

CHARAKTERIZACE ACETALŮ A ETHERŮ GLYCEROLU – BIOSLOŽEK DO MOTOROVÝCH PALIV

ZLATA MUŽÍKOVÁ^a, ONDŘEJ KAPASNÝ^a,
JAROSLAV KÁŇA^a, MILAN POSPÍŠIL^a a JIŘÍ
KOLENA^b

^a Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie
ropy a alternativních paliv, Technická 5, 166 28 Praha 6;

^b Výzkumný ústav anorganické chemie a.s., Revoluční 84,
400 01 Ústí n/Labem

zlata.muzikova@vscht.cz

Došlo 4.3.10, přepracováno 8.11.11, přijato 8.12.11.

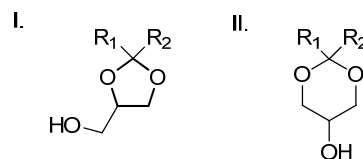
Klíčová slova: glycerol, isobutylen, acetal, ether, dioxan,
dioxolan

Úvod

V evropských podmínkách se bionafta vyrábí prakticky výhradně z řepkového oleje reesterifikací methanolem. Právě při výrobě bionafty odpadá glycerol (propan-1,2,3-triol) jako vedlejší produkt. Množství takového glycerolu s nízkou čistotou (obvykle kolem 80–88 %) činí asi 10 až 12 hm.% vzhledem k vyrobenému množství bionafty. Glycerol však díky svým vlastnostem není vhodná biosložka motorových paliv a pro další využití a přepracování je nutno jej dále rafinovat na čistotu často až 99,5 hm.%. Aby se odbyt glycerolu nestal limitujícím faktorem rozvoje výroby bionafty, je nutno hledat jeho další uplatnění hlavně v oblasti středo- a velkotonážních komodit. Jednou z mnoha možností využití glycerolu je výroba kyslíkatých složek do paliv, mezi něž patří např. ethery nebo cyklické acetalu glycerolu. V současné době probíhá intenzivní výzkum jejich využití v oblasti paliv a maziv^{1–4}.

Acetaly a ethery glycerolu lze použít jako složku motorové nafty i benzinu^{2,4}. V obou případech zlepšují proces spalování a snižují množství tuhých částic ve výfukových plynech. V benzínu mohou zvyšovat oktanové číslo, v motorové naftě zase zlepšují nízkoteplotní vlastnosti. Použití etherů a acetalů glycerolu bude záviset na jejich konkrétních fyzikálně-chemických vlastnostech a také na jejich vyrobeném množství, které determinuje jejich použití jako regulérní složky paliva nebo pouze jako aditiva.

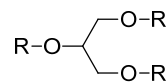
Cyklické acetalu vznikají reakcí glycerolu s aldehydy nebo ketony za vhodných reakčních podmínek. Cyklické acetalu glycerolu se mohou vyskytovat ve dvou isomerech jako pětičlenný kruh: 2-alkyl-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan (vzorec I na obr. 1) nebo jako šestičlenný kruh: 2-alkyl-5-hydroxy-1,3-dioxan (vzorec II na obr. 1), po reakci s aldehydem je R¹ alkylová skupina pocházející



Obr. 1. Isomery cyklických acetalů glycerolu: 2-alkyl-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan (I.); 2-alkyl-5-hydroxy-1,3-dioxan-5-ol (II.); R¹ a R² = alkyly nebo vodík

z aldehydu a R² je vodík. Výtěžky jednotlivých isomerů jsou závislé na reakčních podmínkách a použitím katalyzátoru^{2,5–8}.

Ethery glycerolu lze připravit reakcí s alkoholem (methanol, ethanol) nebo alkenem (např. isobutylen) za vhodných reakčních podmínek^{2,4,9,10}. Při etherifikaci glycerolu vznikají tři skupiny produktů podle počtu zreagovaných hydroxyskupin glycerolu (viz obr. 2): monoethery s etherovou vazbou v poloze 2 nebo 3; diethery s etherovou vazbou v polohách 1,2 nebo 1,3 a triether se třemi etherovými vazbami. Jejich zastoupení je dáno reakčními podmínkami. V případě reakce glycerolu a isobutylenem (2-methylprop-1-en) jde o ethery s *tert*-butylovou skupinou, která pochází z isobutylenem.



Obr. 2. Produkt etherifikace glycerolu. R = alkyly nebo vodík. Pro reakci s isobutylenem je R = *tert*-butylová skupina

Separace a identifikace etherů a cyklických acetalů glycerolu

Separace produktů acetalizace glycerolu na jednotlivé čisté látky frakční destilací je málo účinná a je vhodná pouze na hrubé rozdělení reakční směsi¹¹. Nechromatografické separační metody, jako např. krystalizace, jsou příliš časově náročné a málo efektivní^{6,11–15}. Preparativní kapalinová chromatografie se jeví jako nejvhodnější metoda pro separaci vzniklých isomerů. Ze vzorců na obr. 1 je patrné, že cyklické acetalu glycerolu dioxolanového i dioxanového typu se mohou vyskytovat ještě jako *cis*- a *trans*-isomery. Navíc 1,3-dioxolany tvoří díky přítomnosti asymetrických uhlíků vždy směs opticky aktivních isomerů¹⁵. V produktech etherizace lze identifikovat tři skupiny etherů, které se liší molekulovou hmotností a počtem zreagovaných hydroxylových skupin: dva monoethery, dva diethery a jeden triether.

V literatuře lze nalézt informace o málo úspěšných pokusech o separaci směsi *cis*- a *trans*-isomerů acetalů glycerolu kapalinovou chromatografií na alumině^{16–18}.

