po oddestilování organického rozpouštědla potom měřil jenom teplotu par nad kapalinou). Druhý teploměr byl připojen na chladič za účelem sledování teploty odcházejících par. Na chladič byla dále napojena baňka s plochým dnem (250ml). Do ní bylo jímáno pomocí destilace organické rozpouštědlo. Chladič byl také připojen na protékající vodu a u vývodu baňky s plochým dnem byla umístěna ještě baňka s aktivním uhlím, sloužící jako pojistka, proti unikajícím parám.
- K roztoku oleátu a benzylaminu bylo přidáno 165 ml (128,2 g) cyklohexanu. Za stálého míchání byla směs postupně zahřívána pomocí olejové lázně až na teplotu 110 °C. Byla sledována teplota směsi a teplota par unikajících do chladiče.
- Celková doba zahřívání byla 125 minut, přičemž destilace organického rozpouštědla proběhla mezi 18 a 70 minutou (vydestilováno 121,8 g cyklohexanu). Směs byla poté ponechána reagovat až do 125 minuty.
- Poté byla 2-hrdlá baňka zchlazena ve vodní lázni a do směsi byl přidán roztok složený z 10 ml 14 % kyseliny sírové a 40 ml destilované vody (51,2 g). Tímto byla reakce ukončena.
- Reakční směs byla ještě míchána 25 minut. Následně byla přelita do dělicí nálevky (250 ml). Po dalších 30 minutách byla odpuštěna vodná fáze, jejíž hmotnost činila 58,2 g. Výsledná hmotnost produktu u reakce VJ2 byla 13,9 g. **Tabulka 1** popisuje teplotní průběh reakce. V Tabulce 4 a v Tabulce 5 jsou potom uvedeny všechny podstatné údaje, které byly zaznamenány během syntézy.
- Následně byly vzorky vysušeny bezvodým síranem hořečnatým a analyzovány pomocí technik NMR, FTIR, GC-FID a elementární analýzy. Podrobněji popsáno v kapitole 2.4.

Tabulka 1: Teplotní průběh reakce VJ2

Reakční doba (min)	Teplota olejové lázně (°C)	Teplota reakční směsi (°C)	Teplota odcházejících par (°C)
0	20	20	20
5	61	35	22
10	90	65	26
15	102	80	29
18	105	82	80
20	106	82	81
27	107	82	81
31	110	78	82
37	110	82	82
44	110	82	82
47	110	82	82
51	110	83	83
60	109	85	84
70	112	90	80
72	112	91	75
75	112	91	69
79	114	91	64
83	120	92	57
86	116	92	50
90	112	91	42
95	110	90	37
100	110	90	33
107	109	90	32
115	109	89	32
120	110	89	32
125	109	88	31

3.2.2 Reakce v dibutyletheru

Další tři reakce byly provedeny v prostředí dibutyletheru. V každé z tří reakcí byl použit jiný amin. Pro reakci označenou VJ4 byl použit N-(1-naftyl)-ethylendiamin, pro reakci VJ6 byl použit ethylendiamin a konečně pro reakci VJ7 opět benzylamin. Kvůli volbě jiného rozpouštědla, s vyšší teplotou varu 140,8 (°C), byly směsi zahřívány po delší dobu za vyšších teplot. Jelikož však nedošlo k oddestilování celého objemu dibutyletheru, byla do reakční směsi přidána destilovaná voda, aby došlo k oddestilování zbytku dibutyletheru. Následující odrážky popisují postup reakce EPO1 s benzylaminem v prostředí dibutyletheru. Produkt této reakce byl označen jako VJ7. Teplotní průběhy destilací jsou zobrazeny v **Tabulce 2 a Tabulce 3**.

Pracovní postup pro syntézu VJ7

- Do kulaté 2-hrdlé baňky opatřené elektromagnetickým mícháním, ponořené do olejové lázně bylo naváženo nejdříve 6,4 g methyl-oleátu (20,48 mmol) a 6,5 g benzylaminu (60,66 mmol). Dále bylo přidáno 110,8 g (138 ml) dibutyletheru. Za stálého míchání bylo přidáno 0,2 ml etherátu fluoridu boritého.
- Reakční aparatura byla sestavena stejným způsobem, jako u reakcí v cyklohexanu.
- Za stálého míchání byla směs postupně zahřívána pomocí olejové lázně až na teplotu 168 °C. Byla sledována teplota směsi a teplota par unikajících do chladiče.
- Směs byla takto zahřívána po dobu 22 h a 30 minut, než byla teplota olejové lázně snížena na 100 °C. Oddestilováno bylo 95 ml dibutyletheru s hmotností 75,7 g. Zbylý ether bylo potřeba odstranit ze směsi destilací za přítomnosti vody.
- Reakční směs byla zahřívána za stálého míchání v olejové lázni vytemperované na 154 °C. Po prvním přídavku (98,7 g) destilované vody byla směs zahřívána po dobu 58 minut, než byl změřen objem destilátu a do reakční směsi byl přidán druhý přídavek (98 g) destilované vody. Následně se směs destilovala dalších 59 minut za stejných podmínek.
- Po první hodině bylo vydestilováno 32,5 ml vody a 18,5 ml dibutyletheru. Dále byl postupně odebírán destilát. Celkově bylo oddestilováno 20 ml (16,3 g) dibutyletheru a 138,5 g vody.
- Po ochlazení bylo do směsi přidáno 11 g destilované vody a 10,2 g 14 % kyseliny sírové. Takto ochlazená směs byla míchána 20 minut a poté přelita do děličky.
- Směs se dělila dobře. Asi po 30 minutách byla oddělena tmavá organická vrstva od slabě nažloutlé vodné vrstvy. Vzorek byl uchován do dvou lékovek. Hmotnost vzorku činila 11,7 g a 2,3 g. Zbytek vodné vrstvy byl ještě rozdělen během týdne v dělicí nálevce a bylo ještě odděleno 1,3g vzorku a 72,7 g vodné fáze. Celková hmotnost vzorku tedy byla 15,3 g.
- Stejně jako předešlých vzorků byl přidán bezvodý síran hořečnatý a vzorky byly podrobeny stejným analýzám.

Tabulka 2: Teplotní průběh reakce VJ7 v dibutyletheru

Reakční doba (min)	Teplota olejové lázně (°C)	Teplota reakční směsi (°C)	Teplota odcházejících par (°C)
0	25	24	21
9	86	60	25
17	127	103	34
22	147	123	90
28	155	132	95
37	156	138	102
43	163	140	130
49	165	142	134
55	164	142	131
60	162	143	126
70	166	144	135
75	167	145	138
84	167	145	139
95	165	145	137
112	168	147	145
165	168	152	146
510	167	153	67
1345	167	155	56
1385	92	80	41

Tabulka 3 Teplotní průběh reakce VJ7 po přidání destilované vody

Reakční doba (min)	Teplota olejové lázně (°C)	Teplota reakční směsi (°C)	Teplota odcházejících par (°C)
0	74	42	30
9	98	60	33
15	126	87	65
22	140	97	96
32	140	98	98
42	147	99	99
53	147	99	99
58	144	81	66
68	150	100	99
78	152	100	99
88	152	100	99
98	153	100	100
111	154	100	100
117	154	100	100

V následujících dvou tabulkách (**Tabulka 4 a 5**) jsou pro přehlednosti shrnuty jednotlivé reakce, jejich výtěžky, reagující aminy i rozpouštědlo.

Tabulka 4: Shrnutí syntetických reakcí EPO1 s aminy-1. část

Označení produktu	Hmotnost EPO1 (g)	Hmotnost aminu (g)	Doba reakce (min)	Výtěžek (g)	Maximální teplota reakční směsi (°C)
VJ1	6,7	7,1	150	8,2	90
VJ2	8,7	8,5	125	13,9	91
VJ3	6,2	6,0	195	6,8	87
VJ4	6,7	10,7	250	6,9	153
VJ5	6,3	7,0	237	8,4	114
VJ6	6,8	2,7	1350	3,1	145
VJ7	6,4	6,5	1385	15,3	153

Tabulka 5: Shrnutí syntetických reakcí EPO1 s aminy-2. část

Označení produktu	Amin	Katalyzátor	Rozpouštědlo
VJ1	benzylamin	NE	cyklohexan
VJ2	benzylamin	tetramethylamonium jodid	cyklohexan
VJ3	benzylamin	BF3 etherát	cyklohexan
VJ4	N-(1-naftyl)-ethylendiamin	NE	dibutylether
VJ5	benzylamin	BF3 etherát	cyklohexan
VJ6	ethylendiamin	NE	dibutylether
VJ7	benzylamin	BF3 etherát	dibutylether

3.3 Příprava epoxidovaných methylesterů mastných kyselin z řepkového oleje

Pro přípravu epoxidovaných byly využity poznatky ze studie Hájek et al. (2023). V prvním kroku byla provedena transesterifikace (EST1) methanolem a v druhém kroku došlo k epoxidaci za přítomnosti peroxidu vodíku a kyseliny mravenčí. Epoxidaci jsme prováděli dvakrát, dále jsou označovány jako EPO2 a EPO3.

3.3.1 Příprava methylesterů

Jako první bylo potřeba připravit methylestery, již mnohokrát ozkoušenou reakcí s methanolem v alkalickém prostředí. Následující odrážky shrnují pracovní postup syntézy methylesterů.

Pracovní postup pro syntézu EST1

- V tomto případě reakce probíhala ve velké kulaté 3-hrdlé baňce (1000 ml) opatřené elektromagnetickým mícháním, ponořené do vodní lázně. Do ní bylo nejdříve naváženo 80,8 g (101 ml) methanolu a 0,6 g hydroxidu sodného. Reakční baňka byla dále opatřena teploměrem a zpětným chladičem připojeným na chladicí kapalinu (voda). Po rozpuštění KOH bylo přidáno 723,9 g (802 ml) řepkového oleje značky Kaufland classic (reines Rapsöl).
- Směs byla poté zahřívána ve vodní lázni se zvyšující se teplotou až do 70 °C. Nejdříve se vytvořili dvě nemísitelné směsi a postupným zahříváním se obě vrstvy spojily.
- K spojení fází došlo asi po 25 minutách reakční, kdy směs dosahovala teploty 50 °C.
- Průběh reakce popisuje následující **Tabulka 6**.
- Po ukončení reakce byla reakční směs ochlazena a přelita do dělicí nálevky (1000 ml). Následně bylo oddělena glycerolová fáze od vzniklých methyl esterů. Glycerolová fáze vážila 37,1 g. Fáze methyl esterů činila 714,9 g (806 ml). Poté byla tato fáze použita k syntéze epoxidovaných methyl esterů nenasycených mastných kyselin.

Tabulka 6: Teplotní průběh syntézy methylesterů mastných kyselin z řepkového oleje

Reakční doba (min)	Teplota vodní lázně (°C)	Teplota reakční směsi (°C)
0	40	30
4	55	45
12	60	50
20	65	50
32	70	49
39	70	48
45	70	50
54	71	52
61	73	55
71	75	57
80	77	59
90	79	60
104	79	60
117	85	63
135	90	67
142	92	69
150	95	70

3.3.2 Příprava epoxidů

Z produktů EST1 byly následně syntetizovány EPO2 a EPO3. Reakční doba těchto dvou experimentů se velmi lišila. Obě reakce byly chlazeny ve vodní lázni. Následující odrážky popisují reakci EPO3.

Pracovní postup pro syntézu EPO3

- Do kulaté 250 ml 3-hrdlé baňky opatřené elektromagnetickým mícháním, zpětným chladičem a teploměrem, ponořené do vodní lázně bylo naváženo nejdříve naváženo 22 g (25 ml) methyl-oleátu a za míchání postupně přidáno 6,2 g (0,137 mol; 5 ml) koncentrované kyseliny mravenčí a 0,1 ml koncentrované kyseliny sírové.
- Poté byl do směsi přidáván 30 % peroxid vodíku celkově 17,4 g (15,5 ml). Peroxid byl nadávkován v 5 přídavicích po zhruba 3-4 ml. Byla sledována teplota reakční směsi po dobu 180 minut, teplotní průběh je zobrazen v **Tabulce 7**. Pak byl ke směsi přidán roztok dekahydrátu uhličitanu sodného 19,4 g (0,0678 mol) rozpuštěno v 50 ml destilované vody. Po přidavku došlo k bouřlivé neutralizační reakci a teplota reakční směsi stoupla na 30 °C. Po uklidnění reakční směsi bylo ještě přidáno do reakční baňky 0,2 g hydrogenuhličitanu sodného.
- Takto byla směs ještě 15 minut míchána a následně přelita do děličky. Ještě téže den byla oddělena organická fáze od vodné. Vodná fáze měla hmotnost 86,7 g a výsledný produkt vážil 20,3 g. Obě fáze byly zakalené. To značilo přítomnost vody. Po přidání sušidla (bezvodý síran hořečnatá) se roztok viditelně pročistil. Po vysušení byli vzorky EPO2 a EPO3 analyzovány stejnými metodami jako produkty VJ1 až VJ7 a EST1.

Tabulka 7: Teplotní průběh epoxidace pro EPO3

Reakční doba (min)	Teplota reakční směsi (°C)
0	21
2	22
3	24
4	25
5	26
7	27
9	25
12	25
16	22
25	22

Tabulka 7: Teplotní průběh epoxidace pro EPO3 – pokračování

Reakční doba (min)	Teplota reakční směsi (°C)
44	22
60	23
95	24
123	24
153	24
175	24
180	25

3.4 Analýza produktů

Všechny uvedené látky připravené v předcházejících postupech byly analyzovány pomocí technik NMR, GC-FID, FTIR a elementární analýzy.

3.4.1 Plynová chromatografie

Analýzy GC-FID byly prováděné pod dohledem paní Ing. Bc. Martiny Špryncové Ph.D. na Katedře biologických a biochemických věd v budově HB-B na adrese Studentská 573, Pardubice. Pro analýzu byl použit přístroj GC 7890A od firmy Agilent Technologies. Ten byl vybaven automatickým dávkovačem, univerzální kolonou HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) a detektorem FID, pro univerzální detekci organických molekul. Jako inertní plyn bylo použito helium.

Všechny vzorky na analýzu GC-FID byly připraveny stejně, do zkumavek PYREX s uzavíratelným hrdlem. Do každé zkumavky bylo napipetováno okolo 5 mg vzorku. Naneštětí kvůli velké viskozitě některých vzorků byly pipetované větší hmotnosti. Následně byly vzorky naředěny na koncentraci 1 mg/ml hexanem, který byl vybrán jako nejvhodnější rozpouštědlo. Jelikož například v acetonitrilu a methanolu se vzorky VJ7 a VJ4 nerozpouštěli úplně nebo tvořili zákal. Vzorky VJ1 – VJ7, EST1, EPO1 – EPO3 byli proměřeny za následujících podmínek separace.

Nástřik vzorku při 300 °C, 0,2 µl, Split mode 1:10

Průtok nosného plynu (Helium) 1ml/minutu

Teplota detektoru 300 °C

150 °C (1 minutu) → 5 °C / minutu → 300 °C (2) → 33 minut

3.4.2 Nukleární magnetická rezonance

Vzorky pro NMR byly připraveny smícháním jedné kapky vzorku s cca 200 μl deuterovaného chloroformu CDCl_3 . Smíchané vzorky byly přelity do kyvet určených pro NMR analýzu a byly proměřeny pomocí metody NMR na Katedře obecné a anorganické chemie. Naše analýzy byly proměřeny jen pro spektra vodíku. Ve spektrem jsem se hlavně zaměřili na úbytek epoxidových absorpčních pásů a na nové píky patřící aromatickým aminům.

3.4.3 Elementární analýza

Vzorky na elementární analýzu museli být zbaveny vody, kvůli interferencím obsahu vodíku. Vysušené vzorky byly předloženy na elementární analýzu (C, H, N, S), která byla provedena na automatickém elementárním analyzátoru Flash 2000 CHNS Analyzer od firmy ThermoFisher Scientific. Tato analýza byla provedena ve Středisku elementární analýzy patřící pod Ústav organické chemie a technologie Univerzity Pardubice. Měření bylo provedeno dvakrát a výsledky jsou zpracovány v další kapitole. Byly proměřeny vzorky pouze epoxidů a připravených produktů VJ1 – VJ7.

3.4.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

IR spektra byla změřena na přístroji Nicolet iS50 FT-IR od firmy Nicolet CZ. Vzorky byly změřeny reflexní technikou s použitím modulu ATR. Oblast skenů byla nastavena v rozsahu od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} , rozlišení bylo 4 cm^{-1} a počet skenů byl 25. Jako pozadí byl zvolen okolní vzduch a kromě všech vzorků VJ, EPO a EST byly změřeny ještě všechny tři aminy, aby mohli být spektra porovnána s produkty syntetických reakcí.

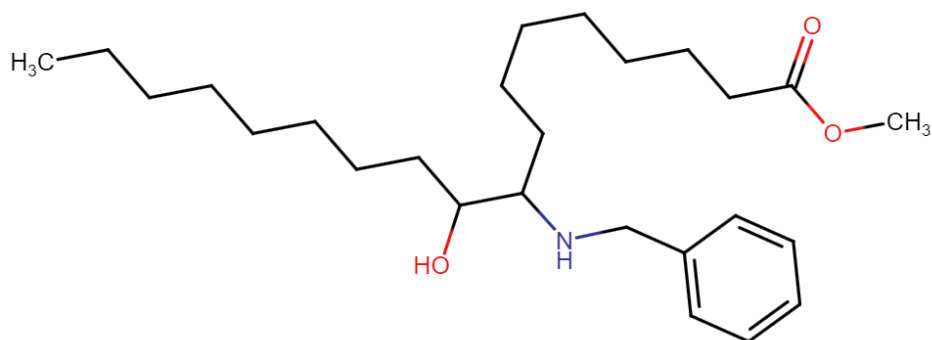
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro lepší orientaci v následujícím textu bych rád nejprve představil strukturu kapitol a důvody jejich členění. Nejdříve budou krátce diskutovány hodnoty a výsledky ze syntetických reakcí. Tedy vliv teploty, rozpouštědla a katalyzátorů. Další kapitola 3.2 se bude zabývat pouze elementární analýzou, je to proto, abychom mohli lépe porovnat výsledky složení prvků mezi jednotlivými vzorky. V dalších kapitolách se budu věnovat již jednotlivým produktům, tak aby byl lépe určen výsledek z analýz NMR, IR a GC. Nakonec bych se chtěl také krátce věnovat i syntéze epoxidovaných esterů a jejich porovnání s naší výchozí látkou EPO1.

