

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

**PŘÍPRAVA A POUŽITÍ VANADYLOVÝCH KOMPLEXŮ  
S CHELÁTUJÍCÍMI LIGANDY**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Autor:** Bc. Aneta Machálková

**Vedoucí práce:** Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

**2017**

**UNIVERSITY OF PARDUBICE**  
**FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**OF MACROMOLECULAR MATERIALS**

**SYNTHESIS AND APPLICATION OF VANADYL COMPLEXES**  
**WITH CHELATING LIGANDS**

**MASTER THESIS**

**Author:** Bc. Aneta Machálková

**Supervisor:** Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

**2017**

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Aneta Machálková**  
Osobní číslo: **C15534**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**  
Název tématu: **Příprava a použití vanadylových komplexů s chelátujícími ligandy**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

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

1. Zpracujte literární rešerši o alkydových nátěrových hmotách. Zaměřte se na využití komplexů přechodných kovů jako sikativů.
2. Připravte a dostupnými metodami charakterizujte vanadylové komplexy s vybranými chelátujícími ligandy.
3. Provedte měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro alkyd střední olejové délky.
4. Získaná experimentální data vyhodnoťte a zpracujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Jan Honzíček, Ph.D.**

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant diplomové práce:

**prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.**

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce:

**2. prosince 2016**


Termín odevzdání diplomové práce:

**12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

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

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 12. 5. 2017

Bc. Aneta Machálková

## **Poděkování**

Touto cestou bych ráda poděkovala Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. a prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. za odborné vedení v průběhu diplomové práce, četné konzultace, věcné připomínky a cenné rady s touto prací spojené. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za provedené rentgenostrukturní měření.

Poděkování patří také mému příteli, rodině a kamarádům za veškerou podporu v průběhu mého studia.

## ANOTACE

Tato diplomová práce pojednává o přípravě vanadylových komplexů s chelátovými ligandy a jejich vlivu na zasychání alkydové pryskyřice. První část této práce shrnuje poznatky o alkydových pryskyřicích, mechanismu jejich zasychání a o sikativech. Druhá část popisuje přípravu tří vanadylových komplexů a jejich charakterizaci. Studium sikativační aktivity odhalilo vysokou aktivitu připravených vanadylových komplexů v alkydové pryskyřici rozpouštědlového typu modifikované sójovým olejem ve značně nižších koncentracích než optimálních pro komerční sikativ na bázi kobaltu 2-ethylhexanoát kobaltnatý.

**Klíčová slova:** alkydové pryskyřice, autooxidace, sikativy, vanadylové komplexy, chelátující ligandy.

## ANNOTATION

This master thesis is focused on synthesis of vanadyl complexes with chelating ligands and their effect on drying of alkyd resin. First part of the thesis summarizes the knowledge about alkyd resins, mechanism of their drying and the driers. The second part describes synthesis of three vanadyl complexes and their characterization. The study of the drying activity reveals the high activity of synthesized vanadyl compounds in solvent-borne alkyd resin modified with soybean oil at considerably lower concentration than optimal for commercial cobalt based drier cobalt(II) 2-ethylhexanoate.

**Keywords:** alkyd resins, autoxidation, driers, vanadyl complexes, chelating ligands.



## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1.</b> Struktura typické alkydové pryskyřice modifikované kyselinou linolovou.....	24
<b>Obrázek 2.</b> Struktury nejčastějších modifikujících mastných kyselin .....	26
<b>Obrázek 3.</b> Zjednodušená struktura polymerní sítě vzniklé autooxidací .....	32
<b>Obrázek 4.</b> Obecné struktury karboxylátů používaných jako sikativy .....	34
<b>Obrázek 5.</b> Struktury komerčních kobaltnatých sikativů.....	36
<b>Obrázek 6.</b> Struktury dusíkatých ligandů.....	37
<b>Obrázek 7.</b> Tris(acetylacetonáto)manganitý komplex .....	37
<b>Obrázek 8.</b> Nejúčinnější ferrocenové komplexy .....	38
<b>Obrázek 9.</b> Struktura komplexu [(bispidon)Fe <sup>II</sup> Cl]Cl.....	39
<b>Obrázek 10.</b> Struktury vanadylových komplexů s O,O-chelátujícími ligandy .....	40
<b>Obrázek 11.</b> Schématické znázornění monodentátní (A) a bidentátní vazby (B) dithiokarbamátů.....	41
<b>Obrázek 12.</b> Rentgenová struktura bis(N,N-diethyldithiokarbamáto)oxovanadičitého komplexu.....	41
<b>Obrázek 13.</b> Roztokové EPR spektrum komplexu <b>5</b> v CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	49
<b>Obrázek 14.</b> EPR spektrum komplexu [VO(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> ) <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	
<b>Obrázek 15.</b> EPR spektrum komplexu [VO(S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> ) <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	
<b>Obrázek 16.</b> EPR spektrum komplexu [VO(S <sub>2</sub> CN(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>6</b> ) <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	
<b>Obrázek 17.</b> Porovnání EPR spekter výchozí látky (A) a produktu (B) <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	
<b>Obrázek 18.</b> Rentgenová struktura komplexu [VO(S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> ) <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	

## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1.</b> Klasifikace rostlinných olejů .....	27
---	----

**Tabulka 2.** Krystalografická data pro komplex  $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5)_2]$  (5) **Chyba! Záložka není definována.**

**Tabulka 3.** Parametry pro hodnocení vzhledu nátěru ..... **Chyba! Záložka není definována.**

**Tabulka 4.** Hodnoty EPR parametrů výchozí látky a výsledných komplexů **Chyba! Záložka není definována.**

## SEZNAM SCHÉMÁT

<b>Schéma 1.</b> Jednostupňový způsob výroby alkydu, kde R je zbytek mastné kyseliny .....	28
<b>Schéma 2.</b> Dvoustupňový způsob výroby alkydu, kde R je zbytek mastné kyseliny.....	29
<b>Schéma 3.</b> Zjednodušený mechanismus iniciace a propagace.....	31
<b>Schéma 4.</b> Zjednodušený mechanismus $\beta$ -štěpení .....	32
<b>Schéma 5.</b> Zjednodušené schéma fotocitlivé autooxidace 3,6-nonadienu .....	33
<b>Schéma 6.</b> Zjednodušené schéma epoxidace dvojných vazeb.....	34
<b>Schéma 7.</b> Příprava pentamethyldithiokarbamátu sodného (2) <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	
<b>Schéma 8.</b> Příprava dihexyldithiokarbamátu sodného (3).. <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	
<b>Schéma 9.</b> Příprava komplexu $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ (4)..... <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	
<b>Schéma 10.</b> Příprava komplexu $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5)_2]$ (5)... <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	
<b>Schéma 11.</b> Příprava komplexu $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2)_2]$ (6) <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	
<b>Schéma 12.</b> Obecná příprava dithiokarbamátů.....	50
<b>Schéma 13.</b> Obecná příprava vanadylových komplexů s dithiokarbamátovými ligandy <b>Chyba! Záložka není definována.</b>	