Úspěšně se podařilo rozdělit *cis*- a *trans*- isomery 1,3-dioxanového typu od směsi *cis*- a *trans*- isomerů 1,3-dioxolanového typu tenkovrstvou kapalinovou chromatografií na silikagelu¹⁸. Úplné separace jednotlivých isomerů acetalů glycerolu bylo dosaženo acetylací acetalů a jejich rozdělením gelovou chromatografií s polární zakotvenou fází. Eluce acetalů acetalů probíhala v pořadí dle *cis*-/*trans*-isomerie a četnosti atomů v kruhu v následujícím pořadí (bez uvedení alkylu): *-trans*-1,3-dioxan, *-cis*-1,3-dioxolan, *-trans*-1,3-dioxolan a *-cis*-1,3-dioxan (cit.¹⁸). Další úspěšná separace pak byla provedena preparativní plynovou chromatografií na zakotvené polární fázi a tak byly získány isomery v pořadí *cis*-2-methyl-5-hydroxy-1,3-dioxan; *cis*-2-methyl-4(hydromethyl)-1,3-dioxolan, *trans*-2-methyl-4-(hydromethyl)-1,3-dioxolan a *trans*-2-methyl-5-hydroxy-1,3-dioxan (cit.⁸).

K identifikaci jednotlivých isomerů acetalů je nutné zvolit vhodnou metodu. Rozlišení acetalů dioxanového a dioxolanového typu lze dosáhnout hmotnostní spektrometrií, kde cyklické pěti- a šestičlenné acetaly vykazují charakteristické ionty^{7,18–21}. Rozlišení *cis*- a *trans*- konfigurace isomerů hmotnostní spektrometrií však už může být velice obtížné.

Rozlišení acetalů 1,3-dioxolanového a 1,3-dioxanového typu další frekventovanou metodou infračervené spektroskopie je možné a je založeno na obecném poznatku, že sekundární hydroxyskupina CH-OH (dioxan) absorbuje při přibližně o 10 cm⁻¹ menším vlnočtu než skupina primární CH₂OH (dioxolan). Infračervená spektra *cis*- a *trans*- isomerů pětičlenných i šestičlenných acetalů byla publikována např. v práci Aksnese a spol.⁸ nebo Barkera a spol.²⁴. Přesné rozlišení *cis*- a *trans*-isomerů může být ovlivněno přítomností vody a vodíkových můstků.

¹H NMR spektroskopie byla použita jak k identifikaci pětičlenných a šestičlenných acetalů, tak k rozlišení *cis*- a *trans*-isomerů cyklických acetalů glycerolu^{24–28}.

Hmotnostní spektra, FTIR a ¹H NMR spektra některých etherů glycerolu a isobutylenu byla publikována v práci Jamróze a spol.¹⁰. Podrobně jsou zde popsány zejména FTIR spektra, pro něž je charakteristická přítomnost nebo absence a intenzita pásu OH skupiny při 3450 až 3400 cm⁻¹. U monoetherů je posunuto maximum pásu k 3400 cm⁻¹; pro diethery pak k 3450 cm⁻¹ a u trietheru chybí.

Cílem této práce byla separace a identifikace produktů acetalizace glycerolu acetaldehydem nebo propionaldehydem a separace a identifikace produktů etherifikace glycerolu isobutylenem. Acetaly byly rozděleny sloupcovou chromatografií na pětičlenné a šestičlenné isomery. Obdobně byl produkt etherifikace rozdělen na tři skupiny: monoethery, diethery a triether. Separované látky byly podrobeny analytickému hodnocení za použití GC-FID a GC-MS, FTIR a ¹H NMR.

Experimentální část

Použité vzorky a chemikálie

Frakční destilací reakční směsi acetaldehydu a glycerolu byly získány glycerol-acetaldehyd acetalové frakce označené jako GAA, které kromě nečistot obsahovaly 2-methyl-1,3-dioxan-5-ol a 2-methyl-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan. Z reakce propionaldehydu a glycerolu byly získány glycerol-propionaldehyd acetalové frakce označené jako GPA obsahující 2-ethyl-1,3-dioxan-5-ol a 2-ethyl-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan. Etherová frakce obsahovala pět následujících isomerů: 2-*terc*-butoxypropan-1,3-diol; 3-*terc*-butoxypropan-1,2-diol; 2,3-di-*terc*-butoxypropan-1-ol; 1,3-di-*terc*-butoxypropan-2-ol a 1,2,3-tri-*terc*-butoxypropan.

Pro separace na sloupci byl použit silikagel zrnitosti 0,040–0,063 mm (Merck) a směs hexan a ethyl-acetát (v kvalitě p.a., LachNer). Pro odstranění vody ze vzorků bylo použito molekulové síto 4A (Merck).

Metody a přístroje

Separace isomerů byla provedena preparativní sloupcovou chromatografií na silikagelu s mobilní fází hexan – ethyl-acetát. Během separace byly odebrány frakce o objemu 50 ml a analyzovány metodou GC-FID. Frakce se stejnými isomery byly spojeny a mobilní fáze byla odpařena na vakuové rotační odparce. Pro separaci isomerů acetalů byla použita mobilní fáze o složení hexan – ethyl-acetát (2:1) a pro separaci isomerních etherů glycerolu hexan – ethyl-acetát (4:1).

Analýza acetalových i etherových frakcí byla provedena na plynovém chromatografu s plamenově-ionizačním detektorem (GC-FID) Hewlett Packard HP-5890 (USA) s křemennou kapilárou (12 m × 0,3 mm i.d. × 5 μm) s nepolární stacionární fází typu polydimethylsiloxan. Nástřík s děličem byl nastaven na dělicí hodnotu 1:100 a teplota nástříku na 320 °C. Vzorek byl na kolonu nanášen v množství 1,0 μl. Nosným plynem byl dusík a teplota detektoru 320 °C. Během analýzy byl nastaven teplotní gradient: isothermicky 60 °C po dobu 3 min, poté lineárně (8 °C/min) na teplotu 280 °C (5 min).