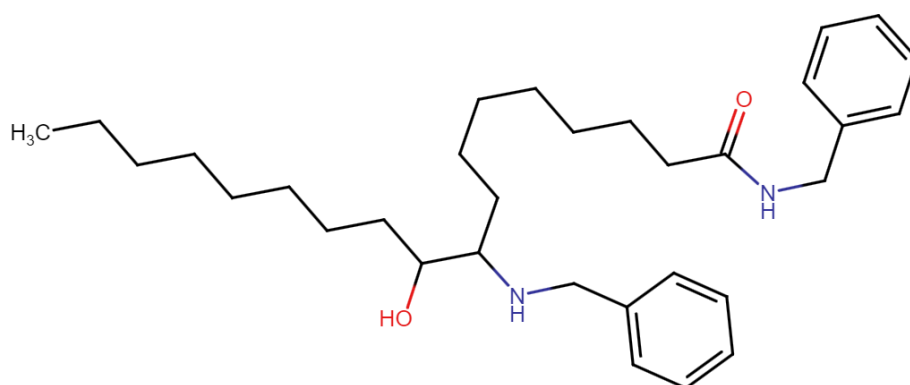
4.1 Syntetické reakce

Reakce EPO1 s aminy byly nastaveny tak, aby jejich látkové množství bylo v poměru 1:2, tedy aby se dvě molekuly aminu mohli navázat na 1 molekulu epoxidovaného methyl oleátu. Je ale nutné podotknout, že ani samotný řepkový olej neobsahuje 100 % nenasycených mastných kyselin natožpak kyseliny olejové. Z toho vyplývá, že aminy byly ve všech reakcích v nadbytku a můžeme čekat spíše úbytek výtěžku. I vzhledem k tomu, že jak EPO, tak i některé z produktů jsou viskózní a při syntetických reakcích mohou zůstat na laboratorním skle. S tím souvisí i to, že jejich pipetování pomocí plastových špiček je značně obtížné. Bylo zjištěno, že připravené produkty VJ7, VJ4 a VJ6, nejsou příliš rozpustné v methanolu a acetonitrilu. Vzorky VJ1, VJ2, VJ3, EPO1, EPO2, EPO3 a EST1 nevykazovaly tento problém a byly zcela rozpustné v koncentracích 1 mg/ml.

Použitím dibutyletheru se proces přípravy prodloužil. Jelikož ani při zahřívání nad 150 °C nebylo možno spolehlivě odstranit dibutylether, bylo nutné ho oddestilovat za přítomnosti vody. To v případě produktů VJ4 a VJ7 znamenalo jednu destilaci navíc, u vzorku VJ6 dokonce dvě destilace s destilovanou vodou. Při vyšších teplotách reakcí bylo pozorováno, že se markantně mění brava produktů. Zatímco u produktů syntetizovaných při teplotách okolo 110 °C byli pozorovány žluté barvy u látek, které byly nechány reagovat dlouho za vysoké teploty byly pozorovány hnědočervené až hnědočerné barvy. Samotný epoxid má světle žlutou barvu. Při přidání etherátu fluoridu boritého přímo do EPO1 bylo pozorováno zahřátí baňky, což ukazuje na vzájemnou reaktivitu. Na následujících obrázcích jsou zobrazeny očekávané produkty jednotlivých reakcí. Na obrázku 3 můžeme vidět PRODUKT1, u kterého by mělo dojít k otevření oxiranového kruhu a navázání benzylaminu. Tím vznikne sekundární amin. U PRODUKTU2 předpokládáme, že nám kromě oxiranového kruhu s benzylaminem zreagovala i esterová vazba a vznikl tak amid (Obrázek 4).

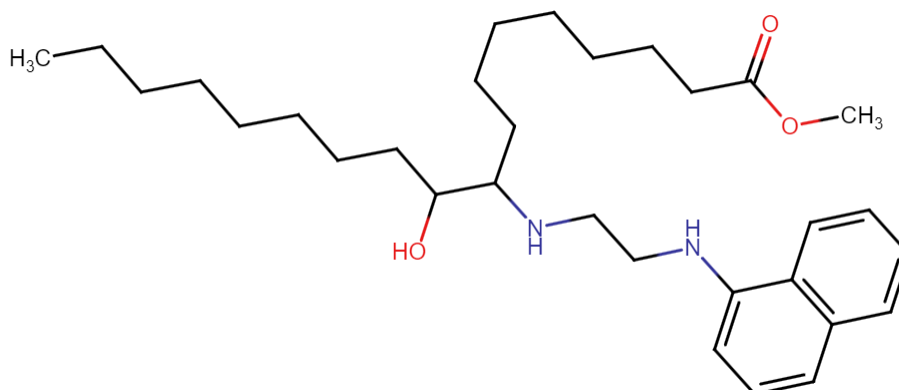


Obrázek 3: PRODUKT1

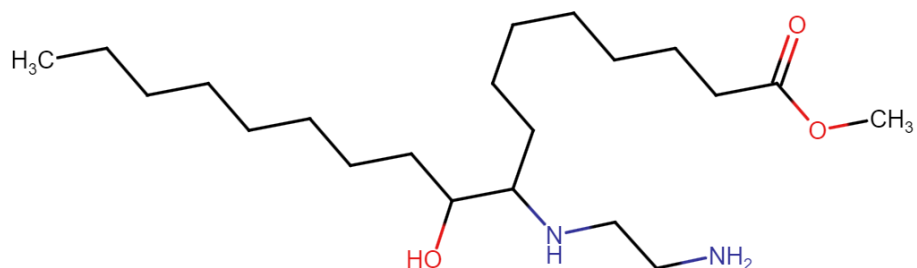


Obrázek 4: PRODUKT2-reakce EPO1 s benzylaminem

U reakcí s ethylendiaminem a N-(1-naftyl)-ethylendiamin bychom taky rádi viděli podobné produkty s jinými navázanými aminy. Avšak z výsledků, které jsou uvedeny v dalších kapitolách to spíše vypadá, že nám maximálně vznikl PRODUKT3 po reakci s N-(1-naftyl)-ethylendiamin a PRODUKT4 po reakci s ethylendiaminem. Tyto produkty jsou uvedeny na Obrázku 5 a Obrázku 6.



Obrázek 5: PRODUKT3-reakce EPO1 s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem



Obrázek 6: PRODUKT4-reakce EPO1 s ethylendiaminem

4.2 Elementární analýza

Pomocí elementární analýzy bylo stanoveno jednotlivé zastoupení prvků C, H a N. Kromě těchto prvků obsahovali vzorky i molekuly kyslíky. Ten ovšem nebyl stanovován pomocí elementární analýzy, proto nebyl zahrnut ani do výpočtů. Výsledky elementární analýzy byly srovnány s vypočítanými hodnotami pro jednotlivé PRODUKTY 1 – 4, ty najdeme uvedeny v **Tabulce 8**. Pro výpočet byly použity pouze produkty vznikající z epoxidovaného methyl oleátu, který je v EPO1 zastoupený nejvíce. Naměřené hodnoty z elementární analýzy jsou potom uvedeny v **Tabulce 9**. Pro výpočet procentuálního zastoupení byla nejdříve spočítána molární hmotnost (M) jednotlivých produktů a následně byli pro každý prvek vypočítáno procentuální zastoupení. Vzorové výpočty pro PRODUKT1 jsou uvedeny níže.

Výpočet molární hmotnosti pro PRODUKT1

$$M_{(\text{PRODUKT1})} = \sum n_i \cdot A_i$$

$$M_{(\text{PRODUKT1})} = 26 \cdot 12,01 + 43 \cdot 1,008 + 1 \cdot 14,01 + 3 \cdot 16 = 417,614 \text{ g/mol}$$

n_i ...počet atomů prvku v molekule A_i ...relativní atomová hmotnost prvku

Výpočet procentuálního zastoupení N ve vzorku PRODUKT1

$$w_{(\text{C})} = n_{(\text{C})} \times A_{(\text{C})} / M_{(\text{PRODUKT1})} \cdot 100$$

$$w_{(\text{C})} = 26 \times 12,01 / 417,61 \times 100 = 74,77 \%$$

$w_{(\text{C})}$...hmotnostní zlomek (%) $n_{(\text{C})}$...počet atomů uhlíku v molekule

$A_{(\text{C})}$...relativní atomová hmotnosti uhlíku

Tabulka 8: Vypočítané zastoupení prvků v produktech

Látka	Atomy v 1 molekule / Procentuální zastoupení v 1 molekule			Molární hmotnost (g/mol)
	C	H	N	
PRODUKT1	26 / 74,8	43 / 10,4	1 / 3,4	418
PRODUKT2	32 / 78,2	47 / 9,6	2 / 5,7	492
PRODUKT3	31 / 75,0	48 / 9,7	2 / 5,6	497
PRODUKT4	21 / 68,1	42 / 11,4	2 / 7,6	371

Tabulka 9: Stanovené procentuální zastoupení prvků ve vzorku

Označení produktu	Výsledky analýzy (%)		
	C	H	N
VJ1	73,4	11,2	1,1
VJ2	74,0	11,4	1,5
VJ3	74,5	12,0	1,2
VJ4	70,4	10,8	1,1
VJ5	76,1	11,1	3,1
VJ6	70,0	11,5	0,3
VJ7	72,4	9,8	3,1
EPO1	74,0	12,0	< 0,01
EPO2	68,3	11,4	-
EPO3	74,1	12,0	< 0,02

Z výše naměřených dat je patrné, že vzorky VJ5 a VJ7 reagovaly nejlépe. Mají nejvyšší hodnoty dusíku ze všech provedených syntéz. Hodnoty dusíku okolo 3 % by nejspíše mohli ukazovat na syntézu PRODUKTU1, který má podobné procentuální zastoupení prvků C, H, N. U ostatních vzorků můžeme pozorovat je menší zastoupení dusíku, což by mohlo ukazovat pouze na částečnou reakci. U EPO1, EPO2 a EPO3 bylo ověřeno že neobsahují dusík.

4.3 Produkty reakce epoxidovaných methylesterů s benzylaminem

Při prvních dvou pokusech VJ1 a VJ2 jsme se snažili o mírnější podmínky reakce. Kdy jako rozpouštědlo byl použit cyklohexan (teplota varu 81 °C). Proto byla nastavena nižší teplota olejové lázně (115 °C), tak aby docházelo k postupnému destilování cyklohexanu. Syntéza byla v obou případech ukončena přidáním 14 % kyseliny sírové a následně byla oddělena organická vrstva od vodné. Tyto dva nasyntetizované vzorky se lišili především v přítomnosti katalyzátoru. Během reakce VJ1 nebyl použit žádný katalyzátor a při syntéze VJ2 byl přítomen tetramethylaminiium jodid. Jinak reakce probíhaly za srovnatelné teploty a času. Všechny tyto parametry jsou uvedeny v **Tabulce 4 a 5**.

4.3.1 Nukleární magnetická rezonance

Pro lepší porozumění NMR spekter nasyntetizovaných produktů VJ1 a VJ2 je nejprve nutné zhodnotit spektrum výchozí látky EPO1. Záznam je přiložen k práci jako **Příloha 1**. Na ní můžeme vidět jasný pás epoxidových skupin v oblasti 2,8 – 3,1 ppm. Dále zde můžeme najít vysoký signál esterové skupiny v oblasti 3,6 ppm a také signály α -vodíků u esterové vazby v oblasti 2,2 – 2,3 ppm. Malé píky v oblastech 5,25 – 5,45 ppm jsou důkazem dvojných vazeb mezi uhlíky. Píky v oblasti 1,1 – 1,56 ppm jsou přisuzovány dlouhým řetězcům mastných kyselin a tedy vazeb $-\text{CH}_2-$. Oblast v okolí 0,9 ppm potom zaujímají terminální uhlíky $-\text{CH}_3$.

Výsledná NMR spektra VJ1 a VJ2 měla podobný charakter. Při porovnání s výchozí látkou bylo zřejmé že většina epoxidu nám nezreagovala (**Příloha 2**). Píky v hodnotách 2,8-3,1 ppm zůstali ve spektru. Stejně tak i píky charakterizující esterovou skupinu v oblasti 3,6 ppm. Avšak přibýly nám signály okolo hodnot 7,5 ppm které ukazují na přítomnost vodíků benzylu nebo benzylaminu. To potvrzuje i pík 3,8 ppm, který je typický pro vazbu $\text{N}-\text{CH}_2$ a vysoký pík při 1,5 ppm typický pro skupinu NH_2 . Píky v oblasti 4,4 ppm by mohly ukazovat na syntézu sekundárních aminů, tedy vytvoření PRODUKTU1. Je tedy možné, že došlo k částečné syntéze PRODUKT1, ale také nám nejspíše ve vzorku zůstal nezreagovaný amin, který dokládají píky v oblastech 3,8 a 1,5 ppm. Další argument pro úspěšnou syntézu amidů je tento. Pokud by vzorek obsahoval pouze nezreagovaný benzylamin, byl by v oblasti 7,2 ppm vidět pouze jeden větší pík v dobrovodu několika menších. My jsme naopak našli širší pás, napovídající úspěšné syntéze amidů a také píky v oblasti 4,4 ppm, které ukazují na jejich syntézu.

NMR spektroskopie NMR spektra v roztoku CDCl_3 byla měřena na spektrometru Bruker Avance 500 (vybavený Z-gradientní 5mm kryosondou) při frekvencích pro ^1H (500,13 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125,76 MHz), $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99,33 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202,4 MHz) a $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (186,36 MHz) na spektrometru Bruker Avance II 400 operujícím při frekvencích pro ^1H (400,13) a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,61 MHz) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (80 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161,92 MHz) a $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149,1 MHz) při teplotě 295 K. Roztoky byly připraveny rozpouštěním přibližně 50 mg příslušné sloučeniny v cca 0,5 ml deuterovaného rozpouštědla. Hodnoty chemických posunů pro ^1H a ^{13}C spektra byly kalibrovány na reziduální signály benzenu ($\delta(^1\text{H}) = 7,16$ ppm / $\delta(^{13}\text{C}) = 128,4$ ppm), THF ($\delta(^1\text{H}) = 3,58$ ppm / $\delta(^{13}\text{C}) = 67,57$ ppm). Všechna ^{13}C NMR spektra byla měřena se standardním dekaplikem protonů a CH s CH_3 vs. C s CH_2 skupinami byly rozlišeny pomocí metody APT

4.3.2 Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem

Vzorky byly upraveny naředěním v hexanu na koncentraci 1 mg/ml. V takové koncentraci byly nastříknuty na kolonu HP-5. Výsledné záznamy vždy zobrazují porovnání EPO1 se syntetizovaným produktem dané reakce. Spektra VJ1 a VJ2 jsou zobrazeny v **Příloze 3 a 4**. Při nastaveném teplotním programu bylo zjištěno, že v retenčním čase 11,3 minut se objevuje pík patřící epoxidovanému methylesteru kyseliny olejové. V čase 8,35 minut můžeme potom sledovat pík patřící k methylesteru kyseliny olejové. Dále byly naměřeny píky v časech 3,6; 5,8; 13,37; 13,8; 14,37 minut, ty ovšem nebyly identifikovány. Chromatografických záznam obou látek je velmi podobný z čehož můžeme usuzovat, že reakce na PRODUKT1 neprobíhala vůbec nebo jen v malé míře.

4.3.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Další metodou, kterou jsme použili k analýze, byla FTIR s modulem ATR. Byly proměřeny spektra EPO1, VJ1 a VJ2. Po změření byli spektra VJ1 a VJ2 porovnány se spektrem EPO1 (**Příloha 5 a 6**). Spektra produktů a výchozí látky byla velmi podobná. V obou jsme našli charakteristický pík pro epoxidovou skupinu v oblasti 820 cm^{-1} . Dále také v oblasti 1740 cm^{-1} jsme našli dominantní píky charakteristický pro estery. V oblasti od 1500 do 1650 cm^{-1} se také objevili dva nové signály, které potvrdili přítomnost aminů.

4.4 Produkt reakce epoxidovaných methylesterů s benzylaminem

4.4.1 Nukleární magnetická rezonance

V další reakcích byl již použit etherát fluoridu boritého. U obou produktů to vedlo k úbytku epoxidové skupiny v oblasti 2,8 – 3,1 ppm. Avšak spektrum pro VJ3 vypadalo velmi podobně jakou u VJ1 a VJ2. Pořád zde jasně vidíme esterovou skupinu. Hodnoty odpovídající aminům i benzylaminu jak již bylo popsáno v předchozím odstavci. Záznam je uveden v **Příloze 7**.

Asi nejslibnější výsledky zatím vykazoval VJ5, při této syntéze byla prodloužena reakční doba a bylo přidáno větším množstvím etherátu fluoridu boritého. Na záznamu v **Příloze 8** je jasně vidět vyšší hodnoty v oblastech 7,2 – 7,5 ppm přisuzovaných vzniklým sekundární. Stejně tak jsou i píky vyšší v oblasti 4,4 – 4,5 ppm. V oblasti 2,8 – 3,1 nenacházíme žádný signál určující přítomnost epoxidové skupiny. Zajímavý je i shluk více píku v oblasti 3,68 – 3,88 ppm, které by taky mohli ukazovat na syntézu aminů. Dalšími nově nalezenými píky jsou dva širší píky v oblasti 2,2 a 2,4 ppm, které by mohli ukazovat na otevření oxiranového kruhu za vzniku hydroxylové skupiny. Tato reakce má tedy dobrý potenciál z hlediska tvorby sekundárních aminů.

4.4.2 Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem

Produkty VJ3 a VJ5 byly proměřeny stejně jako v předchozích měřeních na GC. Stejně jako u analýz NMR bylo potvrzena absence oxiranového kruhu, díky velkému poklesu píku v čase 11,3 minut. U VJ3 také došlo k zaznamenání neidentifikovaných sloučenin s nízkou intenzitou v 3,6 minutě jeden samostatný pík a v okolí 27. minuty trojice píků s nízkou intenzitou. Přestože došlo k otevření oxiranového kruhu, NMR spektrum vypadalo velmi podobně jako u přechozích vzorku. Záznam lze nalézt v **Příloze 9**.