## SEZNAM GRAFŮ

<b>Graf 1.</b> Závislost relativní tvrdosti nátěrových filmů s obsahem sikativu (4) na čase .....	55
<b>Graf 2.</b> Závislost relativní tvrdosti nátěrových filmů s obsahem sikativu (5) na čase .....	55
<b>Graf 3.</b> Závislost relativní tvrdosti nátěrových filmů s obsahem sikativu (6) na čase .....	56
<b>Graf 4.</b> Závislost relativní tvrdosti nátěrových filmů s obsahem komerčního sikativu (Co-Nuodex) na čase .....	56

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

a.u.	relativní jednotka
$A_{\text{iso}}$ [G]	isotropní konstanta hyperjemného štěpení [Gauss]
Bcyclam	4,11-dimethyl-1,4,8,11-tetraazabicyklo[6,6,2]hexadekan
B [T]	magnetická indukce [Tesla]
Co-Nuodex	2-ethylhexanoát kobaltnatý
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
$g_{\text{iso}}$	isotropní g-faktor
hm.%	hmotnostní procenta
HMTT	<i>N, N, N', N'', N''', N''''</i> -hexamethyltriethyltetraamin
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
M	kov
$\text{Me}_3\text{TACN}$	1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan
$\text{Me}_4\text{DTNE}$	1,2-bis (4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyklononan-1-yl) ethan
NMR	nukleární magnetická rezonance ( $^1\text{H}$ – vodíková, $^{13}\text{C}$ – uhlíková)
R•	alkylový radikál

RH	řetězec s aktivním vodíkem
RO•	alkoxylový radikál
ROO•	peroxylový radikál
ROOH	organický hydroperoxid
RTG	rentgenová difrakční analýza
SEC	velikostně-vylučovací chromatografie

## ÚVOD

Mezi nejdůležitější pojiva pro oxypolymeračně zasychající nátěrové hmoty patří alkydové pryskyřice, které se používají již od 30. let 20. století a v dnešní době zaujímají více než 50 % celosvětové produkce syntetických pryskyřic. Díky dobré snášenlivosti s jinými pojivy, dobré přilnavosti a také odolnosti na povětrnost nacházejí alkydové nátěrové hmoty uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu.<sup>[1]</sup>

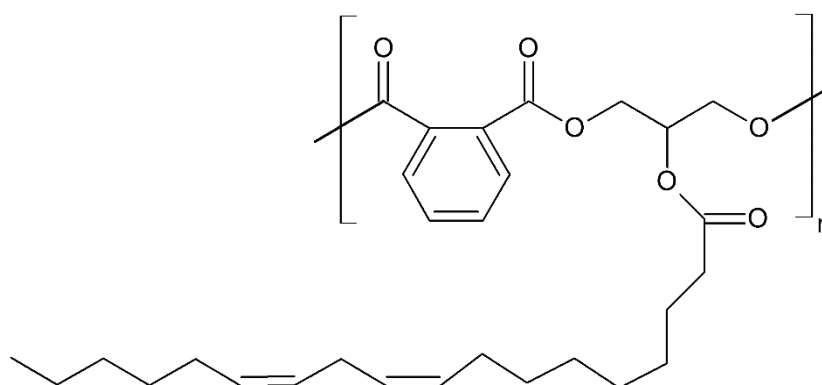
Alkydové pryskyřice zasychají autooxidací, což je proces, během kterého dochází k reakci dvojných vazeb mastných kyselin se vzdušným kyslíkem a následně k vytvoření trojrozměrné struktury nátěrového filmu. Mechanismus tohoto procesu je bez použití jakéhokoliv katalyzátoru relativně pomalý, proto se do nátěrových hmot přidávají sikativy. Nejběžnějšími sikativy z komerční sféry jsou sloučeniny kobaltu. Bylo však zjištěno, že tyto látky vykazují karcinogenní účinky, a proto je v současnosti snaha nahradit je méně toxickými, případně netoxickými sikativy.<sup>[2]</sup>

Možnou náhradou kobaltnatých sikativů se zdají být sikativy s obsahem vanadu, mezi kterými vynikají svojí sikativační aktivitou především vanadylové komplexy s chelátujícími ligandy.<sup>[3,4]</sup> V této práci jsem se zabývala přípravou vanadylových komplexů s *S,S*-chelátujícími ligandy a jejich následným použitím jako sikativy pro alkydové nátěrové hmoty.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Alkydové pryskyřice

Alkydové pryskyřice, neboli alkydy, jsou nažloutlá až nahnědlá pojiva tvořící základ nátěrových hmot zasychajících na vzduchu. Používají se především díky své cenové dostupnosti, výborným užitným vlastnostem a použití obnovitelných surovin pro jejich výrobu.<sup>[5,6]</sup> Alkydové pryskyřice mohou být buď nemodifikované, nebo modifikované. Nemodifikované alkydy jsou polyestery, které se připravují polykondenzací polyalkoholů a polykarboxylových kyselin, z nichž alespoň jedna složka je troj- nebo vícefunkční a druhá je minimálně dvojfunkční. Tyto alkydy se z důvodu nedostačujících filmotvorných vlastností a špatné rozpustnosti téměř nepoužívají. Uplatnění nacházejí například v elektrotechnice jako pojivo elektroizolačních laků nebo v oblasti práškových nátěrových hmot.<sup>[6,7]</sup> Mezi výhody alkydových pryskyřic patří široké možnosti jejich modifikace různými látkami, z nichž nejdůležitější a nejpoužívanější je modifikace mastnými kyselinami vysychavých, polovysychavých nebo nevysychavých olejů. Touto modifikací dochází ke zlepšení rozpustnosti, zejména v aromatických a alifatických uhlovodíkových rozpouštědlech, dále ke zvýšení filmotvornosti a síťovacích schopností alkydů. Takto modifikované alkydy jsou jedny z nejvíce používaných pojiv v průmyslu nátěrových hmot.<sup>[5,6]</sup> Jako příklad modifikované alkydové pryskyřice lze uvést alkydovou pryskyřici složenou z ftalanhydridu, glycerolu a linolové kyseliny, která je zastoupena například v hojně využívaném sójovém oleji. Struktura této alkydové pryskyřice je znázorněna na obrázku 1.<sup>[8]</sup>