Identifikace produktů byla provedena na hmotnostním spektrometru ve spojení s plynovým chromatografem Focus DSQ (Thermo Electron Finnigan, Software XCalibur). Ionizace byla realizována v režimu Electron Impact s energií +70 eV. Plynový chromatograf byl vybaven kolonou ZB-1 (Phenomenex, nepolární stacionární fáze) a nástříkem s dělicím poměrem 1:100. Teplota nástříku byla 250 °C, nosný plyn dusík a teplotní program kolony byl izothermicky 40 °C po dobu 5 min, poté lineárně (10 °C min⁻¹) na teplotu 290 °C (5 min).

Dále byl použit pulzní NMR spektrometr od firmy Bruker, FTIR spektrometr firmy NICOLET 740 s datastavicí DSP 680 a technika měření ATR (reflexní měření).

Výsledky a diskuse

Charakterizace frakcí určených k separaci

Zastoupení jednotlivých isomerů acetalů i etherů v separovaných frakcích bylo určováno podle retenčních časů na GC-FID. Identifikace isomerů byla provedena GC-MS. Eluční pořadí isomerů na GC-FID bylo identické s GC-MS.

V chromatogramu frakce acetalů glycerolu a acetaldehydu (molekulová hmotnost 118) byly identifikovány čtyři píky (viz obr. 3). První a poslední pík náležel (bez rozlišení *cis* a *trans*) isomerům 2-methyl-1,3-dioxan-5-olu; druhý a třetí pík pak isomerům 2-methyl-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolanu. V hmotnostních spektrech všech čtyř isomerů (viz obr. 4) byly nalezeny charakteristické molekulové ionty o $m/z = 118$ a ionty $[M-H]^+$ s $m/z = 117$ a $[M-CH_3]^+$ o $m/z = 103$. Pětičlenný a šestičlenný cyklus bylo možno rozlišit na základě přítomnosti charakteristického hydroxymethylového iontu $-CH_2OH$ o $m/z = 31$ a iontu o $m/z = 87$, který vznikne odštěpením této skupiny $[M-CH_2OH]^+$ z molekuly. Oba tyto ionty jsou typické pro pětičlenný kruh dioxolanů, u šestičlenného kruhu ve spektru chybí. Další ionty ve spektru lze přisuzovat především iontům vzniklým štěpením v kruhu.

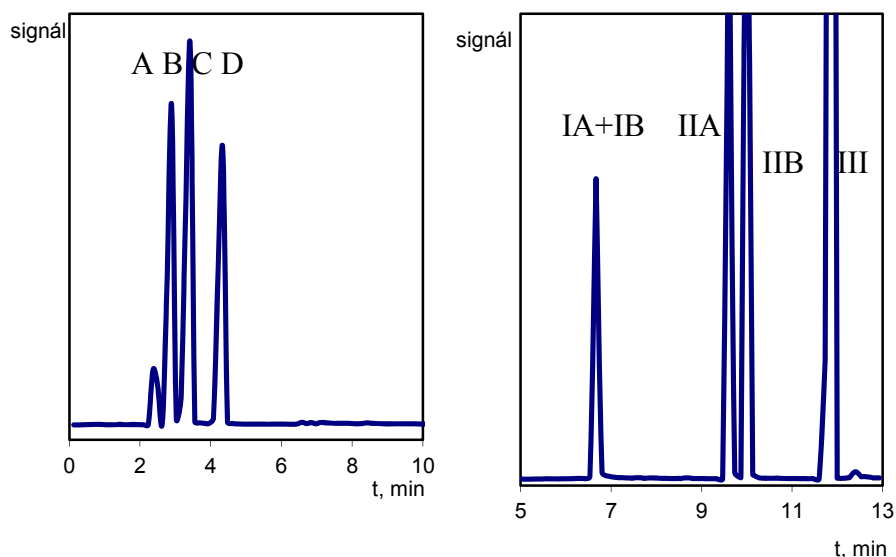
U acetalů glycerolu a propionaldehydu (molekulová hmotnost 132) bylo pořadí čtyř isomerů obdobné. První a poslední pík náležel (bez rozlišení *cis* a *trans*) isomerům 2-ethyl-1,3-dioxan-5-olu; druhý a třetí pík pak isomerům 2-ethyl-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolanu. Na základě

přítomnosti molekulových iontů o $m/z = 132$ a $[M-H]^+$ o $m/z = 131$ v MS spektrech lze rozlišit acetal z propionaldehydu od acetalů z acetaldehydu. U pětičlenných cyklických acetalů propionaldehydu vzniká odštěpením skupiny $-CH_2OH$ ion o $m/z = 101$, který je přítomen ve spektrech dioxolanů. U všech isomerů acetalu glycerolu a propionaldehydu je přítomen ion $m/z = 103$, který vznikne odštěpením ethylové skupiny z molekuly acetalu.