V experimentu označeném jako VJ5. jsme prodloužili reakční dobu a zvýšili množství etherátu fluoridu boritého. Opět byl použit cyklohexan jako rozpouštědlo. Díky zvýšení teploty a přidání většího množství katalyzátoru došlo k lepší reakci s benzylaminem. To dokazují i výsledky z elementární analýzy, kdy procentuální zastoupení dusíku bylo větší než u předešlých produktů. Kromě úbytku v čase 11,3 minuty, byli pozorováno několik neidentifikovaných píku, 2 byly separovány v okolí 19 minuty. Další tři potom měli retenční čas 21,5; 22 a 22,5 minuty. Záznam je zobrazujen v **Příloze 10**.

4.4.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Naměřené záznamy infračervených spekter, přinesly podobné výsledky jako předchozí analýzy. Spektrum pro VJ3 (**Příloha 11**) se velmi podobalo původnímu epoxidu. V oblasti 3350 až 3450 cm^{-1} byl pozorován široký pás, charakteristický pro alkoholy. To dokazuje že reakce proběhla ve větší míře než u VJ1 a VJ2. Dále se znovu objevují signály v oblastech 1500 až 1650 cm^{-1} . Byl také pozorován úbytek při 820 cm^{-1} . Nově jsme tak mohli vidět pík v oblasti 1100 cm^{-1} , který souvisel se vznikajícími alkoholy.

Výsledky spekter VJ5 se výrazně lišili od doposud změřených spekter (**Příloha 12**). Konečně jsme ve spektru mohli vidět i píky značící přítomnost aromatického řetězce v oblasti 3080 cm^{-1} . Dále byl také pozorován nárůst širokého pásu v okolí 3400 cm^{-1} . Odůvodňujeme to otevřením oxiranového kruhu a tvorbou alkoholů. Také byl pozorován úbytek v oblasti 820 cm^{-1} , který dokazuje zreagování oxiranového kruhu. Nakonec byl pozorován i nárůst v oblasti 1500 – 1600 cm^{-1} , značící přítomnost aminů. Všechny tři analýzy pro VJ5 nám potvrzují, že došlo k otevření epoxidu a tím vytvoření alkoholu. Navíc ze spekter NMR a IR, můžeme předpokládat, že došlo k úspěšné syntéze PRODUKTU1.

4.5 Produkt reakce epoxidovaných methyesterů s benzylaminem

4.5.1 Nukleární magnetická rezonance

Spektrum z NMR poslední reakce s benzylaminem (VJ7) rovněž přináší dobré výsledky. V oblasti okolo 3,8 ppm a 1,5 ppm postrádáme píky přiřazené benzylaminu. Naopak signály v oblastech 4,4 ppm a 7,2 ppm jsou relativně vysoké, což značí úspěšnou syntézu sekundárních aminů. V oblasti 2,8 – 3,1 ppm opět nenacházíme signály pro epoxidované mastné kyseliny. V **Příloze 13** je uvedeno spektrum poslední reakce s benzylaminem za přítomnosti etherátu fluoridu boritého v prostředí dibutyletheru.

4.5.2 Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem

Poslední reakce s benzylaminem (VJ7) byla provedena za přítomnosti dibutyletheru, který byl použit namísto cyklohexanu. Reakce probíhala za vyšší teploty 150 °C, než při předchozích snahách v prostředí cyklohexanu. Výsledný srovnávací záznam (**Příloha 14**) ukazuje úbytek jak methyl oleátu, tak i dalších methyl esterů jiných mastných kyselin, které byly nalezeny ve výchozí látce. Navíc jsme zaznamenali dva píky s vysokou odezvou v časech 1,36 minut a 2,4 minut. Pro srovnání byl proměřen oddestilovaný dibutylether, v kterém byli nalezeny oba tyto signály ovšem s mnohem menší odezvou. S naprostou jistotou nemůžeme říct o jaké látky se jedná, ale dlouhá reakční doba a vysoká intenzita signálů by mohla ukazovat na fragmenty epoxidovaného methyl esteru kyseliny olejové. Volba dibutyletheru tedy značně prodloužila proces přípravy produktu díky druhé destilaci s vodou. Většina methyl oleátu sice zreagovala, ale není jisté, jestli byla převedena na amid nebo došlo k jiným nežádoucím interakcím.

4.5.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Spektrum produktu VJ7 (**Příloha 15**) se velmi podobalo VJ5. Stejně jako u VJ5 byl vidět široký pás alkoholů v oblasti 3400 cm^{-1} . Dále bylo zřejmé že došlo i k úspěšnému otevření oxiranových kruhů, díky poklesu píku v oblasti 820 cm^{-1} a byla potvrzena i přítomnost aromatických řetězců. Zhodnocené výsledky dohromady potvrzují že u produktů VJ5 a VJ7 došlo k úspěšné syntéze sekundárních aminů.

4.6 Produkty reakce epoxidovaných methyl esterů s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem a diethylenaminem

Tyto dva produkty byly připraveny reakcí aminů N-(1-naftyl)-ethylendiamin pro VJ4 a ethylendiamin pro VJ6 s EPO1. Přestože v oboru reakcích byl přítomen jiný amin. Výsledná spektra byla v celku podobná.

4.6.1 Nukleární magnetická rezonance

Při analýze NMR pro VJ4 byl sledován úbytek signálu v oblasti 2,8 – 3,1 ppm, tedy oblast epoxidové skupiny, kde nebyl zaznamenán markantní úbytek. Kromě toho se ve spektru objevily signály okolo hodnot 7,46 ppm ukazující na aromatické jádro, a tedy i na vzniklé sekundární aminy nebo na použitý amin. Spektrum bylo jinak velmi podobné původnímu spektru s epoxidovanými methyl estery mastných kyselin. Spektrum je zobrazeno v **Příloze 16**.

Poslední reakce proběhla za přítomnosti ethylendiaminu. V této reakci by nemělo být možné sledovat aromatické aminy se signálem okolo hodnot 7,4 ppm. Přesto ve spektru (**Příloha 17**) takový signál nacházíme. Opět ve spektru chybí epoxidová skupina v oblasti 2,8 – 3,1 ppm, ale jinak nám spektrum moc informací neposkytuje. Samotný ethylendiamin by měl být viditelný okolo hodnot 3,12 ppm. Ovšem ani takový signál tu nenacházíme. Z elementární analýzy víme, že produkt VJ6 měl nejmenší zastoupení dusíku ve vzorku. Díky tomu předpokládáme, že se ethylendiamin vázal za daných podmínek obtížněji než ostatní aminy.

4.6.2 Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem

VJ4 bylo proměřeno na GC-FID. Výsledný srovnávací záznam můžeme najít v **Příloze 18**. Na záznamu je patrný úbytek epoxidovaného methyl oleátu (11,3 min), ale stejně tak se nám objevuje hned za ním nový signál (11,5 min), který nebyl pozorován na předchozích záznamech. Nejspíše se nejedná o námi hledaný produkt. Dále jsou na záznamu vidět nečistoty.

Srovnávací záznam s GC-FID můžeme najít v **Příloze 19**. Chromatogram velmi připomíná přechodí reakci Příloha 19, přestože se jedná o reakci s jiným aminem. Opět najdeme podobnou dvojici píků v časech 11,3 a 11,5 minut. Druhý signál nejspíše značí látku s podobnou strukturou, jakou má epoxidovaný methyl-oleát. Pravděpodobně došlo k nežádoucí reakci a nejspíše se nám nepovedlo nasyntetizovat hledanou látku nebo jen v malém množství.

4.6.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

VJ4 byl také proměřen pomocí IR. Strukturálně spektrum (**Příloha 20**) připomíná spektrum EPO1, jen se zdá být ve vyšší koncentraci. V oblasti kolem 3400 cm^{-1} je patrný široký pás charakterizující alkoholy, dále je tu stále i přítomen signál pro estery při $+1740\text{ cm}^{-1}$. Vzhledem k jiné koncentraci obou vzorků je složité určit, jestli došlo k poklesu epoxidové skupiny. Ve spektru nenacházíme ani píky identifikující aromatické jádra. Vypadá to tedy, že došlo k úspěšnému otevření oxiranových kruhů a tvorba sekundárních aminů proběhla pouze minimálně.

Spektrum změřené u vzorku VJ6 se drží podobného trendu, vyšší koncentrace dané látky vede k vyšším signálům ve spektru. Opět je patrný široký pás alkoholů, ale jinak spektrum vypadá velmi podobně jako EPO1. Dokonce ani v oblasti 1500 až 1600 cm^{-1} nenacházíme žádné větší píky indikující přítomnost aminů. To je nejspíše dáno nejmenší koncentrací dusíku stanoveného pomocí elementární analýzy. Spektru je zobrazeno v **Příloze 21**.

ZÁVĚR

Teoretická část byla věnována hlavně řepkovému oleji a jeho využití v chemickém průmyslu, dále byly také nastíněny reakce aminů s epoxidovanými methylestery mastných kyselin z rostlinných olejů. Epoxidované methylestery byly shledány významnou surovinou pro chemický průmysl. Dají se využít jako ekologická alternativa k mazivům, změkčovadlům a nátěrovým hmotám, které jsou často vyráběné z ropy. Nevýhodou je heterogenita směsí olejů a tím i ztížení vývoje postupů jejich zpracování. Další překážkou je i konkurence potravinářského a chemického průmyslu. Díky mnohonásobnému využití řepkového oleje v mnoha odvětví jeho cena stále stoupá a od toho se poté odvíjejí i ceny vyráběných polymerů, biopaliv a dalších.

V praktické části bylo syntézou epoxidovaných methylesterů mastných kyselin z řepkového oleje připraveno 5 produktů reakcí s benzylaminem a po 1 produktu s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem a s ethylendiaminem. Produkty byly proměřeny pomocí technik FTIR, GC-FID, NMR a elementární analýzy. Elementární analýza nám posloužila jako důkaz míry úspěšnosti syntézy. V produktech byl sledován obsah dusíku. Teoretické výpočty byly porovnány s naměřenými hodnotami. U dvou produktů se nám podařilo přiblížit teoretickým hodnotám (teoretický obsah dusíku 3,4 % v úspěšně nasyntetizovaném produktu). Ve vzorku VJ5 bylo obsaženo 3,11 % dusíku a u vzorku VJ7 3,08 %. Analýza GC-FID byla pro nás spíše doplňkovou metodou, jelikož se nám nepodařilo spolehlivě stanovit nasyntetizované produkty, které neměly dostatečnou těkavost. Dokázali jsme pouze potvrdit, že došlo ke zreagování epoxidovaných methyl-oleátu.

Spektra získaná metodami Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací a Nukleární magnetické rezonance nám poskytla lepší vhled do problematiky. Pro identifikaci byly ve spektrech hledány signály epoxidovaných methylesterů mastných kyselin a také signály navázaných aromatických aminů. Obě skupiny se podařilo najít na spektrech z analýz NMR a FTIR a dokázat tak úbytek epoxidové skupiny a nárůst signálů sekundárních aminů. Tyto výsledky jsme pozorovali zejména u dvou syntéz (VJ5 a VJ7), kde byla zjištěna úspěšná syntéza methyl-9-(benzylamino)-10-hydroxyoktadekanoátu (PRODUKT1). Hlavními faktory úspěšné syntézy byla vysoká teplota reakční směsi nad 130 °C a přítomnost katalyzátoru etherátu fluoridu boritého. Připravené produkty by do budoucna mohly být využity například při čištění vod anebo eventuelně i jako prekurzory pro syntézu polymerů.

POUŽITÁ LITERATURA

ALAM, Manawwer; ALTAF, Mohammad a AHMAD, Naushad, 2022. Rapeseed oil gallate-amide-urethane coating material: Synthesis and evaluation of coating properties. Online. *E-Polymers*. Roč. 22, č. 1, s. 190-202. ISSN 1618-7229.

Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/epoly-2022-0021>

ALDHAIHAWI, Mohanad; CHIRIAC, Radu a BADESCU, Viorel, 2017. Ignition delay, combustion and emission characteristics of Diesel engine fueled with rapeseed biodiesel – A literature review. Online. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Roč. 73, s. 178-186. ISSN 1364-0321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.129>

ANDREW CHAN, K. L. a KAZARIAN, Sergei G., 2016. Attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) imaging of tissues and live cells. Online. *Chemical Society Reviews*. Roč. 45, č. 7, s. 1850-1864. ISSN 0306-0012.

Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C5CS00515A>

ARAÚJO, Susana V.; ROCHA, Breno S.; LUNA, F. Murilo T.; ROLA, Estélio M.; AZEVEDO, Diana C.S. *et al.*, 2011. FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. Online. *Fuel Processing Technology*. Roč. 92, č. 5, s. 1152-1155. ISSN 0378-3820.

Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.026>

ATABANI, Abdelaziz E.; SILITONGA, Arridina S.; BADRUDDIN, Irfan A.; MAHLIA, Teuku M.I.; MASJUKI, Haji H. *et al.*, 2012. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. Online. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Roč. 16, č. 4, s. 2070-2093. ISSN 1364-0321.

Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>

BAKHSHI, Hadi; YEGANEH, Hamid a MEHDIPOUR-ATAEI, Shahram, 2013. Synthesis and evaluation of antibacterial polyurethane coatings made from soybean oil functionalized with dimethylphenylammonium iodide and hydroxyl groups. Online. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. Roč. 101A, č. 6, s. 1599-1611. ISSN 1549-3296. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34461>

BARTLE, Keith D. a MYERS, Peter, 2002. History of gas chromatography. Online. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. Roč. 21, č. 9-10, s. 547-557. ISSN 0165-9936. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00806-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00806-3)

CAMPANA, Filippo; BRUFANI, Giulia; MAURIELLO, Francesco; LUQUE, Rafael a VACCARO, Luigi, 2024. Green polyurethanes from bio-based building blocks: recent advances and applications. Online. *Green Synthesis and Catalysis*. ISSN 2666-5549. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.gresc.2024.08.001>

COGLIANO, Tommaso; RUSSO, Vincenzo; ERÄNEN, Kari; TESSER, Riccardo; DI SERIO, Martino *et al.*, 2024a. Epoxidation of vegetable oils in continuous device: kinetics, mass transfer and reactor modelling. Online. *Chemical Engineering Science*. Roč. 294. ISSN 0009-2509. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120079>

COGLIANO, Tommaso; TURCO, Rosa; DI SERIO, Martino; SALMI, Tapio; TESSER, Riccardo *et al.*, 2024b. Epoxidation of Vegetable Oils via the Prilezhaev Reaction Method: A Review of the Transition from Batch to Continuous Processes. Online. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Roč. 63, č. 26, s. 11231-11262. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04211>

DEL RÍO, Vanessa; CALLAO, M. Pilar a LARRECHI, M. Soledad, 2011. Analysing the Temperature Effect on the Competitiveness of the Amine Addition versus the Amidation Reaction in the Epoxidized Oil/Amine System by MCR-ALS of FTIR Data. Online. *International Journal of Analytical Chemistry*. Roč. 2011, s. 1-10. ISSN 1687-8760. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2011/401216>

DWORAKOWSKA, Sylwia; BOGDAL, Dariusz a PROCIAK, Aleksander, 2012. Microwave-Assisted Synthesis of Polyols from Rapeseed Oil and Properties of Flexible Polyurethane Foams. Online. *Polymers*. Roč. 4, č. 3, s. 1462-1477. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym4031462>

DWORAKOWSKA, Sylwia; TIOZZO, Cristina; NIEMCZYK-WRZESZCZ, Marta; MICHORCZYK, Piotr; RAVASIO, Nicoletta *et al.*, 2017. Mesoporous molecular sieves containing niobium(V) as catalysts for the epoxidation of fatty acid methyl esters and rapeseed oil. Online. *Journal of Cleaner Production*. Roč. 166, s. 901-909. ISSN 0959-6526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.098>

EKSPERIANDOVA, Lyudmila P.; FEDOROV, Oleksandr I. a STEPANENKO, Nikita A., 2011. Estimation of metrological characteristics of the element analyzer EuroVector EA-3000 and its potential in the single-reactor CHNS mode. Online. *Microchemical Journal*. Roč. 99, č. 2, s. 235-238. ISSN 0026-265X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.05.005>

ELSAYED, Mahmoud; ISAH, Abubakar; HIBA, Moaz; HASSAN, Amjed; AL-GARADI, Karem *et al.*, 2022. A review on the applications of nuclear magnetic resonance (NMR) in the oil and gas industry: laboratory and field-scale measurements. Online. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. Roč. 12, č. 10, s. 2747-2784. ISSN 2190-0558. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13202-022-01476-3>

ENCINAR, José; NOGALES-DELGADO, Sergio; SÁNCHEZ, Nuria a GONZÁLEZ, Juan, 2020. Biolubricants from Rapeseed and Castor Oil Transesterification by Using Titanium Isopropoxide as a Catalyst: Production and Characterization. Online. *Catalysts*. Roč. 10, č. 4. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal10040366>

Evaluation of analytical instrumentation. Part XIX CHNS elemental analysers, 2006. Online. *Accreditation and Quality Assurance*. Roč. 11, č. 11, s. 569-576. ISSN 0949-1775. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00769-006-0185-x>

GLASSFORD, Stefanie E.; BYRNE, Bernadette a KAZARIAN, Sergei G., 2013. Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins. Online. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*. Roč. 1834, č. 12, s. 2849-2858. ISSN 1570-9639. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2013.07.015>

HÁJEK, Martin; HÁJEK, Tomáš; KOCIÁN, David; FROLICH, Karel a PELLER, András, 2023. Epoxidation of Methyl Esters as Valuable Biomolecules: Monitoring of Reaction. Online. *Molecules*. Roč. 28, č. 6. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules28062819>

HATZAKIS, Emmanuel, 2019. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy in Food Science: A Comprehensive Review. Online. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. Roč. 18, č. 1, s. 189-220. ISSN 1541-4337. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12408>

HE, Wei; ZHU, Guiqin; GAO, Yuan; WU, Hao; FANG, Zheng *et al.*, 2020. Green plasticizers derived from epoxidized soybean oil for poly (vinyl chloride): Continuous synthesis and evaluation in PVC films. Online. *Chemical Engineering Journal*. Roč. 380. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122532>

HOSNEY, Hadeel; NADIEM, Bassant; ASHOUR, Ibrahim; MUSTAFA, Ibrahim a EL-SHIBINY, Ayman, 2018. Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. Roč. 135, č. 20. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.46270>