**Obrázek 1.** Struktura typické alkydové pryskyřice modifikované kyselinou linolovou

Alkydové pryskyřice lze modifikovat také jinými látkami než mastnými kyselinami a oleji, a to například kalafunou, rezoly, styrenem nebo silikonovými pryskyřicemi.<sup>[9]</sup>

Alkydy je možné rozdělit do třech skupin podle olejové délky, která vyjadřuje obsah mastných kyselin nebo modifikujícího oleje. Alkydy označované jako krátké obsahují méně než 40 % oleje, střední 40 až 60 % a dlouhé nad 60 % oleje.<sup>[6]</sup> Druh a množství použité modifikující látky určují vlastnosti a použití alkydů. Krátké alkydy bývají často modifikovány ricinovým, ricinenovým nebo kokosovým olejem a využívají se nejčastěji ve směsi s močovinovými nebo také melaminovými pryskyřicemi do vypalovacích nátěrových hmot. Střední alkydy nacházejí uplatnění v kombinaci s chlorkaučukem případně cyklokaučukem pro nátěry průmyslových výrobků, které zasychají oxypolymeračním mechanismem. Dlouhé alkydy se používají na nátěry chránící proti vlivům povětrnosti.<sup>[9]</sup>

### **1.1.1 Suroviny pro výrobu modifikovaných alkydů**

Výchozími látkami pro výrobu alkydových pryskyřic jsou polykarboxylové kyseliny, polyalkoholy a modifikující látky.

#### **Polykarboxylové kyseliny**

Nejdůležitější surovinou z této skupiny je kyselina ftalová, která se nejčastěji používá ve formě anhydridu. Dále se používá kyselina isoftalová. Použitím směsi těchto dvou surovin lze docílit lepších vlastností výsledných nátěrových filmů, jimiž jsou světlejší barva, vyšší lesk, tvrdost a odolnost proti oděru. Maleinanhydrid lze použít jako aditivum pro zlepšení prosychání, barvy a zvýšení tvrdosti výsledného nátěru. Z alifatických dikarboxylových kyselin nachází uplatnění především adipová kyselina, která se využívá pro vláčné alkydy a elektroizolační laky.<sup>[6]</sup>

#### **Polyalkoholy**

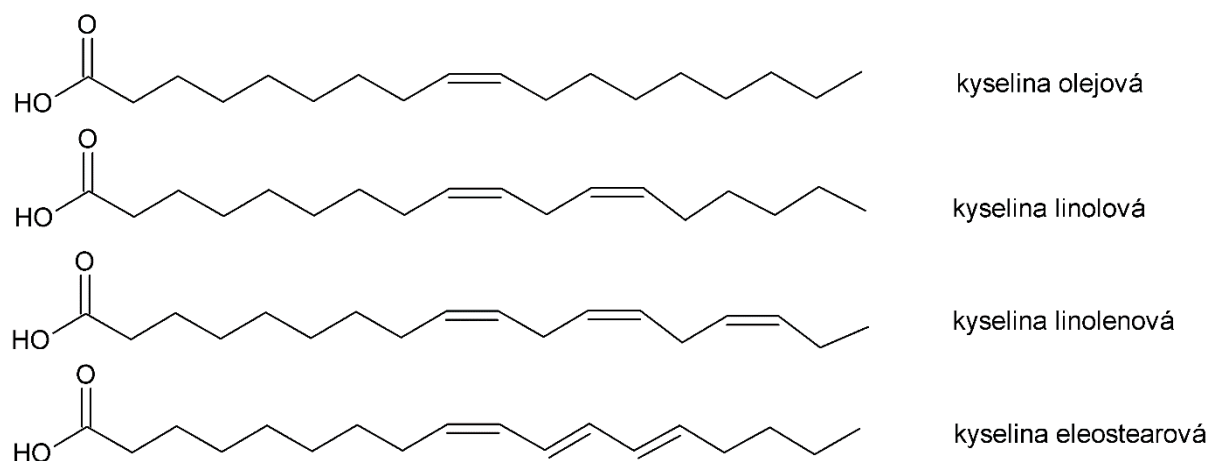
Nejdéle používaným a dosud nejvýznamnějším polyalkoholem je glycerol, který se využívá zejména při výrobě krátkých a středních alkydů. Glycerol přispívá k pevnosti a vláčnosti nátěrových filmů. Dalším často používaným polyalkoholem je pentaerythritol, který je vhodný především pro výrobu dlouhých alkydů. Dále je možné použít trimethylolpropan nebo ethylenglykol.<sup>[5,6]</sup>

## Rostlinné oleje

Oleje se v oblasti nátěrových hmot využívají již dlouho a své uplatnění našly především v oblasti dekoračních nátěrů.<sup>[8]</sup> V dnešní době se používají převážně rostlinné oleje, a to jako suroviny pro alkydové, epoxysterové a urethanalkydové pryskyřice.<sup>[10]</sup> Oleje jsou z chemického hlediska směsí různých sloučenin. Nicméně jejich základní složku tvoří triglyceridy, což jsou estery glycerolu a vyšších mastných kyselin, kde jsou všechny tři hydroxylové skupiny glycerolu esterifikovány mastnými kyselinami. Výjimkou je tzv. tallový olej,<sup>[8]</sup> který v surovém stavu obsahuje převážně mastné kyseliny (olejovou a linolovou), pryskyřičné kyseliny (abietovou, pimarovou) a v menším množství také nezmýdelnitelné sloučeniny (uhlovodíky, estery a steroly). Pro modifikaci alkydů se používá destilovaný tallový olej, který obsahuje méně než 2 % pryskyřičných kyselin.<sup>[11]</sup>