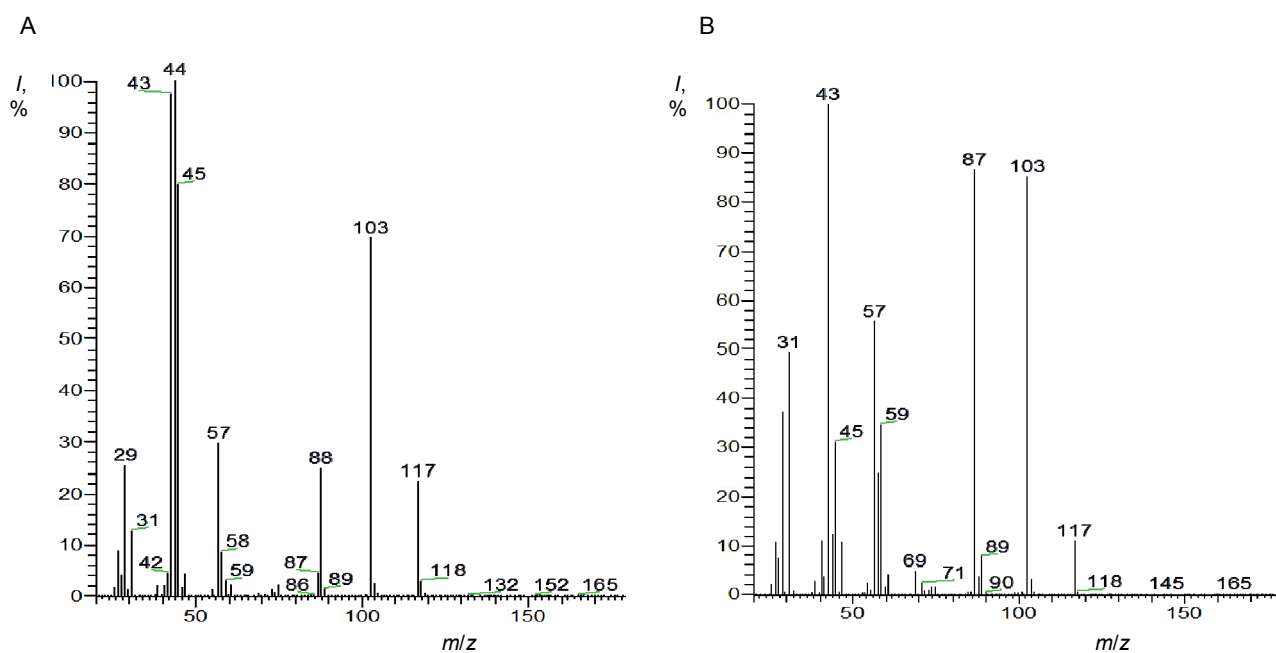
Společně pro všechny výše uvedené acetal z acetaldehydu nebo propionaldehydu, dioxany i dioxolany je ion o $m/z = 103$, který přísluší fragmentu $C_4H_7O_3$, který vzniká odštěpením alkylového řetězce pocházejícího z aldehydu na druhém uhlíku (methyl nebo ethyl). Další společné charakteristické ionty pravděpodobně vznikají štěpením kruhu a mohou tak náležet štěpům C_2H_3O ($m/z = 43$) a C_3H_5O ($m/z = 57$).

Etery glycerolu a isobutylenu byly analyzovány stejným způsobem jako acetal. I zde platilo, že eluční pořadí při GC-FID zůstalo zachováno i při GC-MS. V chromatogramech bylo identifikováno pět piků, podle rostoucího retenčního času: 3-*terc*-butoxypropan-1,2-diol; 2-*terc*-butoxypropan-1,3-diol; 2,3-di-*terc*-butoxypropan-1-ol; 1,3-di-*terc*-butoxypropan-2-ol a 1,2,3-tri-*terc*-butoxypropan (viz obr. 3). Příslušné molekulové hmotnosti jsou pro monoethery 148, diethery 204 a pro triether 260.

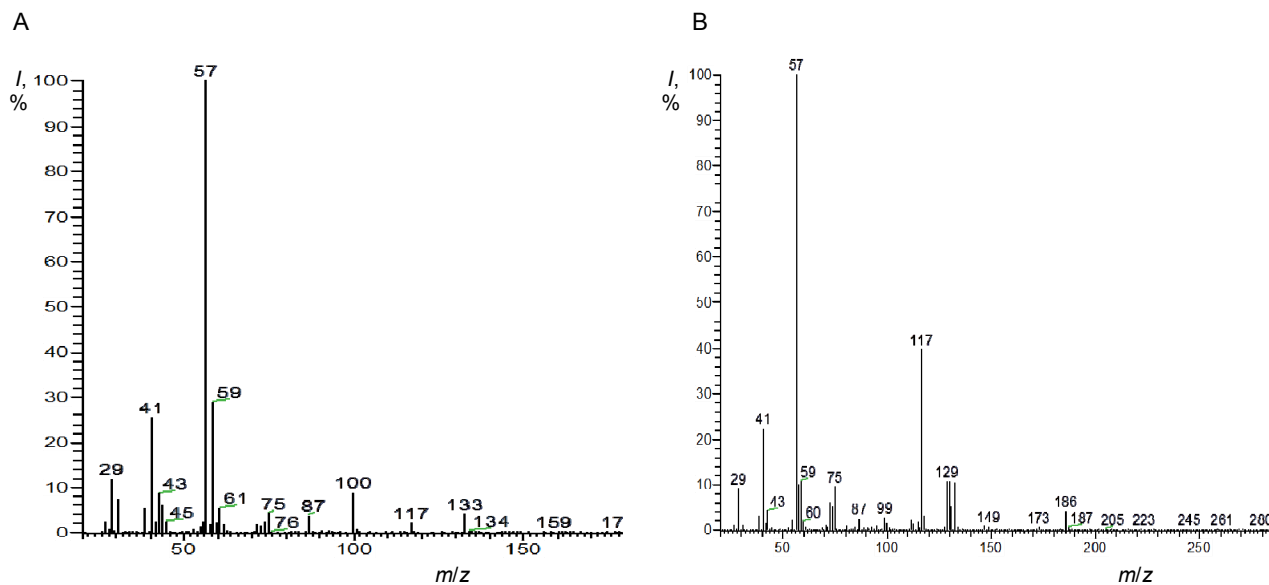
Pro všechna hmotnostní spektra etherů (viz obr. 5) jsou charakteristické zejména ionty o $m/z = 41, 43, 57, 87$ a 117 a příslušné molekulové ionty $[M+H]^+$ o $m/z = 149; 205; 261$. Ion o $m/z = 57$ náleží *terc*-butylové skupině C $(CH_3)_3$. Molekulový ion o $m/z = 117$ je pravděpodobně