CHEW, Sook Chin, 2020. Cold-pressed rapeseed (*Brassica napus*) oil: Chemistry and functionality. Online. *Food Research International*. Roč. 131. ISSN 0963-9969. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.108997>

KAIKADE, Dhiraj S. a SABNIS, Anagha S., 2023. Recent Advances in Polyurethane Coatings and Adhesives Derived from Vegetable Oil-Based Polyols. Online. *Journal of Polymers and the Environment*. Roč. 31, č. 11, s. 4583-4605. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02920-z>

KLEINOVÁ, Andrea; CVENGROŠOVÁ, Zuzana a CVENGROŠ, Ján, 2013. Oxidative stability of FAME prepared from oxidatively degraded rapeseed oils. Online. *Fuel*. Roč. 106, s. 749-756. ISSN 0016-2361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.039>

KOLOMNIKOV, Ivan G.; EFREMOV, Alexander M.; TIKHOMIROVA, Tatyana I.; SOROKINA, Nadezhda M. a ZOLOTOV, Yury A., 2018. Early stages in the history of gas chromatography. Online. *Journal of Chromatography A*. Roč. 1537, s. 109-117. ISSN 0021-9673. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.01.006>

MARION, Dominique, 2013. An Introduction to Biological NMR Spectroscopy. Online. *Molecular & Cellular Proteomics*. Roč. 12, č. 11, s. 3006-3025. ISSN 1535-9476. Dostupné z: <https://doi.org/10.1074/mcp.O113.030239>

MOHAMED, Ibrahim A.A.; SHALBY, Nesma; EL-BADRI, Ali Mahmoud; AWAD-ALLAH, Eman F.A.; BATOOL, Maria *et al.*, 2025. Multipurpose uses of rapeseed (*Brassica napus* L.) crop (food, feed, industrial, medicinal, and environmental conservation uses) and improvement strategies in China. Online. *Journal of Agriculture and Food Research*. Roč. 20. ISSN 2666-1543. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2025.101794>

MONTERO DE ESPINOSA, Lucas a MEIER, Michael A.R., 2011. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!. Online. *European Polymer Journal*. Roč. 47, č. 5, s. 837-852. ISSN 0014-3057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020>

MUDHAFFAR, Bashar a SALIMON, Jumat, 2010. Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages. Online. *Journal of Applied Sciences*. Roč. 10, č. 15, s. 1545-1553. ISSN 1812-5654. Dostupné z: <https://doi.org/10.3923/jas.2010.1545.1553>

PARASKAR, Pavan M.; PRABHUDESAI, Mayur S.; HATKAR, Vinod M. a KULKARNI, Ravindra D., 2021. Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. Online. *Progress in Organic Coatings*. Roč. 156. ISSN 0300-9440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106267>

POOLE, Colin F., 2015. Ionization-based detectors for gas chromatography. Online. *Journal of Chromatography A*. Roč. 1421, s. 137-153. ISSN 0021-9673. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.061>

RAHIM, Muhammad; LIU, Dehua; DU, Wei a ZHAO, Xuebing, 2024. Techno-economic assessment of co-production of biodiesel and epoxy fatty acid methyl ester as renewable fuel and plasticizer from waste cooking oil. Online. *Chemical Engineering Journal*. Roč. 499. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156363>

RAZZAK, Shaikh Abdur; HOSSAIN, Zakir S.M.; AHMED, Usama a HOSSAIN, Mohammad Mozahar, 2025. Cleaner biodiesel production from waste oils (cooking/vegetable/frying): Advances in catalytic strategies. Online. *Fuel*. Roč. 393. ISSN 0016-2361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134901>

SENG SOI, Hoong; MOHD ZAN, Arniza; NEK MAT DIN, Nik Siti Mariam; ABU HASSAN, Noor Armylisas; SOOK WAH, Tang; TUAN ISMAIL, Tuan Noor Maznee; SHOOT, Kian Yeong, 2022. Synthesis and physicochemical properties of estolide ester and amide made from used cooking oil as bio-lubricant. Online. *Journal of Oil Palm Research*. ISSN 1511-2780. Dostupné z: <https://doi.org/10.21894/jopr.2022.0064>

SHAMPO, Marc A.; KYLE, Robert A. a STEENSMA, David P., 2012. Richard Ernst—Nobel Prize for Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Online. *Mayo Clinic Proceedings*. Roč. 87, č. 12. ISSN 0025-6196. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mayocp.2012.01.023>

- SHEN, Junjun; LIU, Yejia; WANG, Xiaoling; BAI, Jie; LIN, Lizhong *et al.*, 2023. A Comprehensive Review of Health-Benefiting Components in Rapeseed Oil. Online. *Nutrients*. Roč. 15, č. 4. ISSN 2072-6643. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/nu15040999>
- SINGH, Yashvir; FAROOQ, Abid; RAZA, Aamir; MAHMOOD, Muhammad Arif a JAIN, Surbhi, 2017. Sustainability of a non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: A review. Online. *Process Safety and Environmental Protection*. Roč. 111, s. 701-713. ISSN 0957-5820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.041>
- SONNENSCHNEIN, Mark F.; GINZBURG, Valeriy V.; SCHILLER, Klaus S. a WENDT, Benjamin L., 2013. Design, polymerization, and properties of high performance thermoplastic polyurethane elastomers from seed-oil derived soft segments. Online. *Polymer*. Roč. 54, č. 4, s. 1350-1360. ISSN 0032-3861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.12.077>
- STAMENKOVIĆ, Olivera S.; VELIČKOVIĆ, Ana V. a VELJKOVIĆ, Vlada B., 2011. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. Online. *Fuel*. Roč. 90, č. 11, s. 3141-3155. ISSN 0016-2361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.049>
- STIRNA, Uldis; FRIDRIHSONE, Anda; LAZDIŅA, Brigita; MISĀNE, Marija a VILSONE, Dzintra, 2013. Biobased Polyurethanes from Rapeseed Oil Polyols: Structure, Mechanical and Thermal Properties. Online. *Journal of Polymers and the Environment*. Roč. 21, č. 4, s. 952-962. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0560-0>
- SYAHIR, Ahmad Z.; ZULKIFLI, Nurin W.M.; MASJUKI, Haji H.; KALAM, Md A.; ALABDULKAREM, Abdullah *et al.*, 2017. A review on bio-based lubricants and their applications. Online. *Journal of Cleaner Production*. Roč. 168, s. 997-1016. ISSN 0959-6526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.106>
- TEH, Jia Leang; WALVEKAR, Rashmi; HO, Kah Chun a KHALID, Mohammad, 2025. Biolubricants from waste cooking oil: A review of extraction technologies, conversion techniques, and performance enhancement using natural antioxidants. Online. *Journal of Environmental Management*. Roč. 375. ISSN 0301-4797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.124267>

TIERNAN, Hannah; BYRNE, Bernadette a KAZARIAN, Sergei G., 2020. ATR-FTIR spectroscopy and spectroscopic imaging for the analysis of biopharmaceuticals. Online. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Roč. 241. ISSN 1386-1425. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118636>

UPPAR, Rajendra; DINESHA, Pijakala, KUMAR, Shiva, 2023. A critical review on vegetable oil-based bio-lubricants: preparation, characterization, and challenges. Online. *Environment, Development and Sustainability*. Roč. 25, č. 9, s. 9011-9046. ISSN 1387-585X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02669-w>

VOGEL, Nina; SCHMIDT, Phillipp; LANGE, Rosa; GEROFKE, Antje; SAKHI, Amrit K. *et al.*, 2023. Current exposure to phthalates and DINCH in European children and adolescents – Results from the HBM4EU Aligned Studies 2014 to 2021. Online. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. Roč. 249. ISSN 1438-4639. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2022.114101>

WEN, Chaoting; SHEN, Mengyu; LIU, Guoyan; LIU, Xiaofang; LIANG, Li *et al.*, 2023. Edible vegetable oils from oil crops: Preparation, refining, authenticity identification and application. Online. *Process Biochemistry*. Roč. 124, s. 168-179. ISSN 1359-5113. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2022.11.017>

XIANG, Fei; DING, Cai-xia; WANG, Miao; HU, Hui; MA, Xiao-jie *et al.*, 2024. Vegetable oils: Classification, quality analysis, nutritional value and lipidomics applications. Online. *Food Chemistry*. Roč. 439. ISSN 0308-8146. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.138059>

YAO, Hao-Ying-Ye; WANG, Jun-Qiao; YIN, Jun-Yi; NIE, Shao-Ping a XIE, Ming-Yong, 2021. A review of NMR analysis in polysaccharide structure and conformation: Progress, challenge and perspective. Online. *Food Research International*. Roč. 143. ISSN 0963-9969. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110290>

ZENKEVICH, Igor G.; MOEDER, Monika; KOELLER, Gábor a SCHRADER, Steffi, 2004. Using new structurally related additive schemes in the precalculation of gas chromatographic retention indices of polychlorinated hydroxybiphenyls on HP-5 stationary phase. Online. *Journal of Chromatography A*. Roč. 1025, č. 2, s. 227-236. ISSN 0021-9673. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.106>

ZHOU, Ying; ZHAO, Weiwei; LAI, Yong; ZHANG, Baohong a ZHANG, Dangquan, 2020. Edible Plant Oil: Global Status, Health Issues, and Perspectives. Online. *Frontiers in Plant Science*. 2020. Roč. 11. ISSN 1664-462X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.01315>

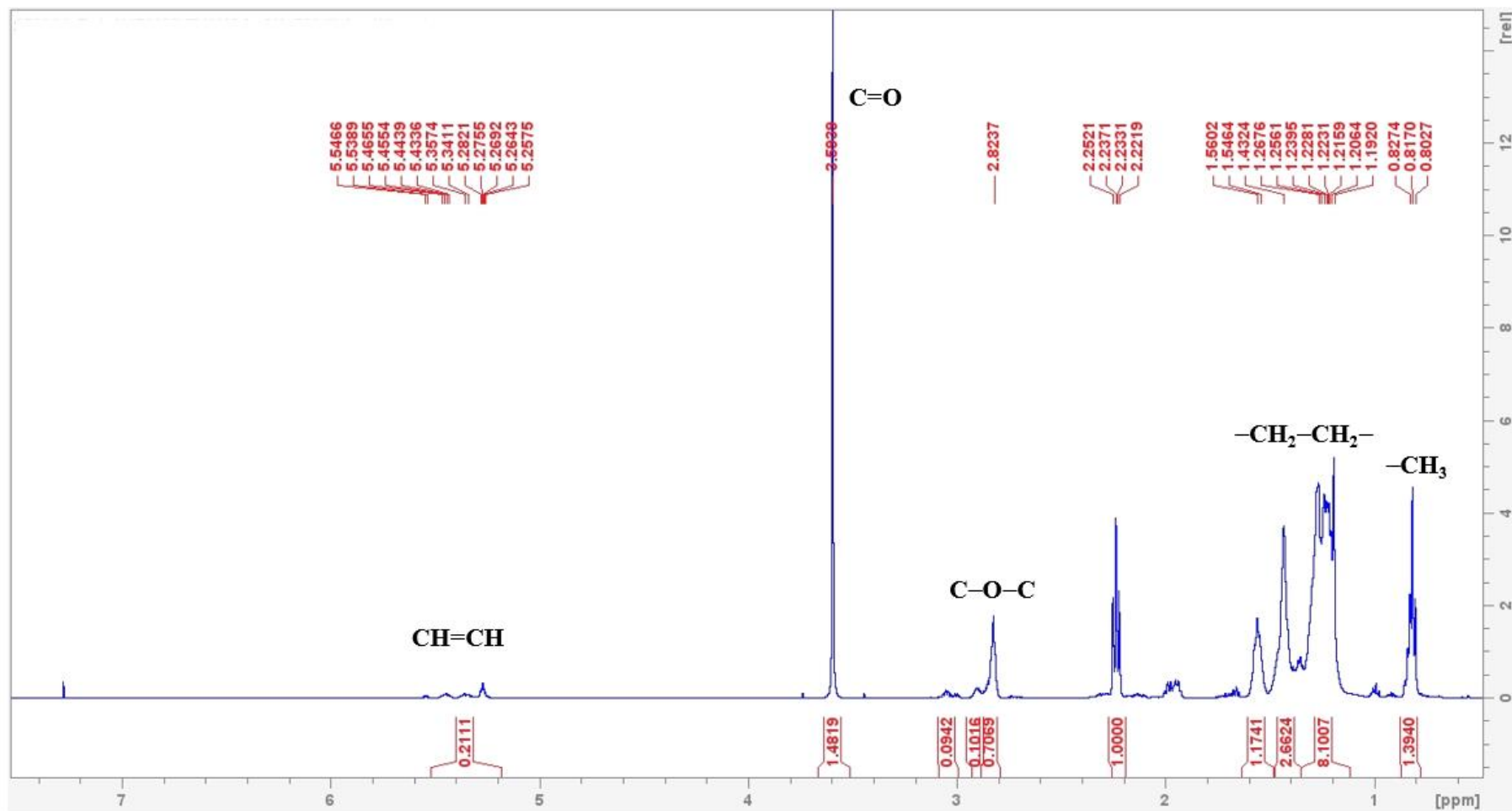
ZHU, Dao-Yi; DENG, Zhi-Hua a CHEN, Si-Wei, 2021. A review of nuclear magnetic resonance (NMR) technology applied in the characterization of polymer gels for petroleum reservoir conformance control. Online. *Petroleum Science*. Roč. 18, č. 6, s. 1760-1775. ISSN 19958-226. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.09.008>

SEZNAM PŘÍLOH

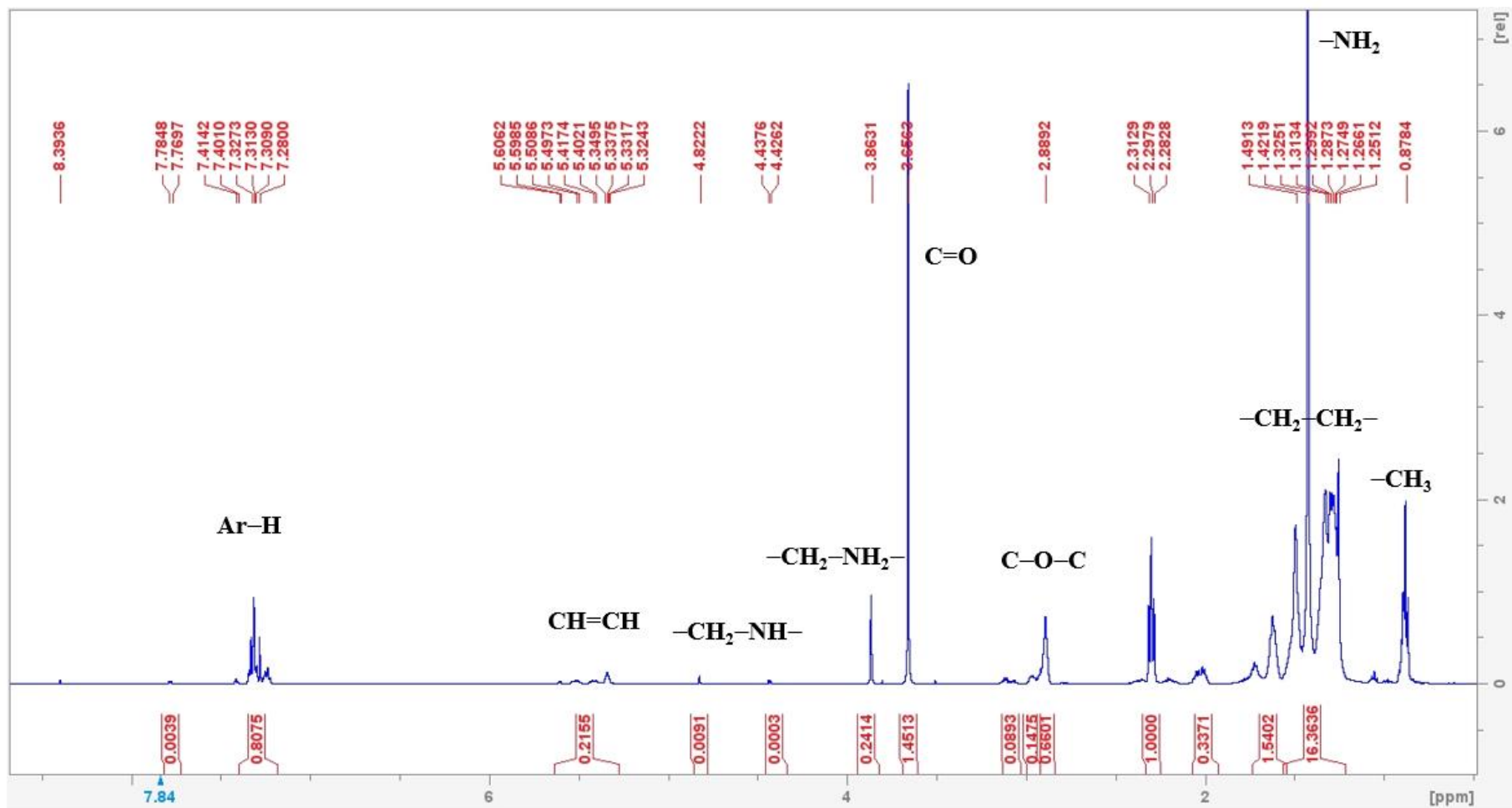
Příloha 1 ¹ H NMR spektrum samotného epoxidovaného methyloleátu (vzorek EPO1).....	69
Příloha 2 ¹ H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem tetramethylamonium jodidu jako katalyzátoru (vzorek VJ2).....	70
Příloha 3 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ1)	71
Příloha 4 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem tetramethylamonium jodidu jako katalyzátoru (vzorek VJ2).....	72
Příloha 5 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ1).....	73
Příloha 6 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem tetramethylamonium jodidu jako katalyzátoru (vzorek VJ2).....	74
Příloha 7 ¹ H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ3)	75
Příloha 8 ¹ H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ5)	76
Příloha 9 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ3)	77
Příloha 10 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ5)	78
Příloha 11 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ3)	79
Příloha 12 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ5)	80
Příloha 13 ¹ H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ7)	81
Příloha 14 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ7)	82
Příloha 15 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ7)	83
Příloha 16 ¹ H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ4).....	84