Oleje lze klasifikovat podle obsahu nenasyčených mastných kyselin, jenž je charakterizován jodovým číslem a podle kterého se oleje dělí na nevysychavé, polovysychavé nebo vysychavé (Tabulka 1). Jodové číslo vyjadřuje množství jódu v gramech, potřebné k nasycení dvojných vazeb ve 100 gramech oleje. Čím více nenasyčených kyselin olej obsahuje, neboli čím je větší jodové číslo, tím ochotněji olej zasychá a vytváří pevný nátěrový film.<sup>[9,10]</sup>

Mastné kyseliny, obsažené v rostlinných olejích, se dělí na nasycené a nenasyčené a liší se i délkou řetězce, která se pohybuje v rozmezí 12–22 atomů uhlíku. Obvykle se však v přírodě vyskytují oleje s 18 členným uhlíkatým řetězcem. Struktury vybraných mastných kyselin, obsahujících 18 uhlíků, jsou znázorněny na obrázku 2.<sup>[7,8]</sup>



Obrázek 2. Struktury nejčastějších modifikujících mastných kyselin

**Tabulka 1.** Klasifikace rostlinných olejů

<b>Typy olejů</b>	<b>Převažující mastná kyselina</b>	<b>Jodové číslo</b>	<b>Příklady olejů</b>
Nevysychavé	kyselina olejová	<100	olivový podzemnicový kokosový palmový ricinový
Polovysychavé	kyselina linolová	100-170	makový sójový slunečnicový bavlníkový
Vysychavé	kyselina linolová, linolenová, eleostearová	>170	lněný tungový dehydratovaný ricinový tallový oiticikový

Rostlinné oleje vykazují různé oxypolymerační schopnosti. Vysychavé oleje vytváří během krátké doby tvrdý film. Polovysychavé zasychají za vzniku pevného, ale měkčího a elastičtějšího filmu, který vytvářejí za delší dobu než je tomu v případě vysychavých olejů. Nevysychavé oleje zůstávají tekuté.<sup>[7]</sup>

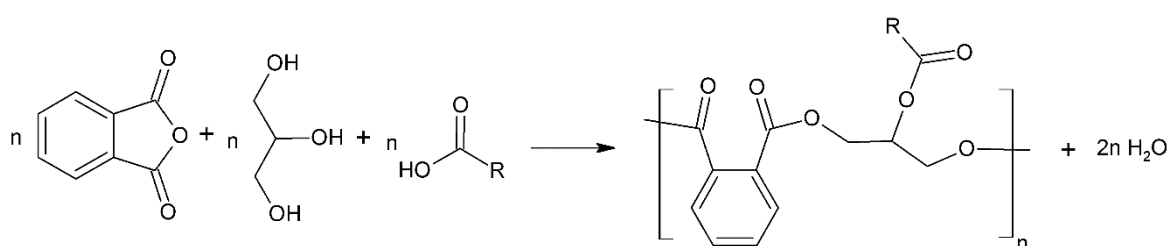
Do alkydů se běžně přidávají i jiné složky. Ke snížení a upravení viskozity se k alkydům přidávají organická rozpouštědla, jejichž použití je ovšem nevhodné z ekologického hlediska. Naopak ekologicky méně závadné jsou vysokosušinné alkydy a alkydové emulze, které jsou šetrnější k životnímu prostředí.<sup>[12]</sup>



### 1.1.2 Výroba alkydových pryskyřic

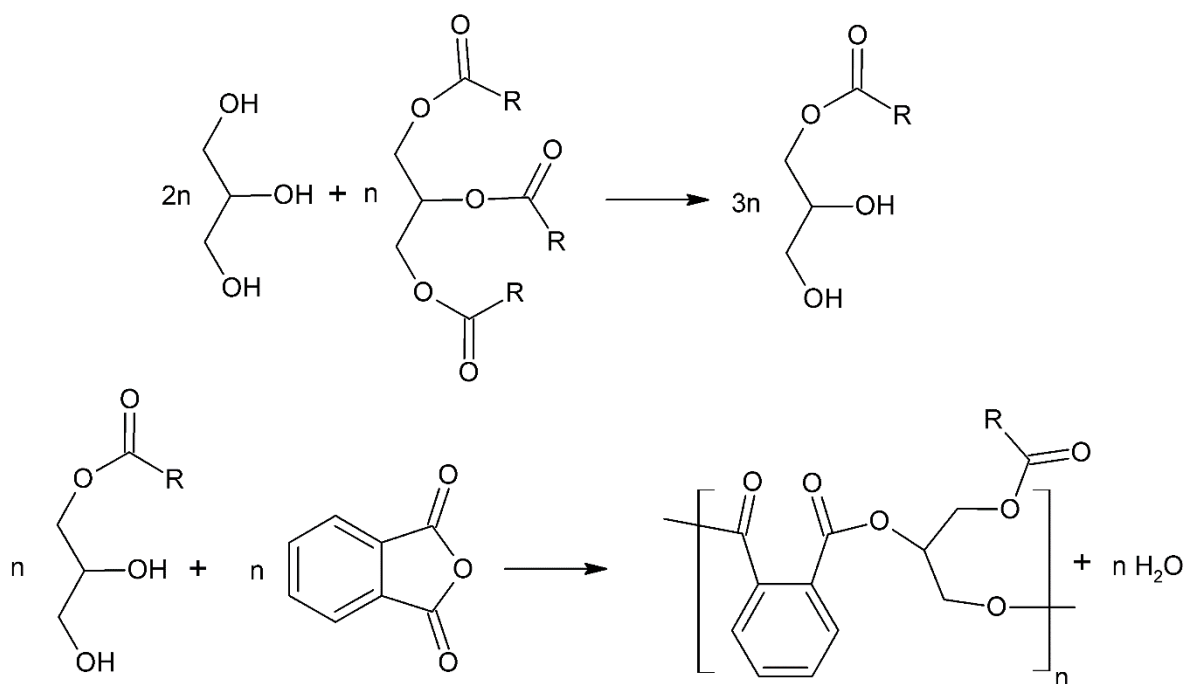
Alkydové pryskyřice je možné vyrobit dvěma rozdílnými postupy.