Obr. 3. GC-FID chromatogram. Vlevo: acetalová frakce GAA připravená reakcí glycerolu a acetaldehydu. Jednotlivé isomery a jejich retenční čas: A (2,6 min)+D (4,1 min) jsou *cis*- a *trans*- isomery 2-methyl-1,3-dioxan-5-olu; B (3,1 min)+C(3,4 min) jsou *cis*- a *trans*- isomery 2-methyl-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolanu. Vpravo: etherová frakce připravená reakcí glycerolu a isobutylenu. Jednotlivé isomery a jejich retenční čas: IA (6,7 min)+IB (6,7 min) jsou monoethery 3-*terc*-butoxypropan-1,2-diol nebo 2-*terc*-butoxypropan-1,3-diol; IIA (9,0 min)+IIB(10,1 min) jsou diethery 2,3-di-*terc*-butoxypropan-1-ol nebo 1,3-di-*terc*-butoxypropan-2-ol; III (11,9 min) je triether 1,2,3-tri-*terc*-butoxypropan



Obr. 4. Hmotnostní spektra isomerů acetalu acetaldehydu s glycerinem (molekulová hmotnost 118). A je *cis*-2-methyl-1,3-dioxan-5-ol; B je *cis*-2-methyl-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan



Obr. 5. Hmotnostní spektra etherů glycerinu s isobutylenem. A je monoether (molekulová hmotnost 148) 3-*tert*-butoxypropan-1,2-diol nebo 2-*tert*-butoxypropan-1,3-diol; B je triether (molekulová hmotnost 260) 1,2,3-tri-*tert*-butoxypropan

zbylý skelet $[\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}]^+$. Tento ion může vzniknout u monoetheru odštěpením iontu o $m/z = 31$ (CH_2OH), u dietheru odštěpením iontu o $m/z = 87$ ($\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). U trietheru pak může vzniknout odště-

pením *tert*-butylového iontu o $m/z = 57$ a iontu o $m/z = 87$. U monoetherů a dietheru s OH-skupinou na prvním (krajním) uhlíku glycerolového skeletu může dojít k odštěpení charakteristického iontu 31 (CH_2OH), čímž

u monoetherů dostaneme ion 117 a u dietheru ion 173. Oba diethery je možné rozlišit na základě tohoto iontu $[M-CH_2OH]^+$ o $m/z = 173$, který se odštěpí pouze u 2,3-di-*tert*-butoxypropan-1-olu, ale neodštěpí se u 1,3-di-*tert*-butoxypropan-2-olu. Spektra obou monoetherů jsou prakticky stejná. Ion o $m/z = 133$ pak vznikne odštěpením methylové CH_3 skupiny o $m/z = 15$. U trietheru pak můžeme najít i další ionty např. o $m/z = 186$ $[M-tert-butoxyskupina]^+$ atd.

Separace acetalů a etherů sloupcovou chromatografií

GC-FID analýzou frakcí odebraných během separací na sloupci silikagelu bylo zjištěno, že při separaci došlo ke změně elučního pořadí jednotlivých isomerů acetalů oproti GC-FID. Na silikagelu eluovaly isomery acetalů v pořadí: 1. oba isomery 2-R-5-hydroxy-1,3-dioxanu; 2. oba isomery 2-R-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolanu, kde R je methyl- nebo ethyl. Došlo tedy ke sloučení a eluci nejprve šestičlenných isomerů acetalů obou aldehydů, které vycházely z kolony s kratším retenčním časem, a pak pětičlenných kruhů (delší retenční čas). *Cis*- a *trans*-isomery však při daném uspořádání rozděleny nebyly. Separací na sloupci silikagelu byly tedy získány pětičlenné a šestičlenné isomery acetalů obou aldehydů, avšak bez rozlišení *cis*-/*trans*-isomerů.

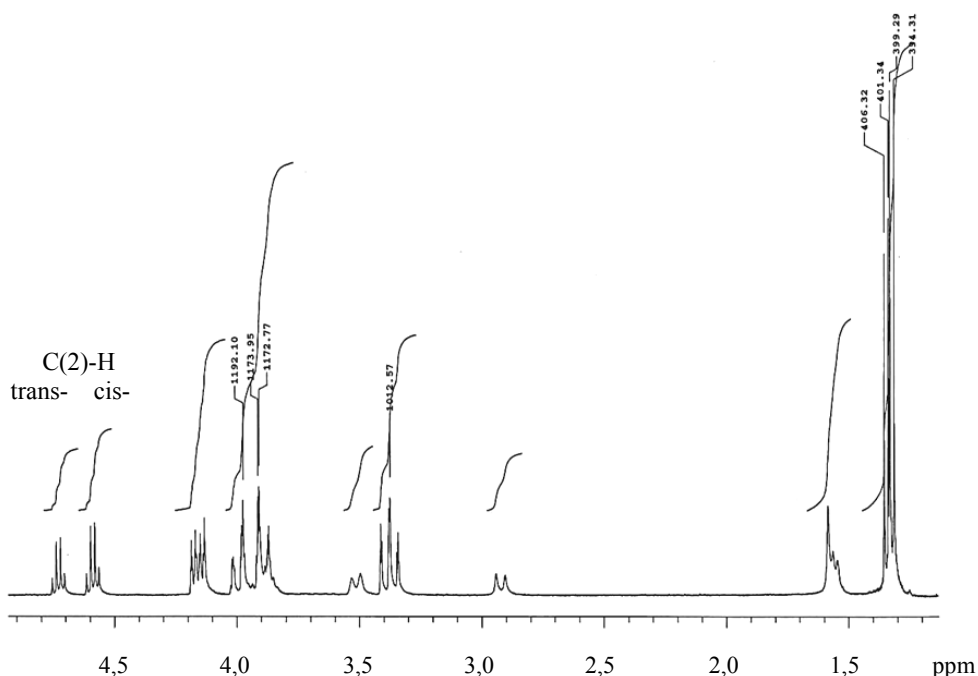
Eluční pořadí etherů glycerolu na sloupci silikagelu bylo přesně opačné oproti GC-FID. U etherů eluční pořadí na sloupci silikagelu závisí na počtu OH skupin daného

etheru a tedy jeho relativní polaritě. Monoethery, které obsahují dvě OH skupiny a mají tak největší afinitu k silikagelu, mají i nejdelsí retenční časy. Triether, který neobsahuje žádnou OH skupinu a má méně polární charakter, eluoval s nejkratším retenčním časem. Separací etherové frakce na sloupci silikagelu byly získány čistý triether a směs polohových 1,2- a 1,3-di-*tert*-butyletherů. Monoethery přítomné ve velmi malém množství v dané frakci nebylo možné získat ani elucí čistým ethyl-acetátem, zůstaly pravděpodobně adsorbovány na silikagelu.