Příloha 17 ¹ H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloléátu s ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ6)	85
Příloha 18 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloléátu s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ4).....	86
Příloha 19 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloléátu s ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ6)	87
Příloha 20 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloléátu s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ4).....	88
Příloha 21 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloléátu s ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ6)	89

PŘÍLOHY

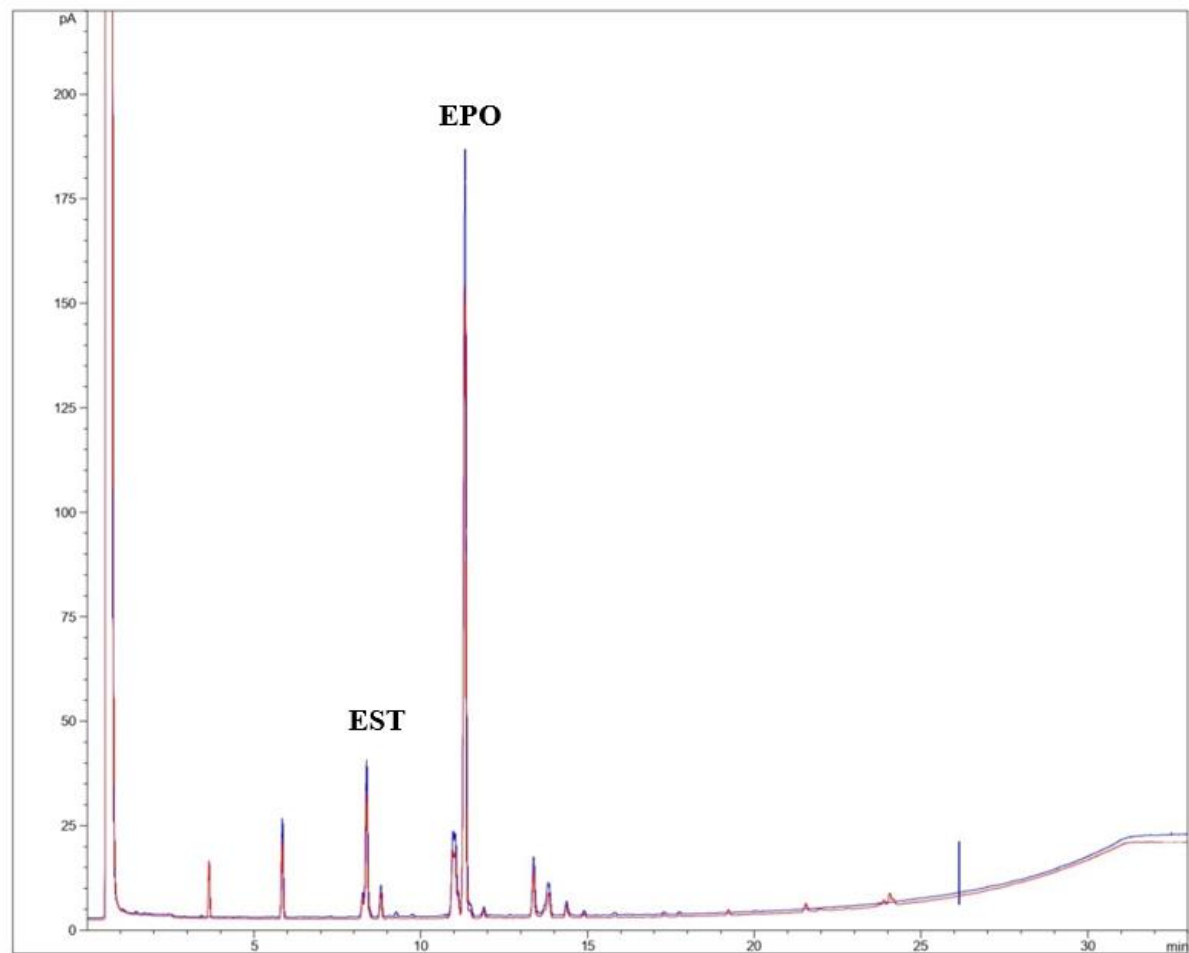


Příloha 1 ¹H NMR spektrum samotného epoxidovaného methyloleátu (vzorek EPO1). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.2 a 4.3.1.

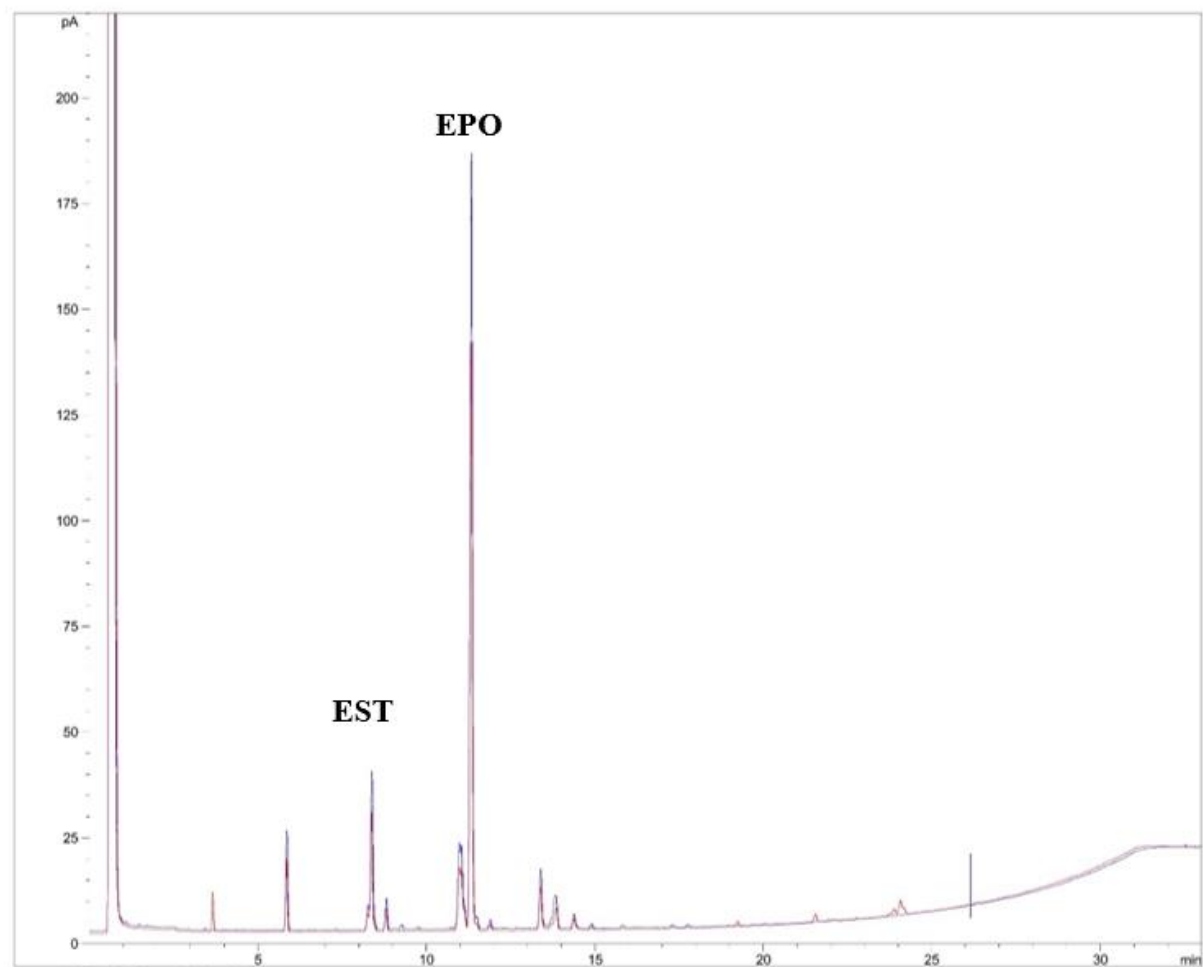


Příloha 2 ¹H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přidavkem tetramethylamonium jodidu jako katalyzátoru (vzorek VJ2).

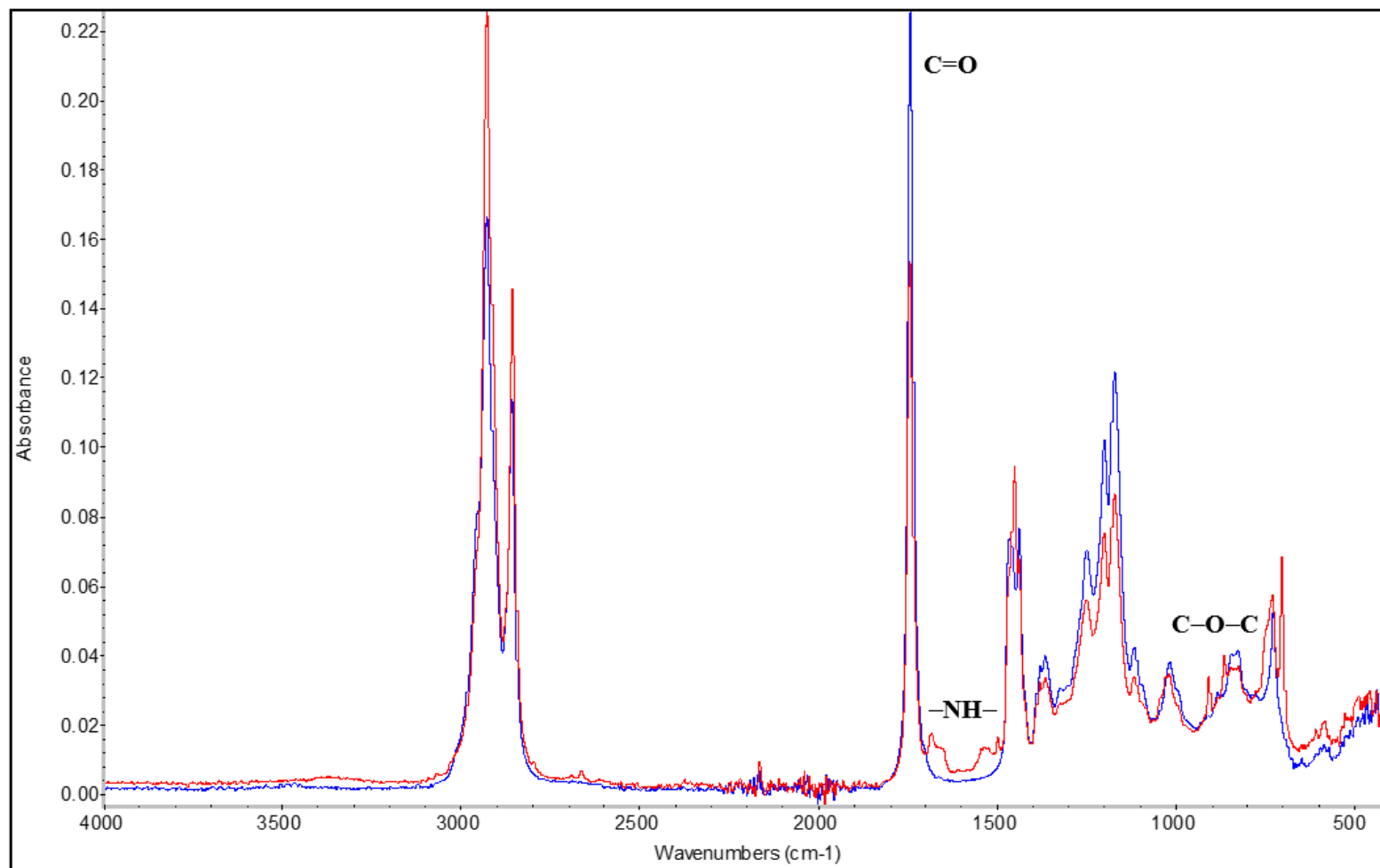
Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.2 a 4.3.1.



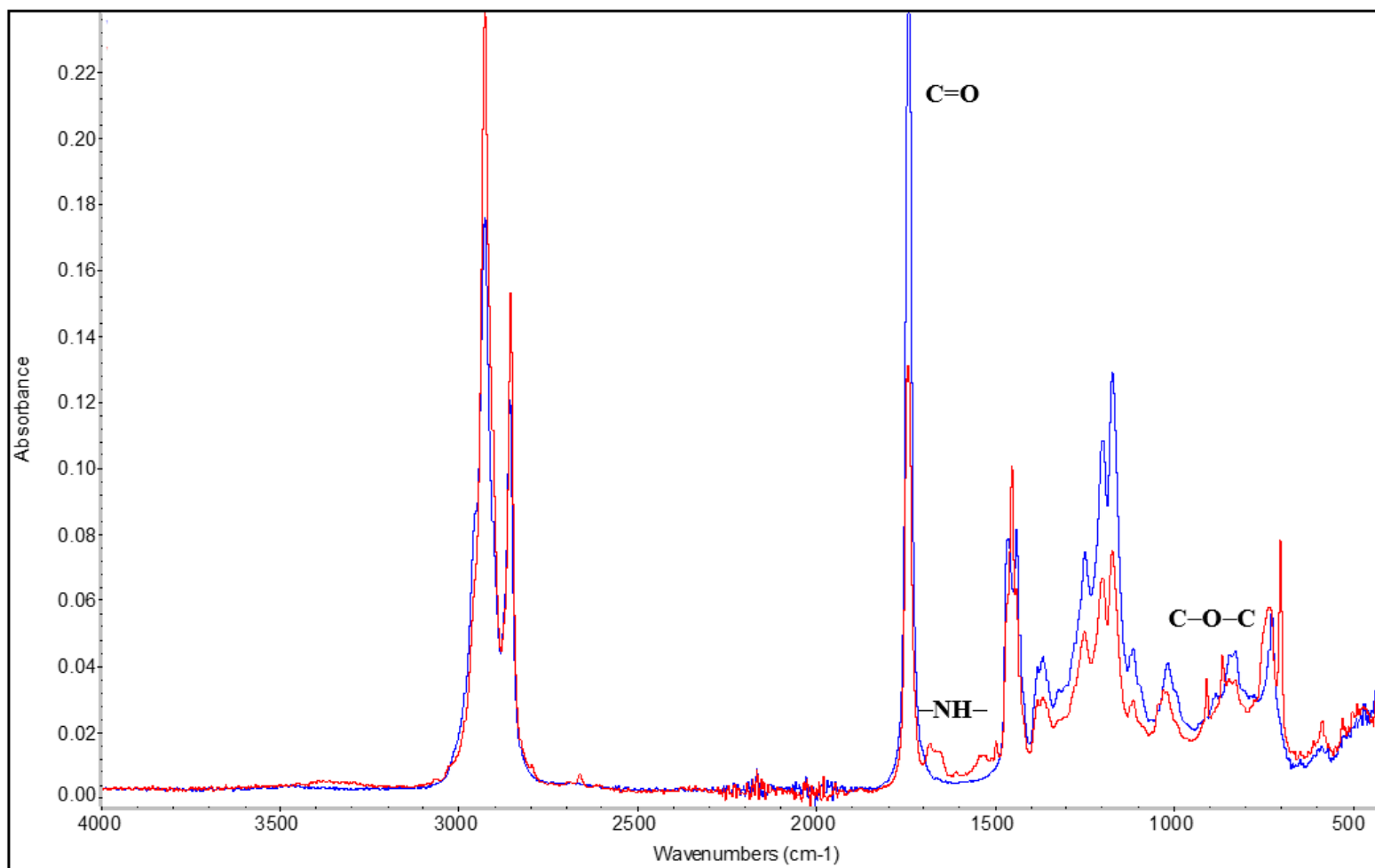
Příloha 3 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ1). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.1 a 4.3.2.



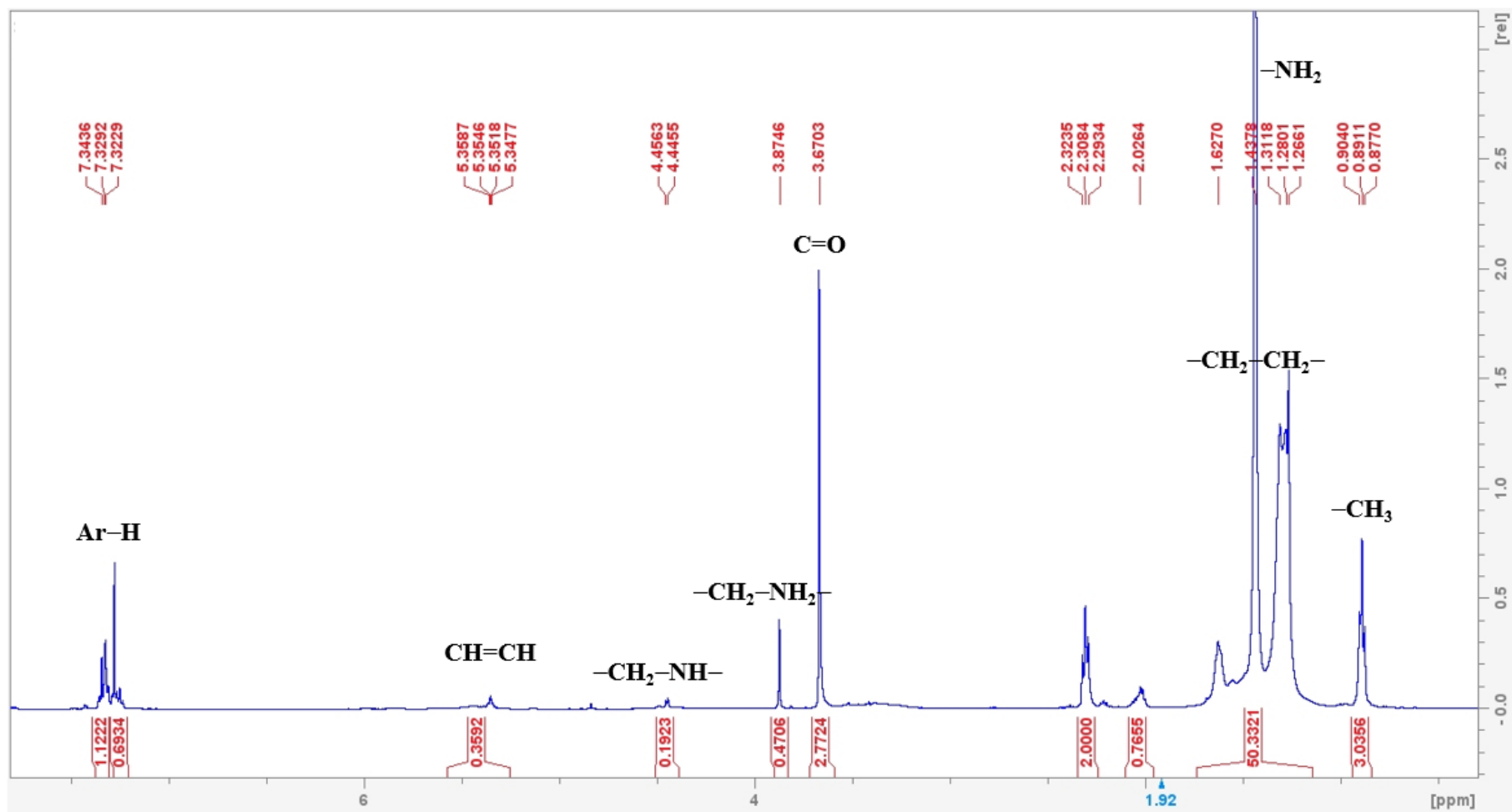
Příloha 4 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přidavkem tetramethylamonium jodidu jako katalyzátoru (vzorek VJ2). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.1 a 4.3.2.