Jednostupňový způsob výroby spočívá v reakci anhydridu dikarboxylové kyseliny, polyalkoholu a mastné kyseliny za zvýšené teploty (200-230 °C) (Schéma 1), dokud není dosaženo požadovaného čísla kyselosti a viskozity alkydu. Tento postup je jednodušší, rychlejší a umožňuje širší modifikaci. Vyžaduje však použití destilovaných mastných kyselin, které jsou drahé a také větší antikoroziční odolnost zásobníků a potrubí, proto se příliš nevyužívá.<sup>[6]</sup>



**Schéma 1.** Jednostupňový způsob výroby alkydu, kde R je zbytek mastné kyseliny

Při dvoustupňovém neboli monoglyceridovém způsobu probíhá nejdříve přeesterifikace oleje polyalkoholem (alkoholýza) při 230–260 °C, kterou se připraví směs parciálních esterů. Tuto reakci je možné urychlit účinným mícháním, nadbytkem glycerolu a zejména přidávkem katalyzátoru v množství do 0,1 %, jímž je nejčastěji PbO. V druhém kroku reaguje vzniklá směs ochlazená na 130–160 °C s anhydridem dikarboxylové kyseliny, případně s dikarboxylovou kyselinou samotnou. Při zahřevu na 230 °C probíhá polyesterifikace, kterou lze provádět v tavenině nebo v přítomnosti malého množství vhodného rozpouštědla, jež tvoří s vodou azeotropní směs (např. toluenu). Esterifikační voda, vznikající jako vedlejší produkt, je kontinuálně odváděna spolu s rozpouštědlem, které se po zkondenzování oddělí a vrací zpět do reaktoru. Tento proces se ukončuje po dosažení určitého čísla kyselosti. Páry rozpouštědla vytvářejí nad reakční směsí inertní atmosféru, a proto nemusí být probublávána dusíkem. Celý reakční proces je znázorněn na schématu 2. Alkydové pryskyřice získané tímto postupem mají tmavší barvu.<sup>[6,9]</sup> Vyrobené alkydy se dodávají jako stoprocentní (tzv. vysokosušinnové), nebo ve formě roztoku v lakovém benzínu, xylenu, případně v jejich směsích.<sup>[6,7]</sup>



**Schéma 2.** Dvoustupňový způsob výroby alkydu, kde R je zbytek mastné kyseliny

## 1.2 Oxypolymerační zasychání alkydů

Alkydové pryskyřice zasychají oxypolymeračním mechanismem, neboli za působení vzdušného kyslíku. Tento proces zahrnuje dvě fáze. V první fázi nastává fyzikální zasychání, kdy dochází k odpaření těkavých látek (rozpuštědla, případně aditiv). Druhou fází je chemické zasychání, při kterém probíhá autooxidace. Dochází tak k vytvoření stabilního suchého nátěru.<sup>[2,13]</sup>

Oxypolymerační zasychání alkydů je proces, při němž dochází pomocí radikálových reakcí k přeměně alkydů z kapalného do pevného stavu. Tvorba filmu závisí na chemickém složení alkydů, případně na použitém rozpuštědle. Autooxidace probíhá na řetězci nenasyčené mastné kyseliny. Rychlost zasychání výrazně ovlivňuje zastoupení dvojných vazeb v řetězci mastné kyseliny. S jejich rostoucím počtem se rychlost zasychání alkydů zvyšuje a výsledná barva povlaku je tmavší. Rozhodující je také pozice dvojných vazeb v řetězci mastné kyseliny, neboť mechanismus vzniku peroxidů v průběhu autooxidace je u konjugovaných a izolovaných mastných kyselin odlišný.<sup>[8,9]</sup>

Mezi vysychavé oleje patří především oleje s izolovanými dvojnými vazbami. Zda je olej s obsahem izolovaných dvojných vazeb vysychavý, lze zjistit z hodnoty indexu zasychání, která musí být větší než 70. Index zasychání lze získat pomocí následujícího vztahu:

$$\text{index zasychání} = (\% \text{ linolové kyseliny}) + 2 \cdot (\% \text{ linolenové kyseliny}).$$

Typickým představitelem vysychavých olejů je lněný olej, který obsahuje 16 % linolové kyseliny a 52 % linolenové kyseliny, přičemž jeho index zasychání je roven 120. Sójový olej s obsahem 51 % linolové kyseliny a 9 % linolenové kyseliny vykazuje index zasychání 69, a proto se řadí mezi polovysychavé oleje.<sup>[10]</sup>

Oleje bez dvojných vazeb, neboli nevysychavé oleje, také nacházejí uplatnění v oblasti nátěrových hmot, avšak převážně plní funkci změkčovadel.<sup>[8]</sup>

### 1.2.1 Radikálová autooxidace

Proces oxypolymeračního zasychání probíhá za účasti radikálových reakcí a je možné ho rozdělit na iniciaci, propagaci a terminaci.<sup>[8,13]</sup>

#### Iniace

Polynenasycené mastné kyseliny s izolovanými dvojnými vazbami jsou velmi náchylné na autooxidaci z důvodu přítomnosti bis-allylového vodíku, což je vodík navázaný na uhlíku ležícím mezi dvěma dvojnými vazbami. Tato C–H vazba vykazuje nejnižší disociační energii v porovnání s ostatními vazbami vyskytujícími se v alkydu, a tudíž lze tento vodík z alkydové pryskyřice snadno vytrhnout. Odtržení vodíku může být iniciováno působením iniciátoru, tepelným rozkladem hydroperoxidu nebo sikativem. Odštěpení jednoho bis-allylového vodíku vede ke vzniku radikálu a zároveň k jeho stabilizaci delokalizací dvojných vazeb (Schéma 3).<sup>[13]</sup>

## Propagace

V tomto kroku dochází k extrémně rychlé reakci radikálu se vzdušným kyslíkem za vzniku peroxylového radikálu stabilizovaného konjugací dvojných vazeb. Tento peroxylový radikál přednostně reaguje s další molekulou alkydu, z níž vytrhne atom vodíku z bis-allylové methylenové skupiny, čímž dojde ke vzniku hydroperoxidu. Tato reakce je relativně pomalá a určuje tak rychlost tvorby hydroperoxidů.<sup>[13]</sup> Zároveň se utváří nový radikál, který následně reaguje s kyslíkem, poté s další molekulou pojiva a tím dochází k řetězové reakci. Průběh propagace je znázorněn ve schématu 3.<sup>[10]</sup>