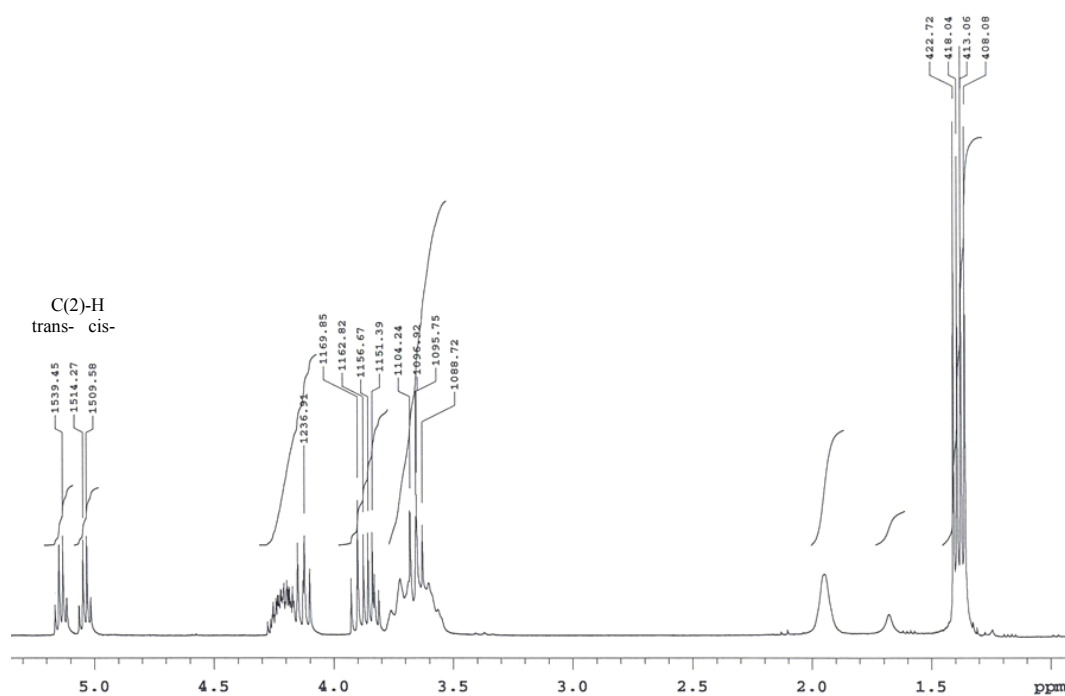
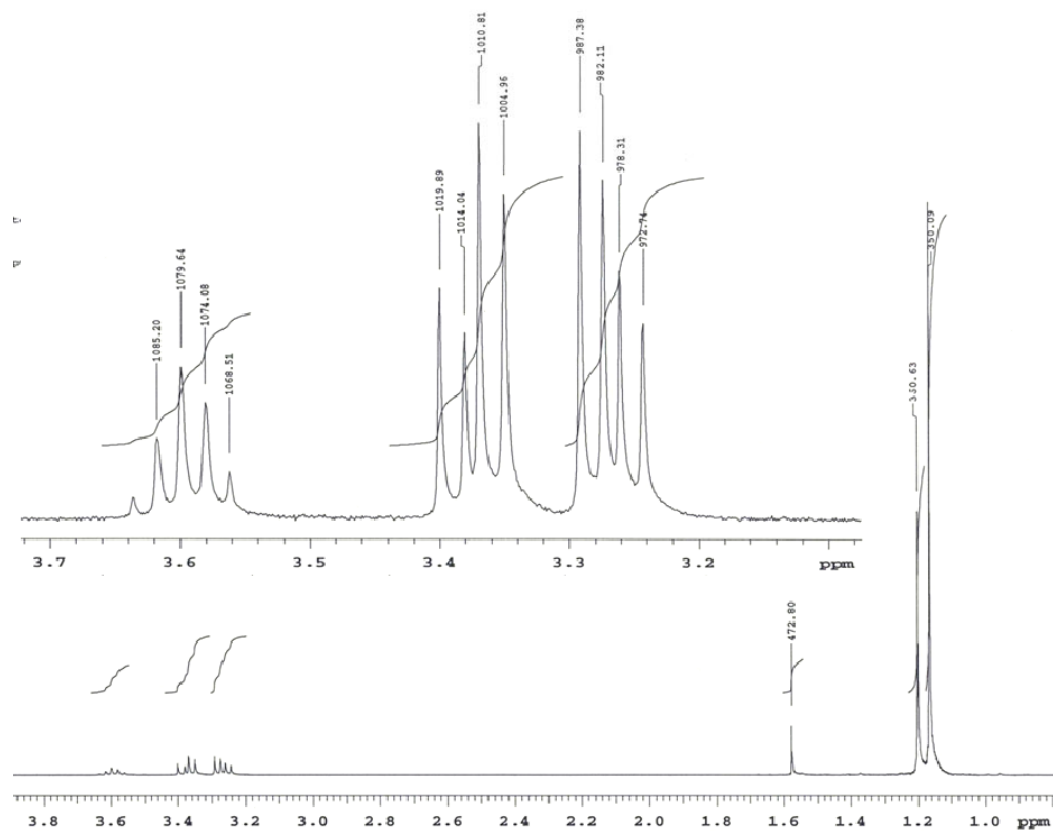
Analytické hodnocení acetalů a etherů metodou FTIR a 1H NMR