Příloha 5 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methylepoxy s benzylaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ1). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.4 a 4.3.3.

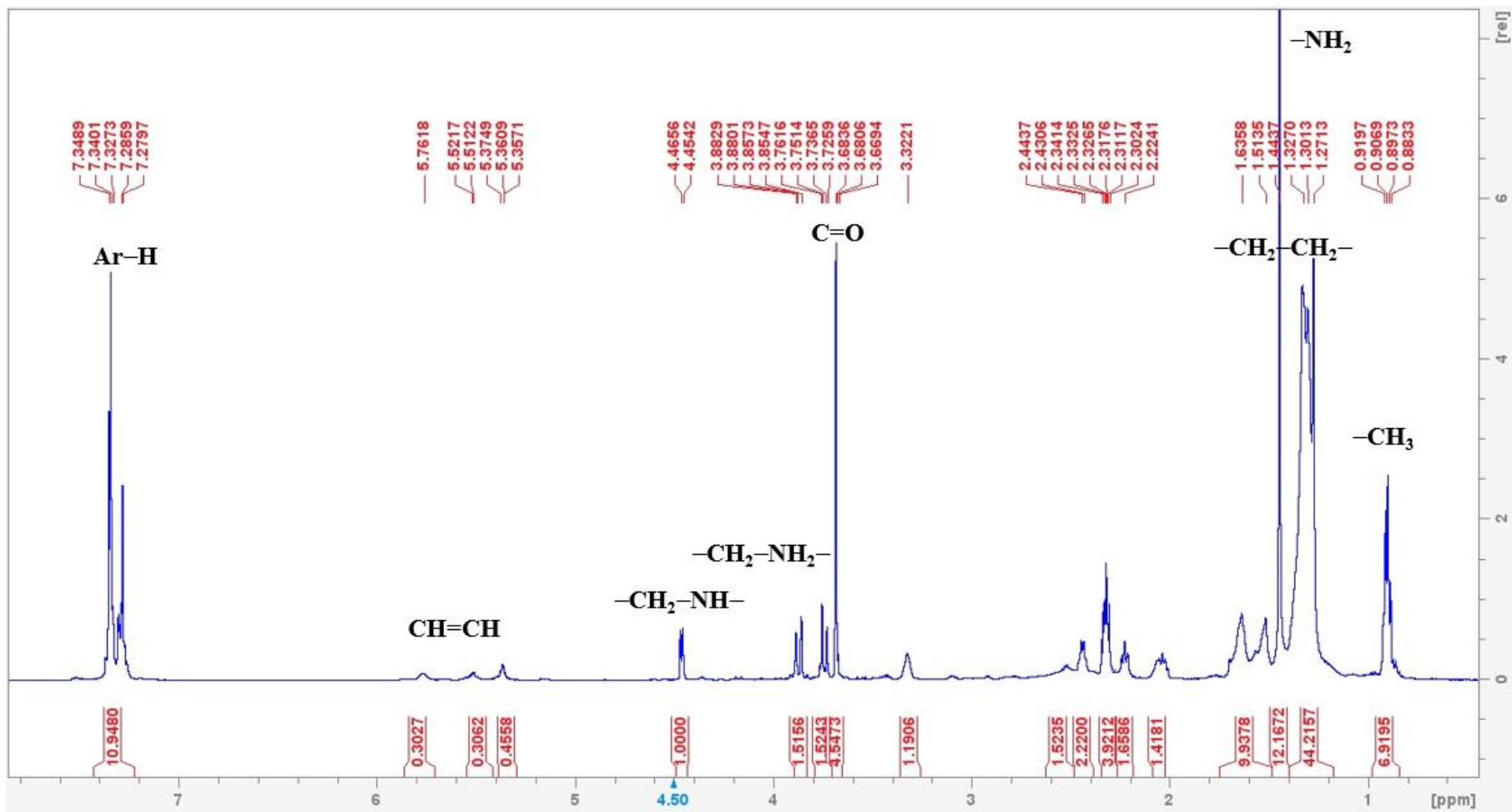


Příloha 6 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přidavkem tetramethylamonium jodidu jako katalyzátoru (vzorek VJ2). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.4 a 4.3.3.



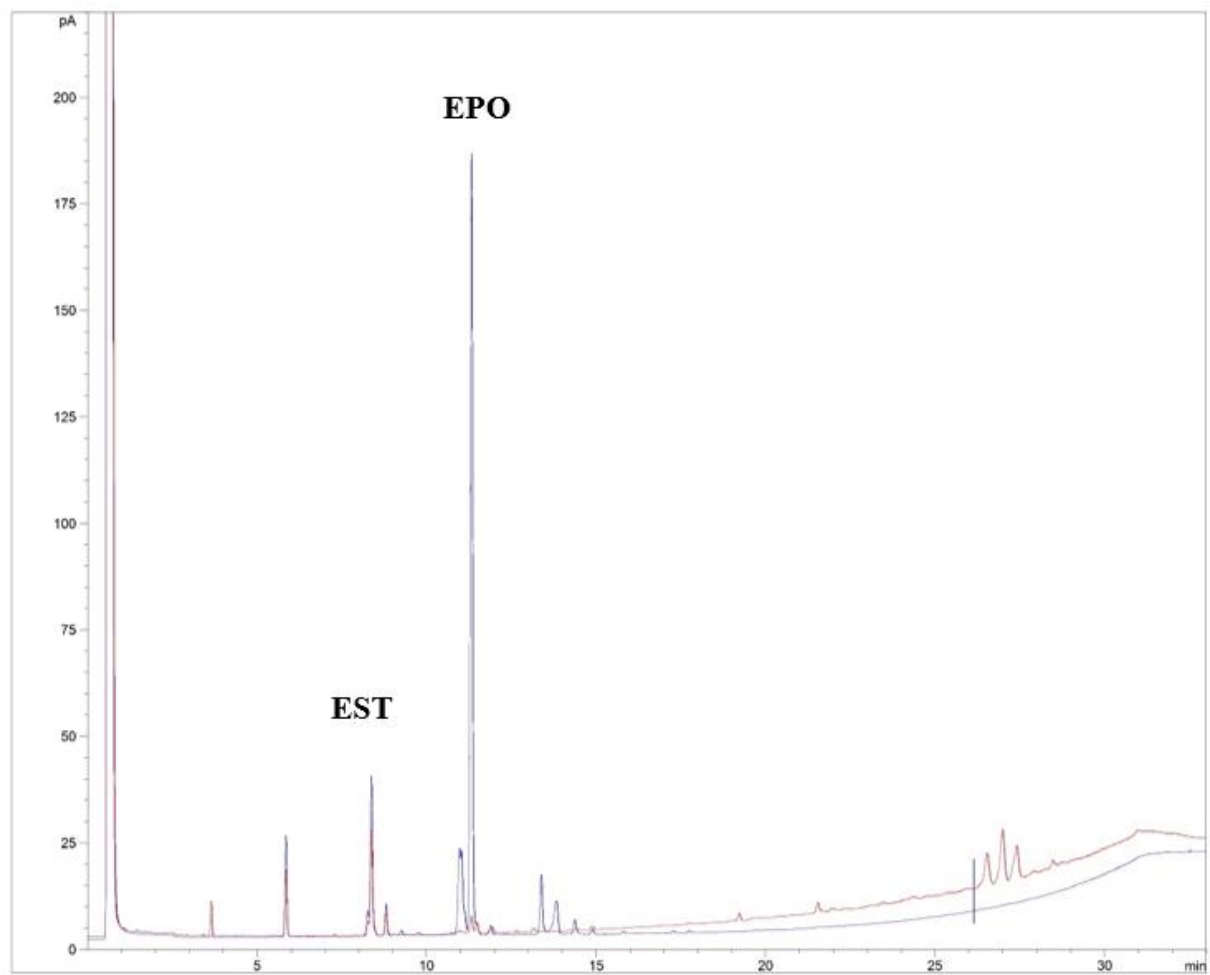
Příloha 7 ¹H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přidavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ3).

Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.2 a 4.4.1.

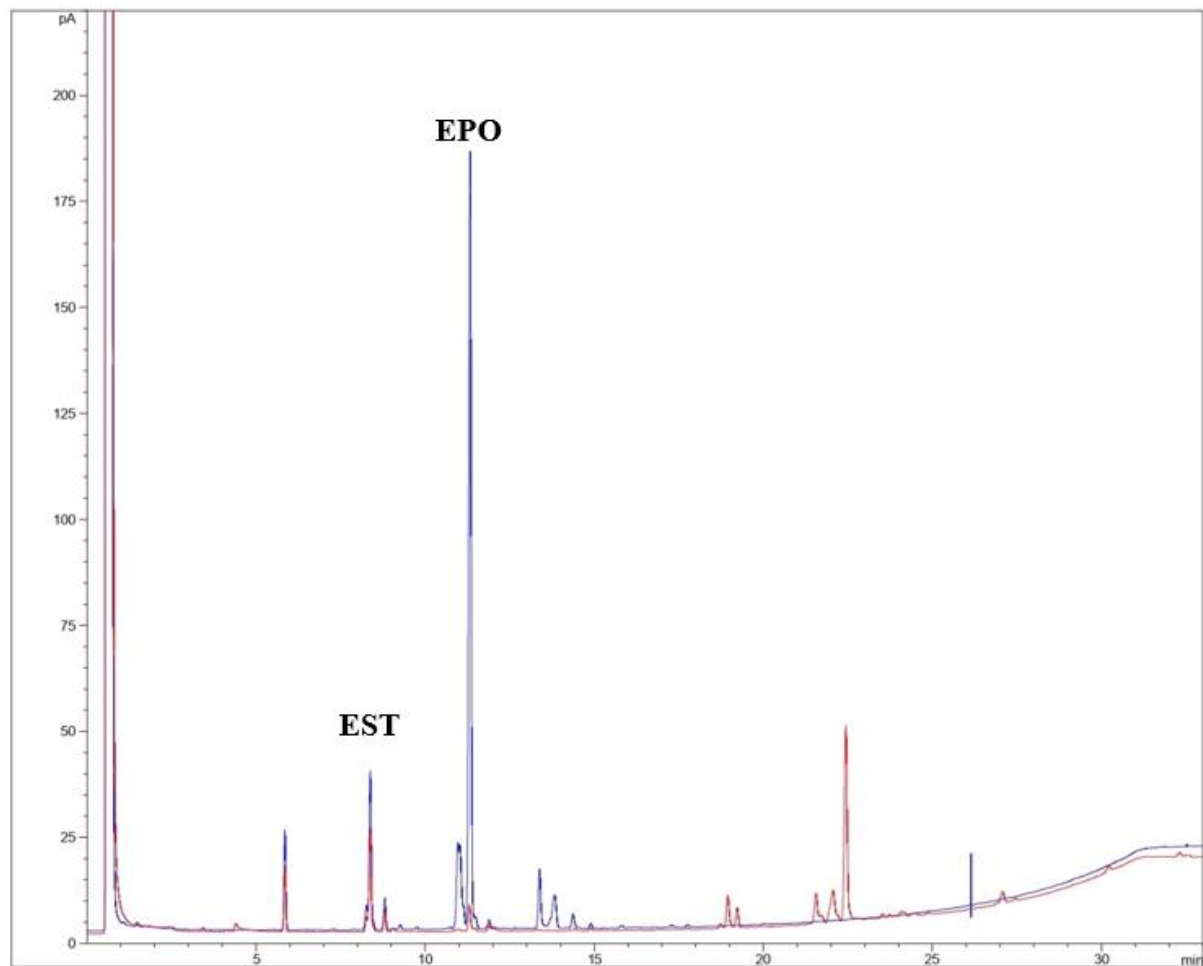


Příloha 8 ^1H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přidavkem etherátu fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ5).

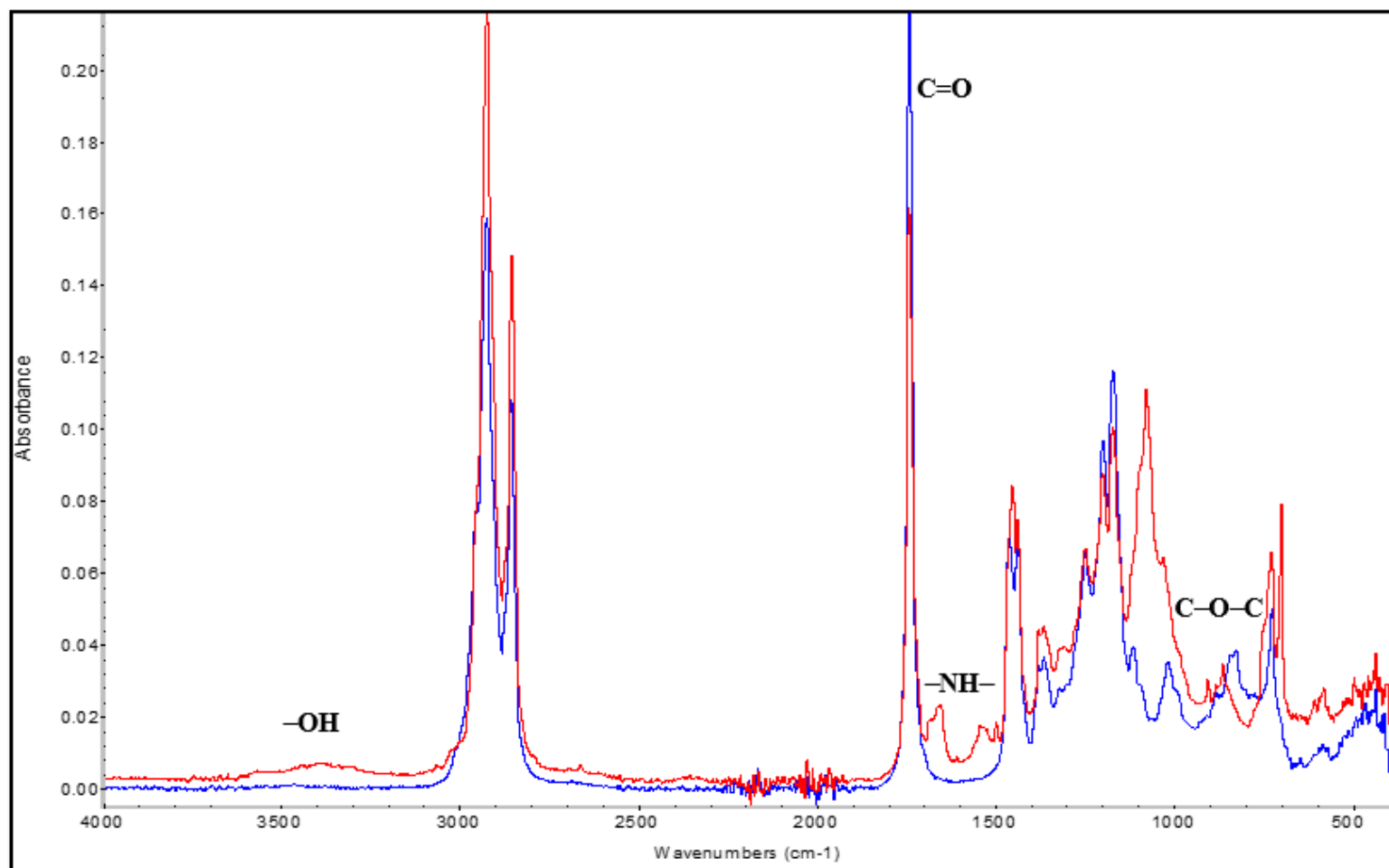
Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.2 a 4.4.1.