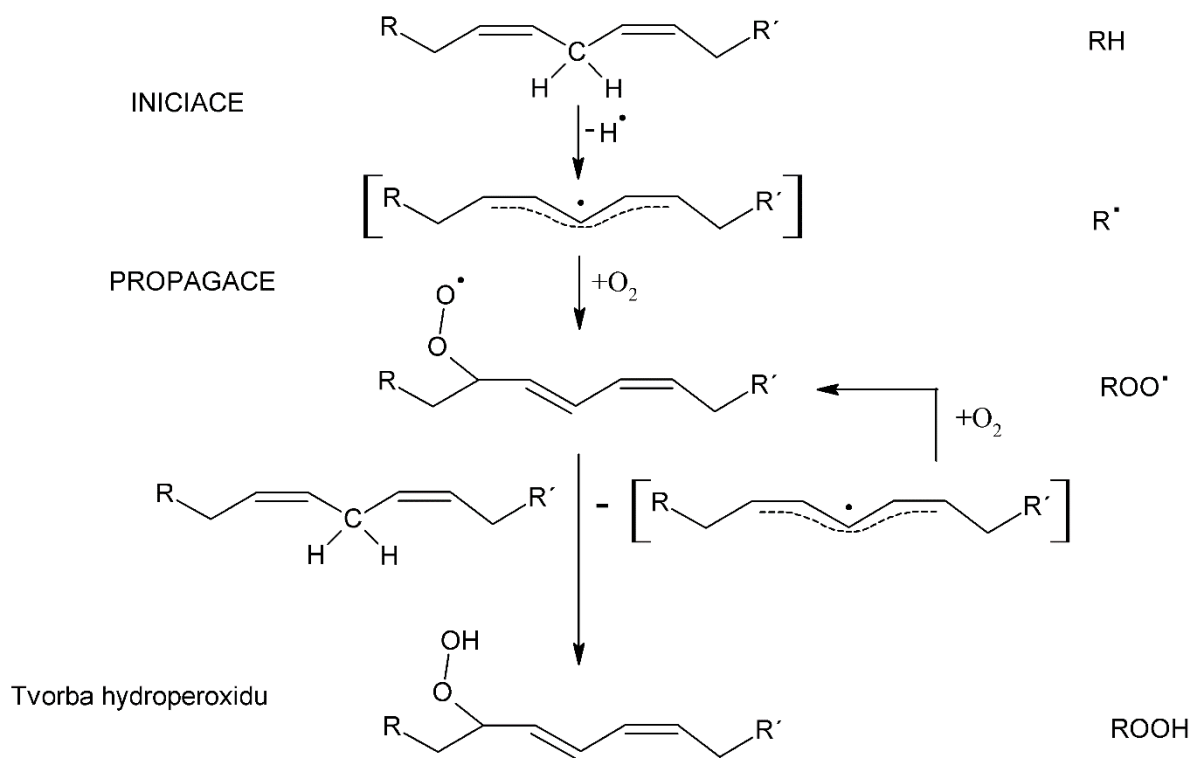
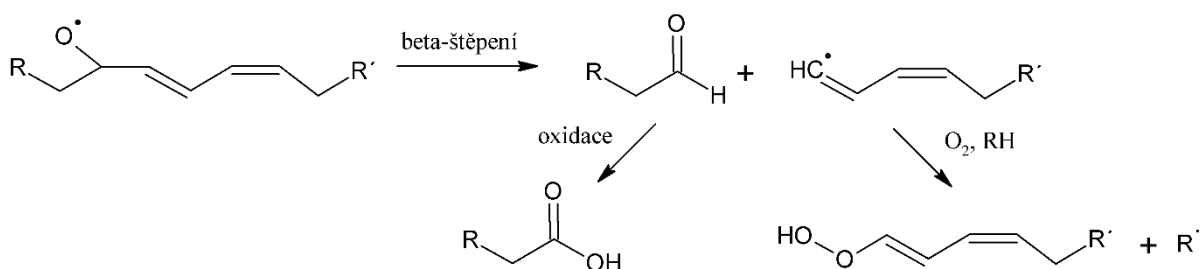


Schéma 3. Zjednodušený mechanismus iniciace a propagace

Dalším krokem propagace je rozklad hydroperoxidů na alkoxylový a peroxylový radikál, což je pomalý proces, proto se k jeho urychlení používají kovové sikativy. Mechanismus vzniku radikálů pomocí kobaltnatého sikativu je znázorněn rovnicemi 1 a 2.<sup>[14]</sup> Rozklad hydroperoxidů pomocí kobaltnatého sikativu byl z důvodu obtížné analýzy alkydů zkoumán na modelových sloučeninách, jimiž jsou ethyl-linoleát a (Z,Z)- a (E,E)-3,6-nonadien.<sup>[14,15]</sup>



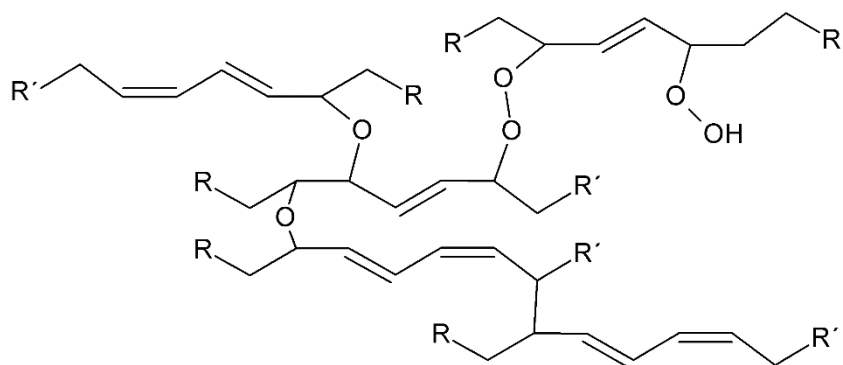
Alkoxylové radikály ( $\text{RO}\cdot$ ) mohou dále podléhat  $\beta$ -štěpení vedoucímu ke vzniku těkavých nebo netěkavých nízkomolekulárních látek obsahujících kyslík, jako například aldehydy a karboxylové kyseliny (Schéma 4).<sup>[8,13]</sup>