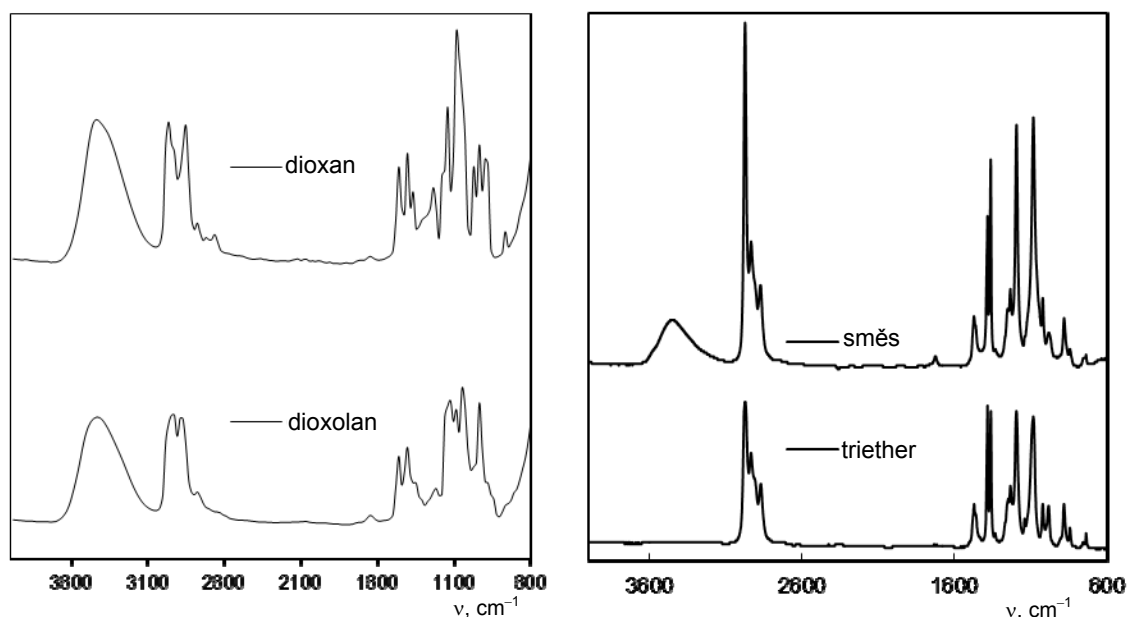
Separované isomery acetalů a etherů byly dále analyzovány infračervenou spektroskopií FTIR a 1H NMR spektroskopií.

Na ukázkou jsou zde uvedena pouze 1H NMR spektra acetalů acetaldehydu, viz obr. 6 a 7. Pro obojí spektra jsou charakteristické signály methylových vodíků s chemickým posunem 1,34 ppm (dioxan) a 1,39 ppm (dioxolan). Pro acetal propionaldehydu je chemický posun ekvivalentních methylových vodíků nižší a to 0,93 ppm (dioxan) a 0,95 ppm (dioxolan). U acetalů propionaldehydu se navíc vyskytuje signál 1,62–1,65 ppm methylenových vodíků z ethylové skupiny $-CH_2-CH_3$. Z posledních dvou signálů ve spektru (viz obr. 3 a 4) s chemickým posunem 4,59 až 4,73 ppm u dioxanů a 5,05–5,12 u dioxolanů lze pak usuzovat na *cis*- a *trans*-isomery acetalů acetaldehydu (obr. 6 a 7), přičemž *cis*-isomery mají nižší chemický po-



Obr. 6. 1H NMR spektrum 2-methyl-1,3-dioxan-5-olu

Obr. 7. ^1H NMR spektrum 2-methyl-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolanuObr. 8. ^1H NMR spektrum 1,2,3-tri-*tert*-butoxypropanu



Obr. 9. FTIR spektrum. Vlevo: acetaly z propionaldehydu: nahoře 2-ethyl-1,3-dioxolan-5-ol; dole 2-ethyl-4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan. Vpravo: ethery glycerolu a isobutenu: nahoře směs dietherů, dole 1,2,3-tri-*tert*-butoxypropanu

sun. Ze spekter je patrné, že v získaných frakcích byly vždy přítomny oba isomery *cis*- i *trans*-.

^1H NMR spektra etherů glycerolu jsou si velmi podobná. Spektra jednotlivých etherů se v první řadě liší intenzitou signálu (singlet) protonů v *tert*-butylové skupině $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, přičemž u trietheru je signál nejintenzivnější (viz obr. 7). Chemický posun této skupiny se nachází v oblasti 1,18 ppm pro C(1) a C(3) a 1,20 ppm pro C(2). Dále je ve spektru typický signál protonů ve skupině $\text{CH}_2\text{-O}$ (pro uhlíkové atomy C(1)+C(3)), který tvoří dva dublety dubletů s chemickým posunem 3,26 ppm a 3,37 ppm. Poslední signál ve spektru s chemickým posunem 3,59 náleží protonu ve skupině CH-O (na uhlíku C(2)). Diethery a monoethery lze odlišit od trietheru podle přítomnosti nebo absence signálu OH, který se jako singlet vyskytuje u monoetheru s chemickým posunem 3,54 ppm a u dietheru 2,81 ppm.

Z FTIR spekter acetalů (viz obr. 9) je patrné, že k rozlišení dioxanu a dioxolanu lze využít absorpci C-OH vazeb v alkoholech v oblasti okolo 1100 cm^{-1} , kde lze najít rozdíl mezi primárním a sekundárním alkoholem. Vazba C-O v primárním alkoholu CH_2OH u pětičlenného acetalu absorbuje při 1029 cm^{-1} a vazba C-O v sekundárním alkoholu u šestičlenného acetalu při 1075 cm^{-1} . Tyto píky byly nalezeny v příslušných spektrech obou acetalů – jak acetaldehydu, tak propionaldehydu.