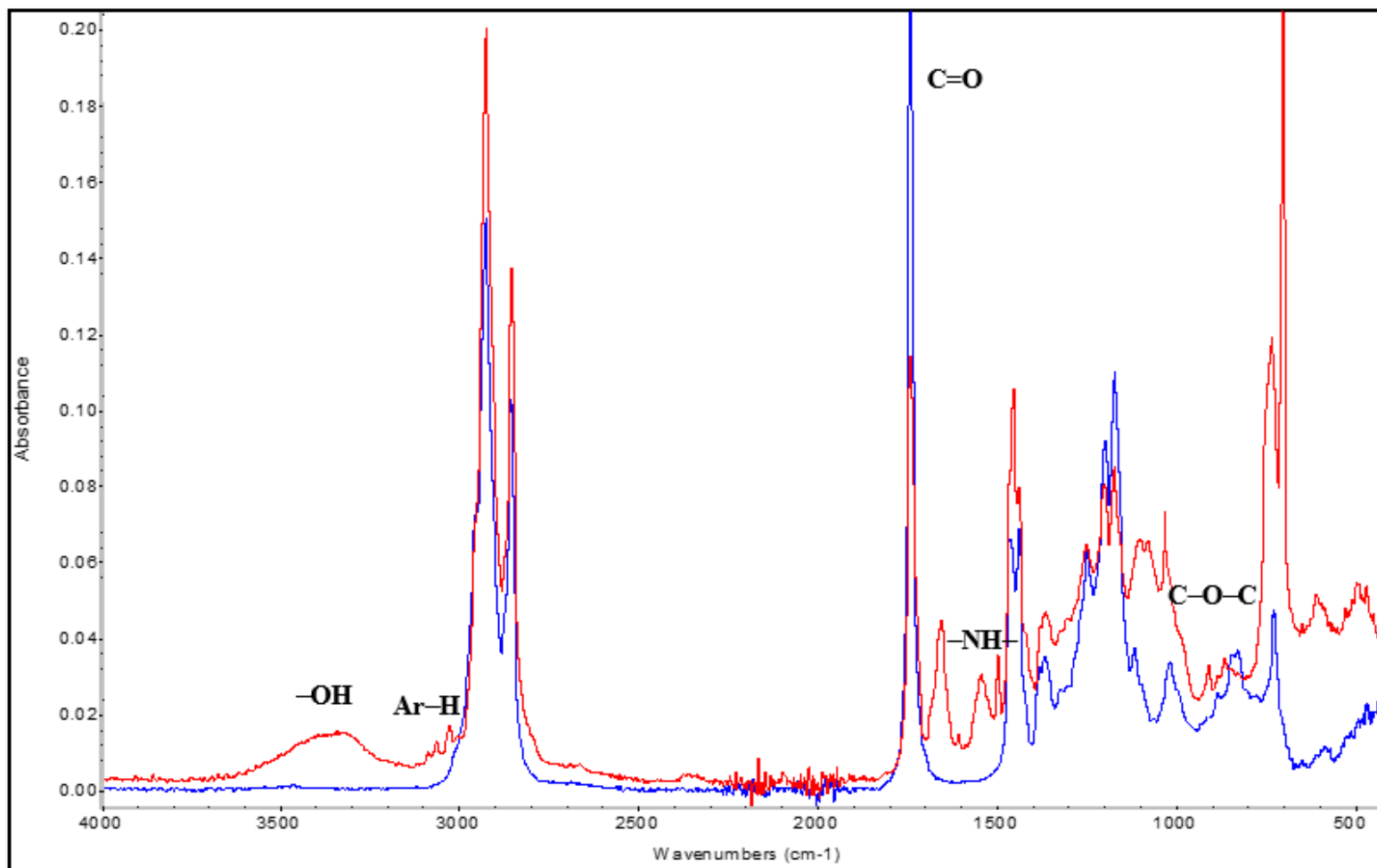
Příloha 9 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přidavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ3). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.1 a 4.4.2.



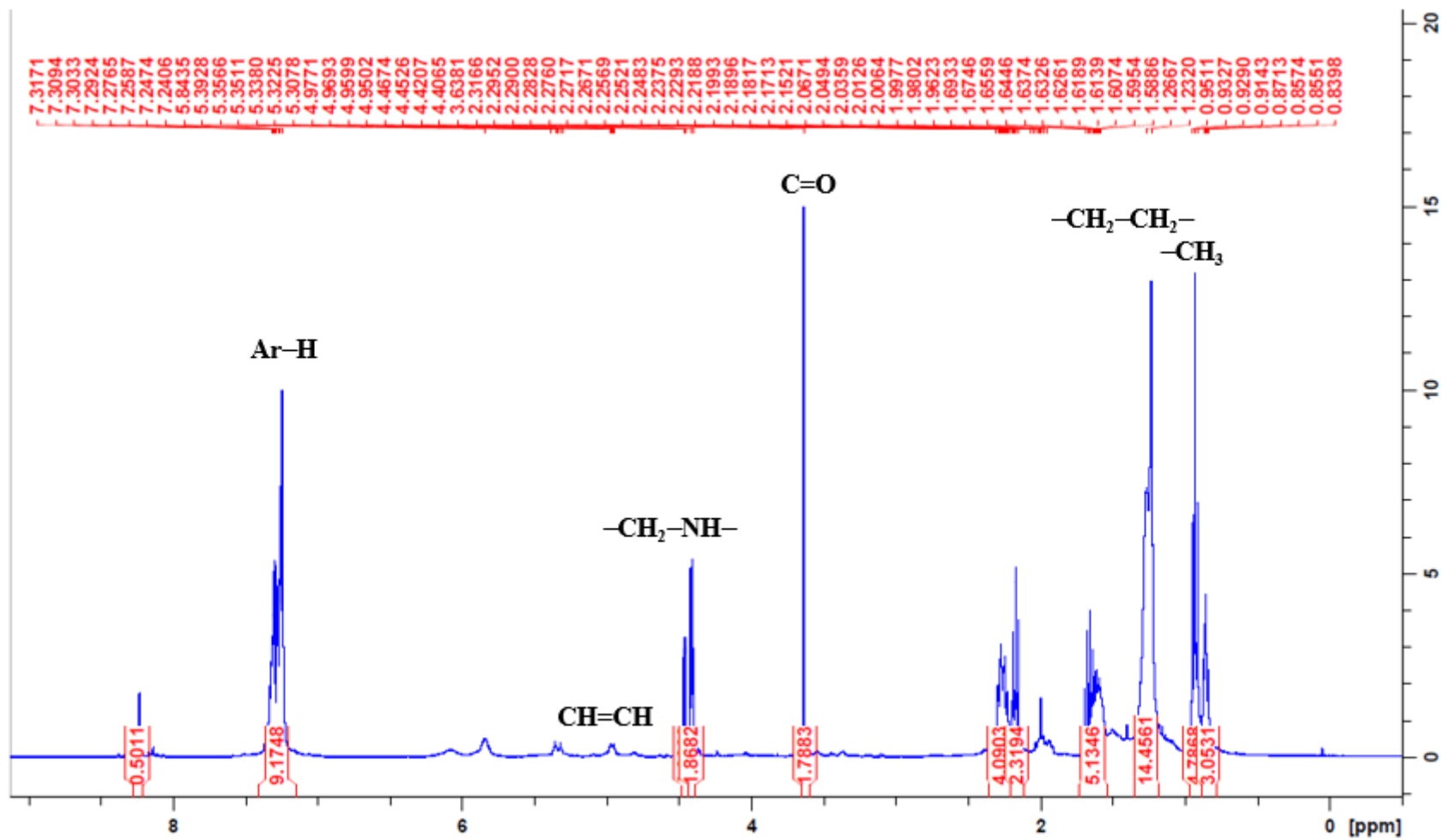
Příloha 10 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ5). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.1 a 4.4.2.



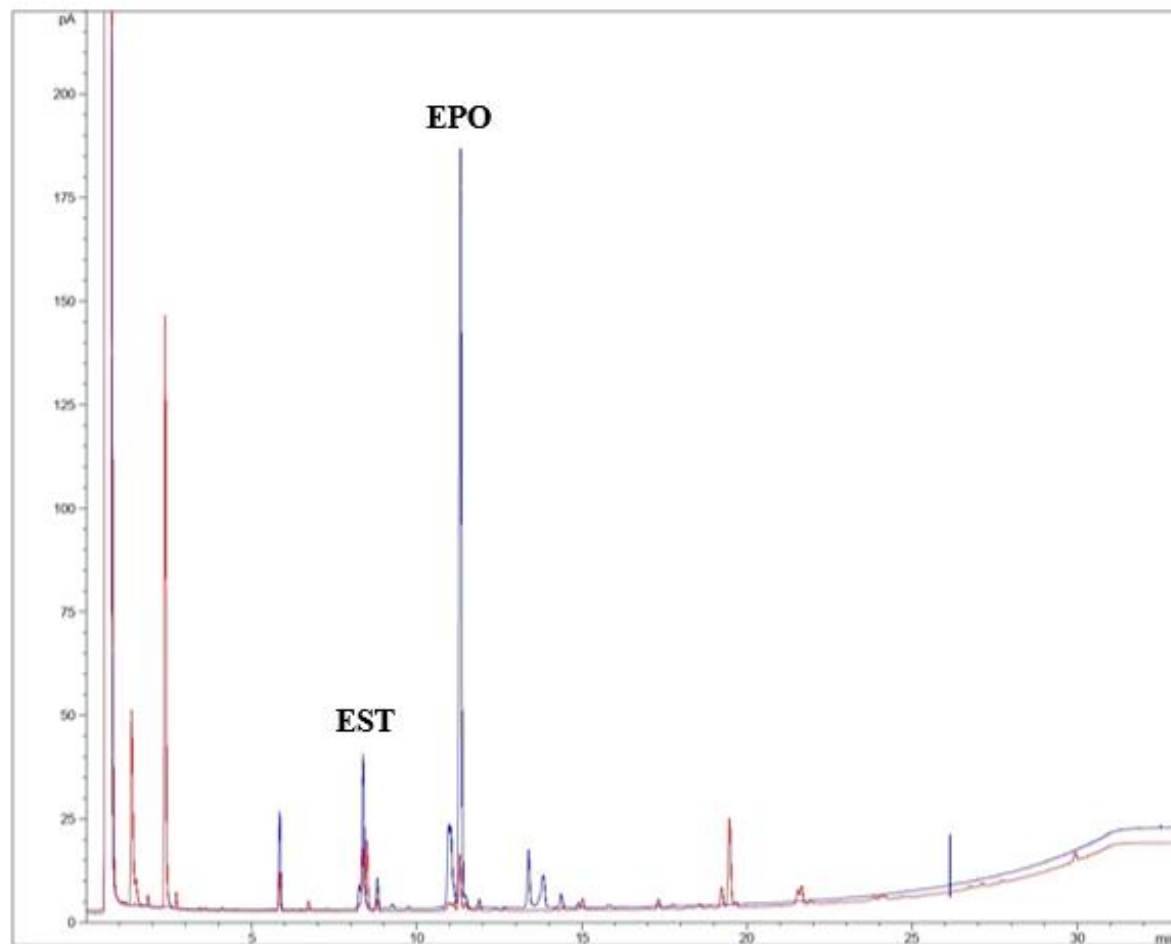
Příloha 11 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přidavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ3). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.4 a 4.4.3.



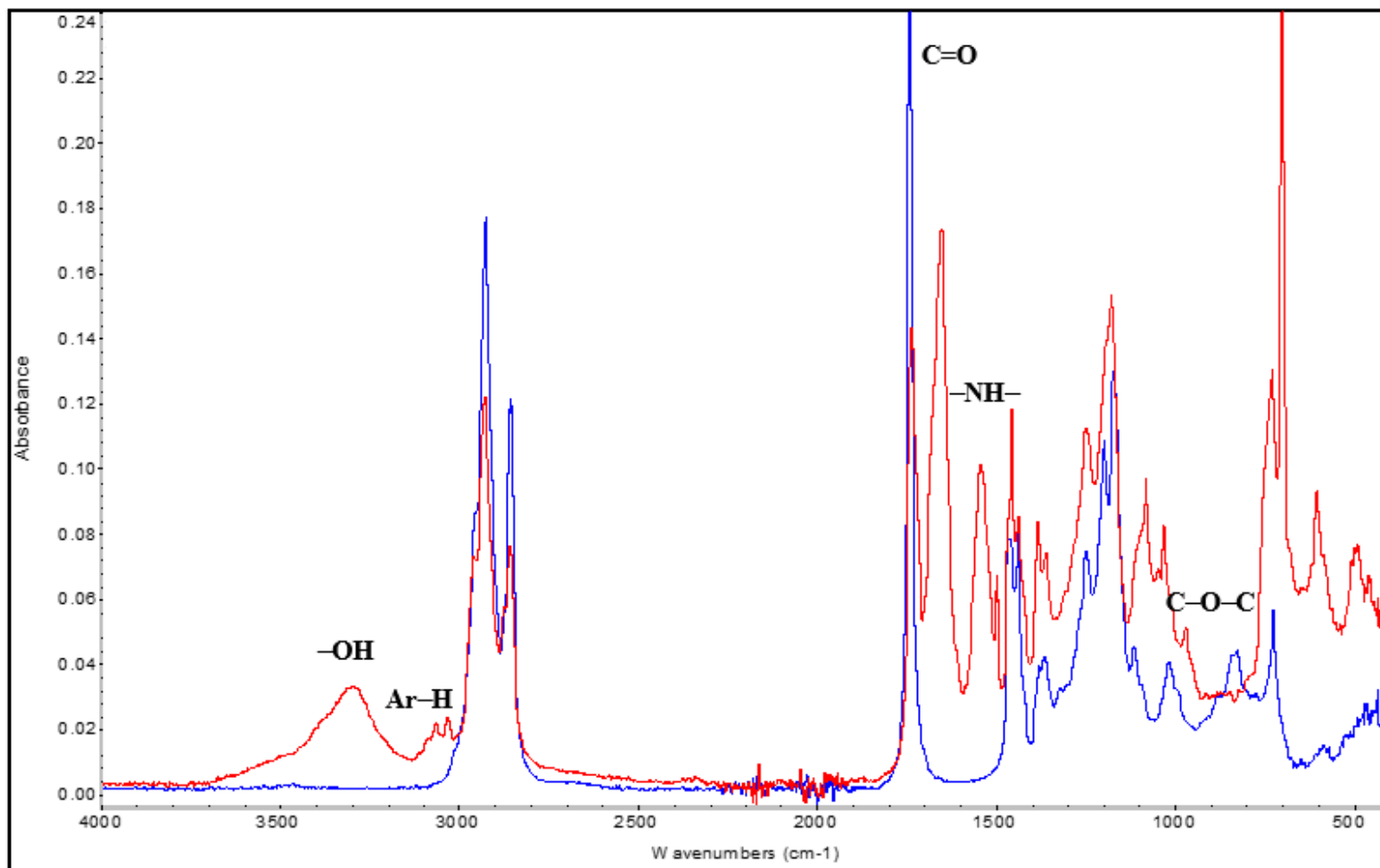
Příloha 12 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přidavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ5). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.4 a 4.4.3.



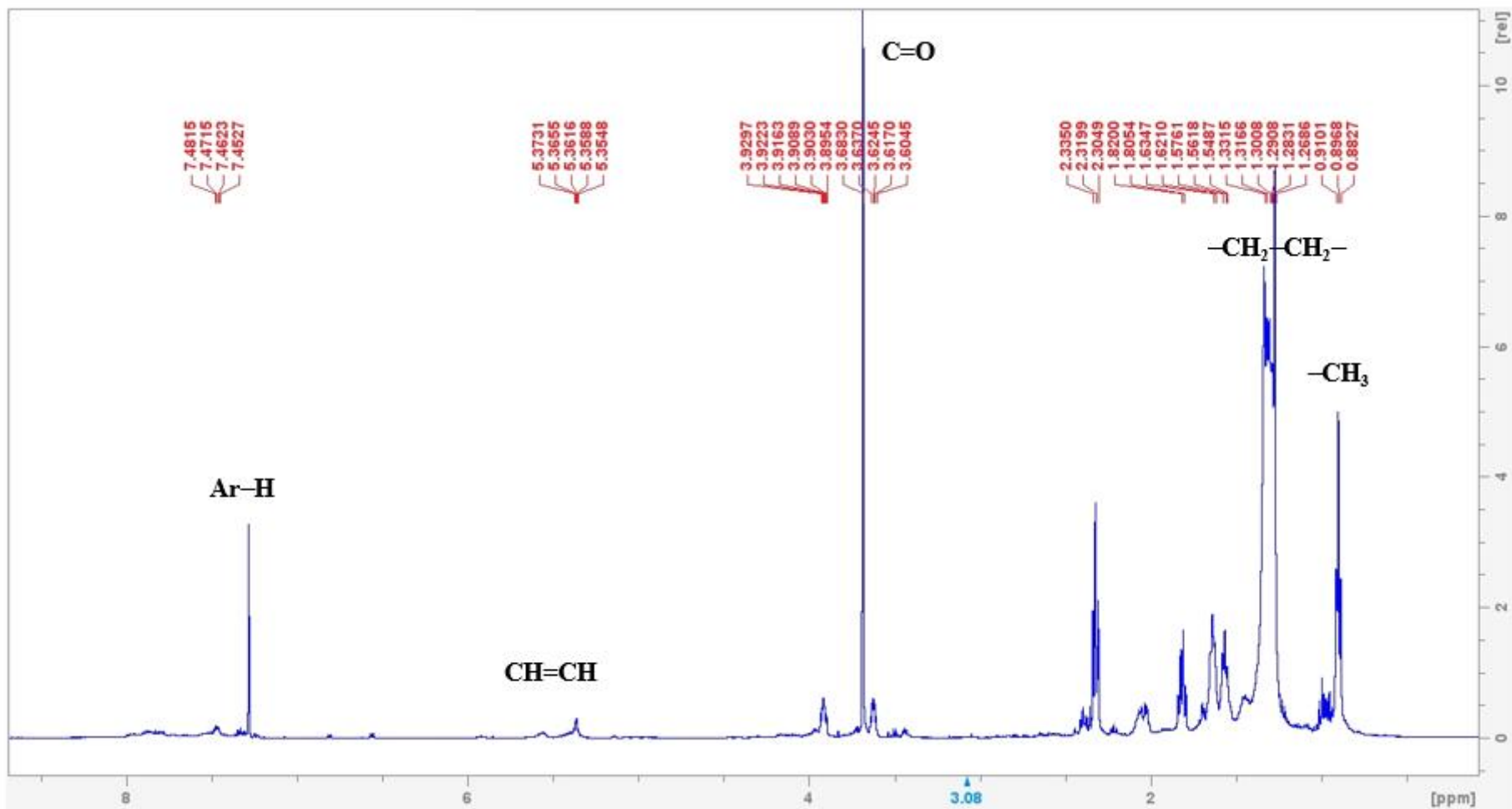
Příloha 13 ^1H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přidavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ7). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.2 a 4.5.1.