**Schéma 4.** Zjednodušený mechanismus  $\beta$ -štěpení

### Terminace

Terminační reakce zahrnují rekombinace vzniklých radikálů ( $\text{R}\cdot$ ,  $\text{RO}\cdot$  a  $\text{ROO}\cdot$ ) nebo jejich navázání na dvojné vazby nenasycených kyselin. Tímto způsobem dochází k vytvoření peroxidových vazeb (Rovnice 3 a 4), etherových vazeb (Rovnice 5) nebo v menším zastoupení pak také vazeb uhlík-uhlík (Rovnice 6). Následně dochází k zesítnění a vzniku pevné polymerní sítě (Obrázek 3).<sup>[2,13,14]</sup>



**Obrázek 3.** Zjednodušená struktura polymerní sítě vzniklé autooxidací

Pomocí experimentálních metod, jako například HPLC, SEC-chromatografie,  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR, bylo zjištěno, že při rozkladu hydroperoxidů kobaltnatým sikaivem vznikají také další produkty, jako jsou C9 hydroperoxydy, endoperoxidy, epoxidy, aldehydy, ketony, alkoholy a karboxylové kyseliny. Ze struktur těchto látek je možné usoudit, že průběh zasychání může probíhat třemi různými oxidačními procesy. Kromě hlavní radikálové autooxidace, která byla popsána výše, to může být fotocitlivá autooxidace nebo epoxidace dvojných vazeb.<sup>[15]</sup>

## 1.2.2 Fotocitlivá autooxidace

Na základě přítomnosti endoperoxidů lze brát v úvahu zasychání fotocitlivou autooxidací, při níž se reakce účastní singletový kyslík ( $^1\text{O}_2$ ) a prostřednictvím enové-reakce dochází k tvorbě dvou různých typů hydroperoxidů (Schéma 5). První hydroperoxid, který vzniká stejně jako v případě radikálové autooxidace, je tvořen v mnohem větším množství než druhý hydroperoxid, který následně podléhá dalším reakcím za vzniku endoperoxidu, což je typický produkt fotocitlivé autooxidace.<sup>[15]</sup>

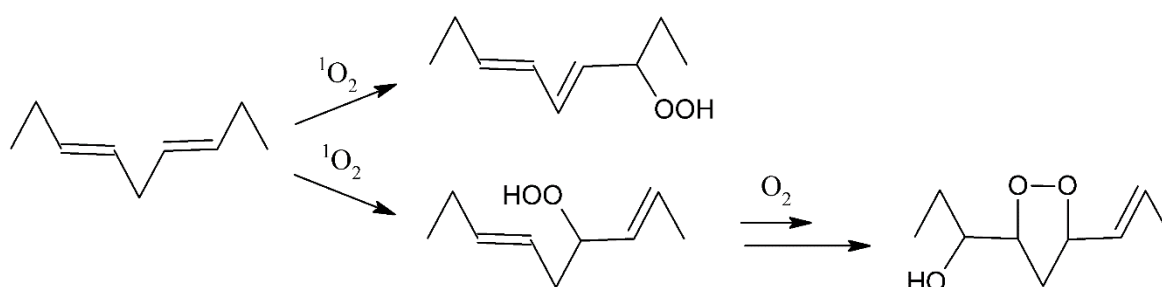


Schéma 5. Zjednodušené schéma fotocitlivé autooxidace 3,6-nonadienu

V případě prvního hydroperoxidu se může také tvořit obdobný endoperoxid, ovšem pouze ve velmi malé míře. Tato reakce se singletovým kyslíkem probíhá mnohem rychleji než v případě reakce s tripletovým kyslíkem (kyslík v základním stavu), což je způsobeno malou nebo dokonce negativní změnou enthalpie reakce. Díky tomu by mohlo být využíváno singletového kyslíku pro zasychání alkydů za nepříznivých podmínek. Singletový kyslík lze získat i fotochemicky za přítomnosti fotoiniciátorů. Funkci fotoiniciátorů vykazují například oxodieny, které mohou vznikat během oxypolymeračního procesu oxidací alkoxylových radikálů.<sup>[15]</sup>

### 1.2.3 Epoxidace dvojných vazeb

Tento autooxidační mechanismus je při procesu zasychání alkydů zastoupen minoritně. Probíhá nejpravděpodobněji za účasti peroxokyselin, které jsou získávány oxidací aldehydů vzniklých  $\beta$ -štěpením alkoxylových radikálů. Tento proces je naznačen schématem 6.<sup>[15]</sup>

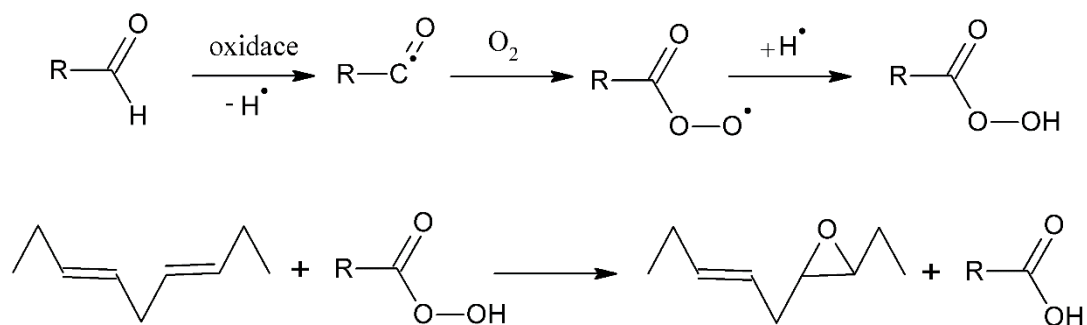
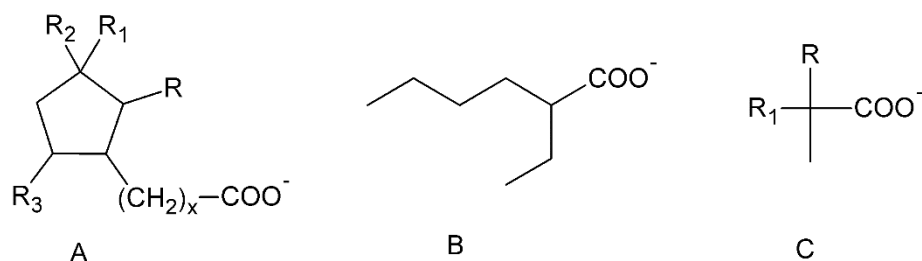