FTIR spektra etherů (viz obr. 8) se významně liší především v zastoupení a intenzitě pásu náležejícího vazbě OH při vlně 3400 cm^{-1} . Tento pás u trietheru chybí. Ostatní mono- a diethery mají infračervená spektra velmi podobná.

Závěr

Sloupcovou kapalinovou chromatografií na silikagelu byly separovány pětičlenné a šestičlenné cyklické acetaly glycerolu a acetaldehydu nebo propionaldehydu. Obdobným způsobem byla separována směs produktů etherifikace glycerolu isobutylenem, a to na monoethery, diethery a triethery. Isolované acetaly a ethery byly dále analyzovány infračervenou, hmotnostní a ^1H NMR spektroskopii. Eluční pořadí isomerů acetalů i etherů při GC-FID i GC-MS bylo shodné a během analýzy došlo k úplnému rozdělení všech čtyř isomerů acetalů glycerolu (acetaldehydu i propionaldehydu). Separace etherů glycerolu na GC-FID / GC-MS na skupiny mono-, di- a trietherů byla úplná, ale nebyly zcela rozděleny isomery monoetherů. Na základě hmotnostních spekter byly identifikovány isomery pěti a šestičlenných cyklických acetalů a byly rozlišeny jednotlivé skupiny etherů podle počtu přítomných *tert*-butylových skupin. ^1H NMR analýza potvrdila přítomnost obou *cis*- i *trans*-isomerů acetalů. FTIR analýzou lze také rozlišit pěti- a šestičlenné kruhy acetalů a identifikovat jednotlivé ethery.

Tato práce byla podporována Ministerstvem školství mládeže a tělovýchovy (projekt MSM 6046137304).

LITERATURA

- Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F.: *Green Chem.* 10, 13 (2007).
- Kolena J., Morávek P., Kubičková I., Šebor G., Chudoba J.: *Sborník konference 16. konference Aprochem 2007, 1. díl.* str. 1156. Milovy 2007.
- Miller D., Peereboom L., Kolah A. K., Asthana N. S., Lira C. T.: Process for production of a Composition Useful as a Fuel, patent WO 2006/093896 A1, C10L 1/18 (2006.01).
- Garcia E., Laca M., Perez E., Garrido A., Peinado J.: *Energy Fuels* 22, 4247 (2008).
- Harnitzky T., Menuschutkine N.: *Ann. Chem. Pharm.* 136, 126 (1865).
- Schulz M., Tollens B.: *Justus Liebig's Ann. Chem.* 289, 20 (1896).
- Da Silva C. X. A., Goncalves V. L. C., Mota C. J. A.: *Green Chem.* 11, 38 (2009).
- Aksnes G., Albrigtsen P., Juvvik P.: *Acta Chem. Scand.* 19, 920 (1965).
- Karinen R. S., Krause A. O. I.: *Appl. Catal., A General* 306, 128 (2006).
- Jamrůz M. E., Jarosz M., Witowska-Jarosz J., Bednarek E., Tecza W., Jamroz M. H., Dobrowolski J. Cz., Kijenski J.: *Spectrochim. Acta, Part A* 67, 980 (2007).
- Hill H. S., Hill A. C., Hibbert H.: *J. Am. Chem. Soc.* 50, 2242 (1928).
- Hill S., Whelen M. S., Hibbert H.: *J. Am. Chem. Soc.* 50, 2235 (1928).
- Berker S. A., Bourne E. J., Pinkard R. M.: *J. Chem. Soc.* 1959, 807.
- Verkade P. E., Van Roon J. D.: *Rec. Trav. Chim.* 61, 831 (1942).
- Hibbert H., Carter N. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 50, 3120 (1928).
- Baggett N., Brimacombe S., Foster B., Stacey M., Whiffen D. H.: *J. Chem. Soc.* 1960, 2574.
- Dobinson B., Foster A. B.: *J. Chem. Soc.* 1961, 2338.
- Bauman W. J., Madson T. H., Weseman B. J.: *J. Lipid Res.* 13, 640 (1972).
- Muller C. J., Kepner R. E., Webb A. D.: *Am. J. Enol. Vitic.* 29, 207 (1978).
- Ferreira A. C. D., Barba J. C., Bertrand A.: *J. Agric. Food. Chem.* 50, 2560 (2002).
- Woelfel K., Hartman T. G.: *ACS Symp. Ser.* 705, 193 (1998).
- Piantadosi C., Anderson C. E., Brecht E. A., Yarbro C. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 6613 (1958).
- Aksnes G., Albrigtsen P.: *Acta Chem. Scand.* 20, 1330 (1966).
- Calinaud P., Gelas J.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5-6, 1228 (1975).
- Calinaud P., Gelas J.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5-6, 1237 (1975).
- Spasov S., Kamneov L.: *Jaderná magnetická rezonance v organické chemii.* SNTL, Praha 1981.
- Eliell E. L.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 4, 761 (1965).
- Benassi R., Schenetti L., Taddei F., Villa L., Ferri V.: *Org. Magn. Reson.* 13, 17 (1980).

Z. Mužíková^a, O. Kapasný^a, J. Káňa^a, M. Pošpišil^a, and J. Kolena^b (^a Department of Technology of Oil and Alternative Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague, Praha, ^bResearch Institute of Inorganic Chemistry, Ústí n/Labem): **Characterization of Glycerol Acetals and Ethers – Fuel Biocomponents**

Glycerol is the major byproduct in FAME production. Glycerol acetals or ethers prepared by the reaction of glycerol with aldehydes or isobutylene, respectively, can be used as fuel components or additives. The isomers of acetals and ethers were separated and characterized by GC-MS, FTIR and ¹H NMR.