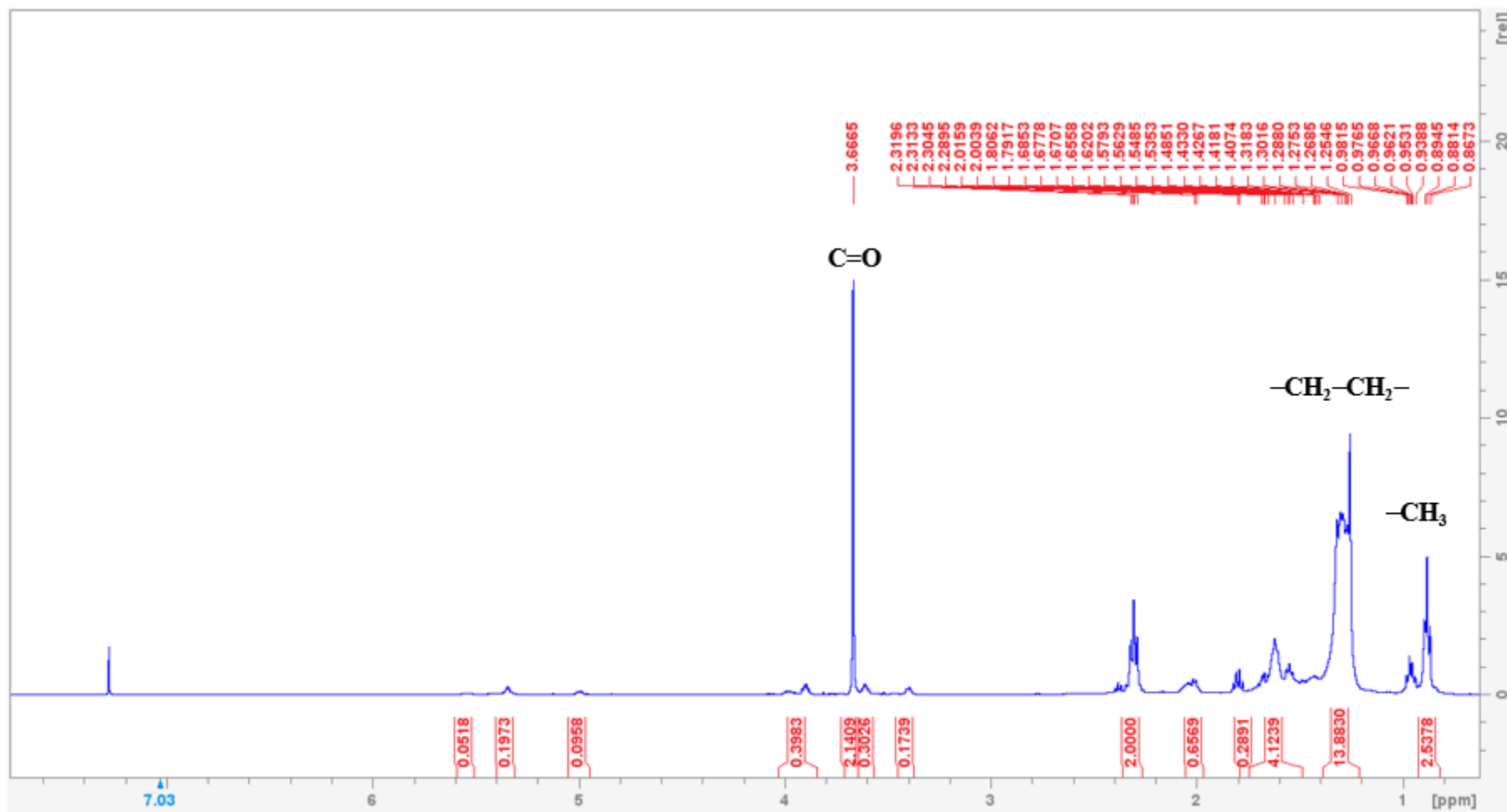
Příloha 14 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přídavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ7). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.1 a 4.5.2.



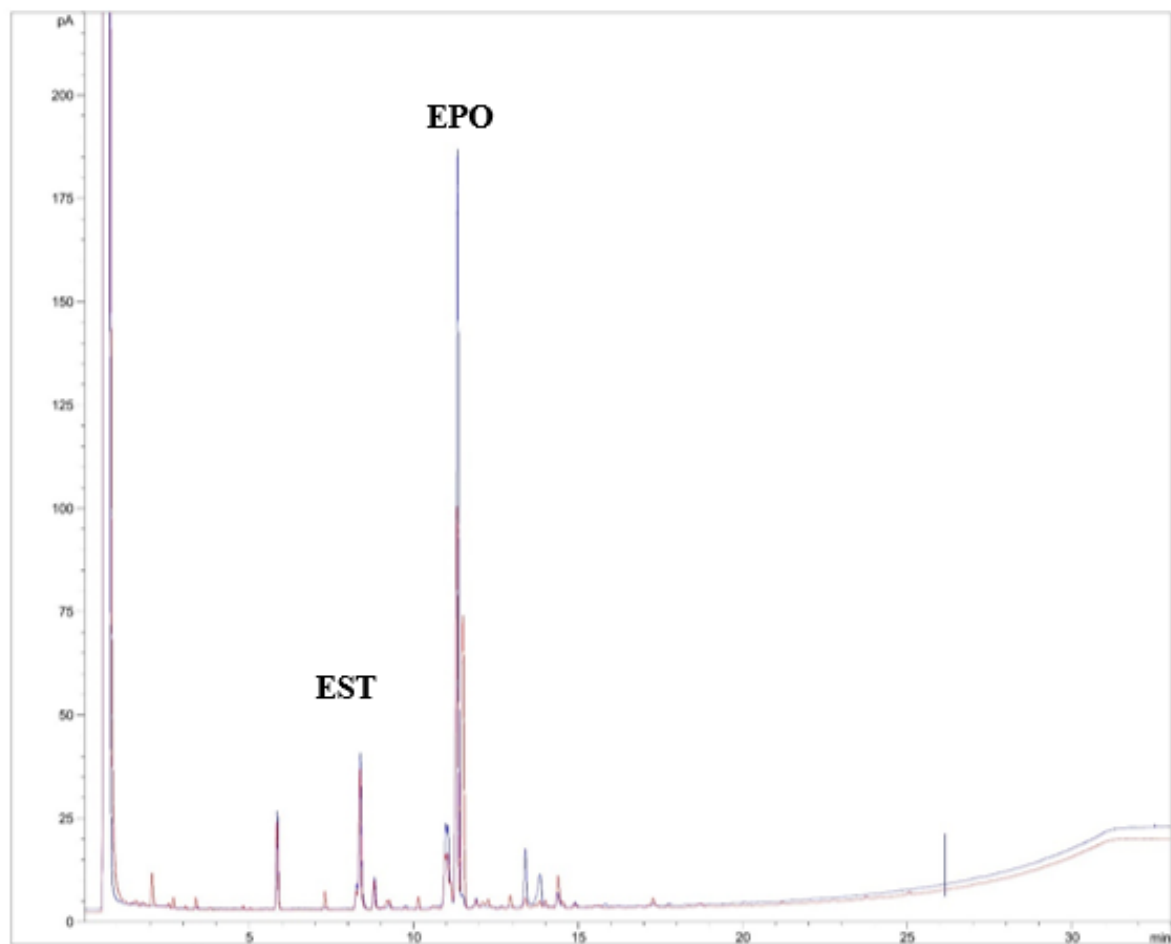
Příloha 15 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s benzylaminem s přidavkem etherát fluoridu boritého jako katalyzátoru (vzorek VJ7). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.4 a 4.5.3.



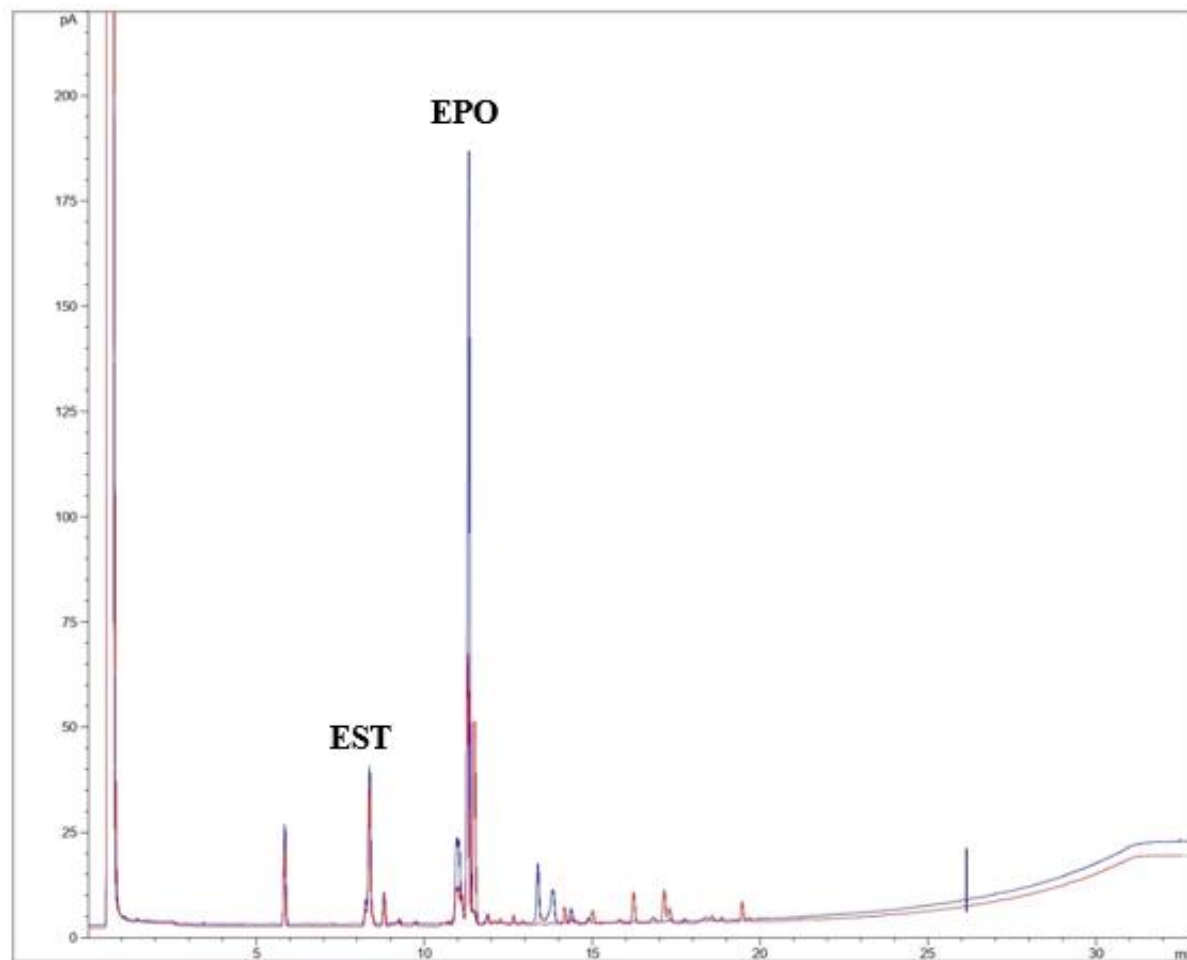
Příloha 16 ^1H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ4). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.2 a 4.6.1.



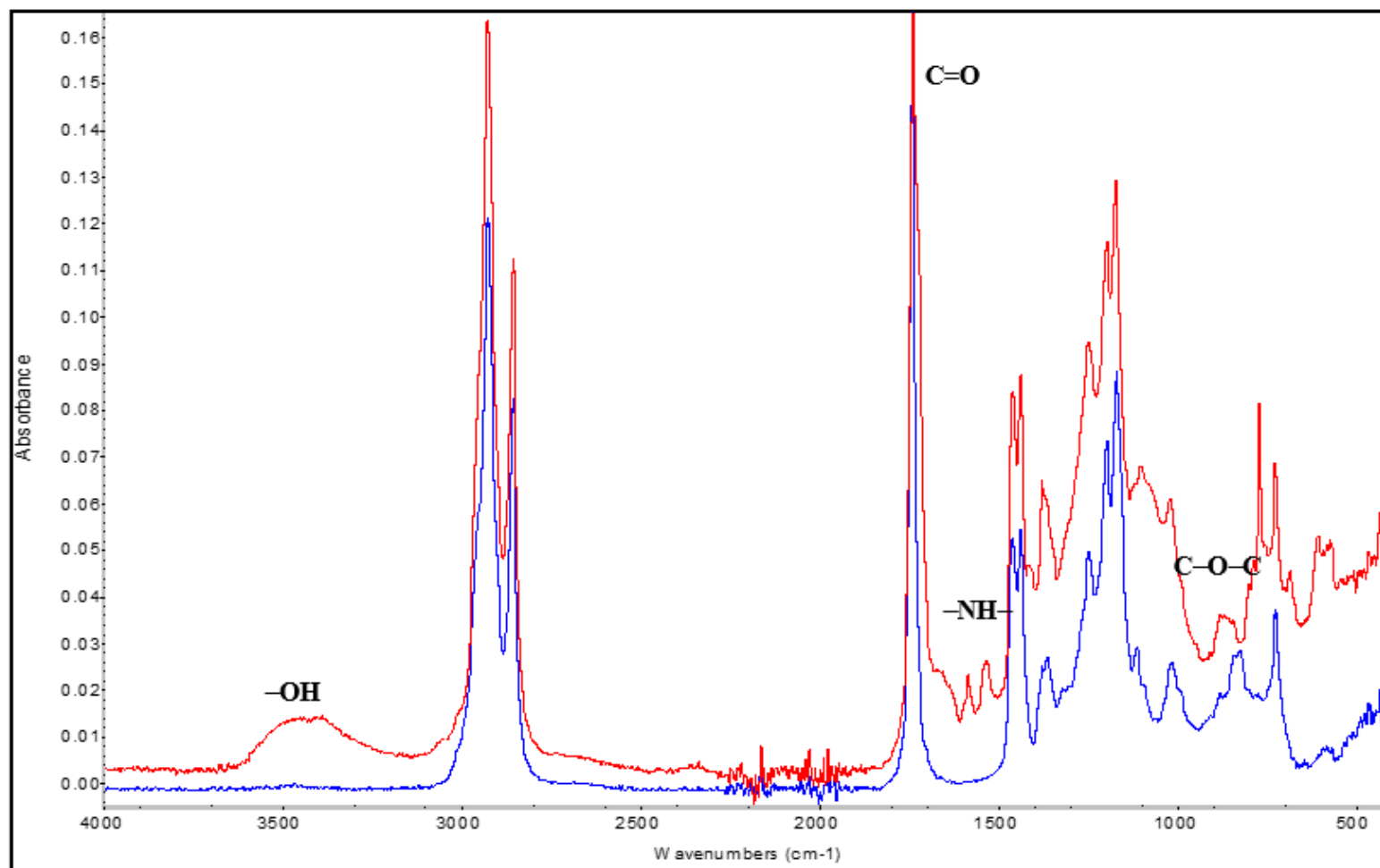
Příloha 17 ^1H NMR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ6). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.2 a 4.6.1.



Příloha 18 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ4). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.1 a 4.6.2.

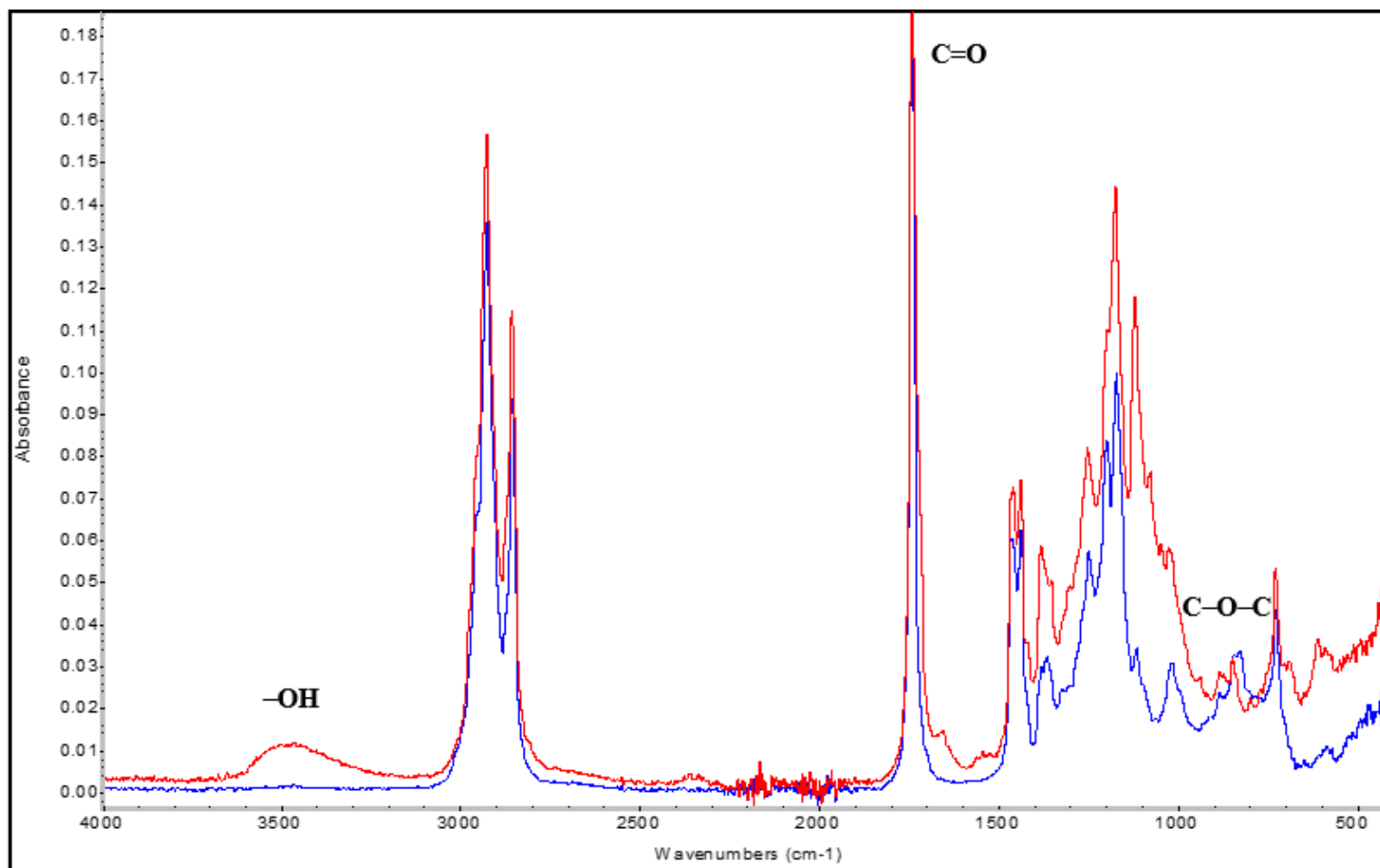


Příloha 19 GC-FID spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ6). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.1 a 4.6.2.



Příloha 20 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ4).

Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.4 a 4.6.3.



Příloha 21 FTIR spektrum reakce epoxidovaného methyloleátu s ethylendiaminem bez katalyzátoru (vzorek VJ6). Podmínky analýzy a podrobnější interpretace spektra jsou uvedeny v kapitolách 3.4.4 a 4.6.3.