Schéma 6. Zjednodušené schéma epoxidace dvojných vazeb

### 1.3 Sikativy

Sikativy jsou anorganické sloučeniny rozpustné v organických rozpouštědlech a pojivech. Využívají se k urychlení zasychání nátěrových hmot na bázi nenasycených olejů a pojiv, čehož je docíleno urychlením příjmu molekuly kyslíku a rozkladem hydroperoxidů na volné radikály. Jako sikativy našly uplatnění především kovová mýdla karboxylových kyselin.<sup>[9]</sup> Katalytické reakce jsou uskutečňovány prostřednictvím kovového iontu, zatímco aniont sikativu umožňuje rozpouštění v daném systému.<sup>[16]</sup> Dříve se hojně používaly kovové naftenáty (Obrázek 4 – A). V dnešní době nacházejí největší uplatnění soli 2-ethylhexanové kyseliny, často označované jako oktoáty (Obrázek 4 – B), a soli versatové kyseliny (Obrázek 4 - C).<sup>[8,9]</sup>



Obrázek 4. Obecné struktury karboxylátů používaných jako sikativy, (A): derivát kyseliny naftenové, kde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> a R<sub>3</sub> jsou krátké alkylové řetězce nebo atomy vodíku, (B): 2-ethylhexanoát a (C): versát, typicky neodekanoát, kde R a R<sub>1</sub> jsou alkylové skupiny a celkový počet uhlíkových atomů je 10

Rozvětvené karboxylové kyseliny se používají z důvodu dosažení vysoké rozpustnosti v nepolárním prostředí (v pojivu) a zabránění vyloučení komplexu. Podle aktivity kovového iontu obsaženého v sikativu lze sikativy rozdělit na primární (Co, Mn, Ce, V, Fe), sekundární (Pb, Zr, Al, Bi, Ba, Sr) a terciární (Ca, K, Li, Zn).<sup>[8,9]</sup>

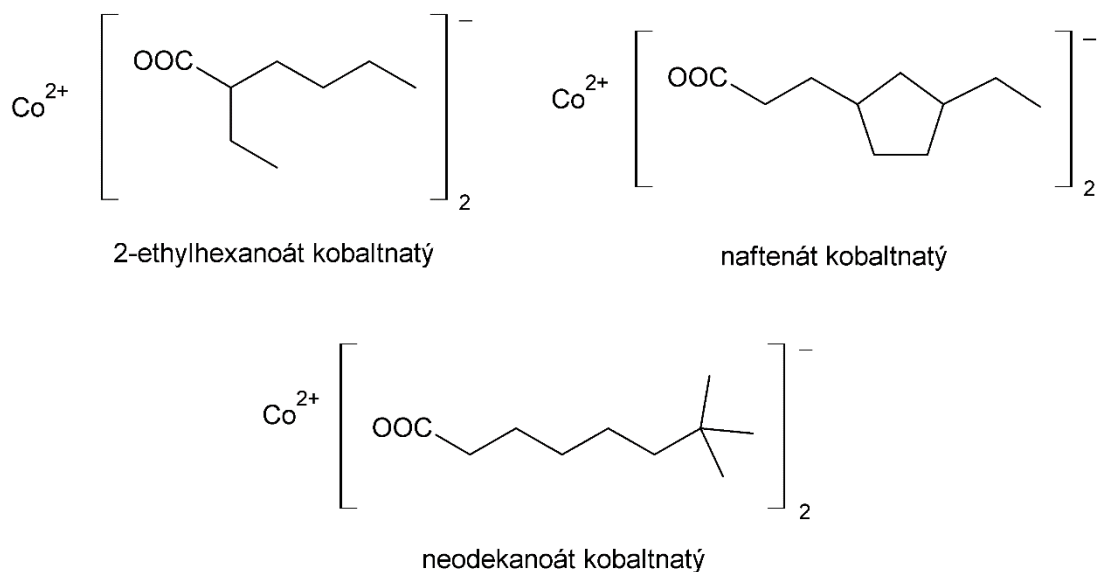
### 1.3.1 Primární sikativy

Primární kovové sikativy umožňují katalyzovat rozklad hydroperoxidů, ke kterému dochází díky redoxním reakcím, při nichž přechází centrální atom kovu do oxidačního stavu lišícího se o jeden elektron. Tyto sikativy se také označují jako povrchové, protože vyvolávají zasychání nátěrů „odshora dolů“. Používají se většinou v množství 0,005–0,2 hm.%, v závislosti na sušině pojiva nebo obsahu oleje a převážně v kombinaci s jinými sikativy.<sup>[8,13]</sup>

#### 1.3.1.1 Sikativy na bázi kobaltu

Kobaltnaté sikativy patří mezi nejpoužívanější primární sikativy, které vykazují nejvyšší účinnost při oxidačním zasychání rozpouštědlových a vodou ředitelných nátěrových hmot. Určitou nevýhodou je, že při samostatném použití nebo ve vysokých koncentracích nejprve vytváří tenkou vrstvu na povrchu nátěru, která zpomaluje difúzi kyslíku do spodních vrstev nátěru, které zůstávají dlouho nezesíťované, čímž může dojít k tzv. zvrásnění. K zvrásnění dochází z důvodu snížení volného objemu způsobeného přechodem kapalného skupenství na pevné pod povrchem. Tomuto problému lze zabránit kombinací s jinými sikativy, především s obsahem manganu.<sup>[8,9]</sup> Nejpoužívanějším sikativem na bázi kobaltu je 2-ethylhexanoát kobaltnatý (**Co-Nuodex**) (Obrázek 5), který je komerčně dodáván ve formě roztoku, kdy je tento sikativ rozpuštěn v organických rozpouštědlech. Dostupný je v různých koncentracích. Koncentrace kobaltnatého sikativu se vyjadřuje v hmotnostních procentech kovu v roztoku, obsah kovu se obvykle pohybuje v rozmezí 6–12 hm.% kobaltu a zastoupení sikativu je mezi 35–70 hm.% 2-ethylhexanoátu kobaltnatého. Do výsledné nátěrové hmoty se přidává v koncentracích 0,06–0,1 hm.% kobaltu, vztaženo na sušinu pojiva (olejové složky). Mezi další sikativy této skupiny patří neodekanoát kobaltnatý a naftenát kobaltnatý (Obrázek 5), které se však často používají ve směsi s jejich isomery. V poslední době se jako alternativy jeví tyto kobaltnaté sikativy navázané na polymery.<sup>[9,17]</sup>



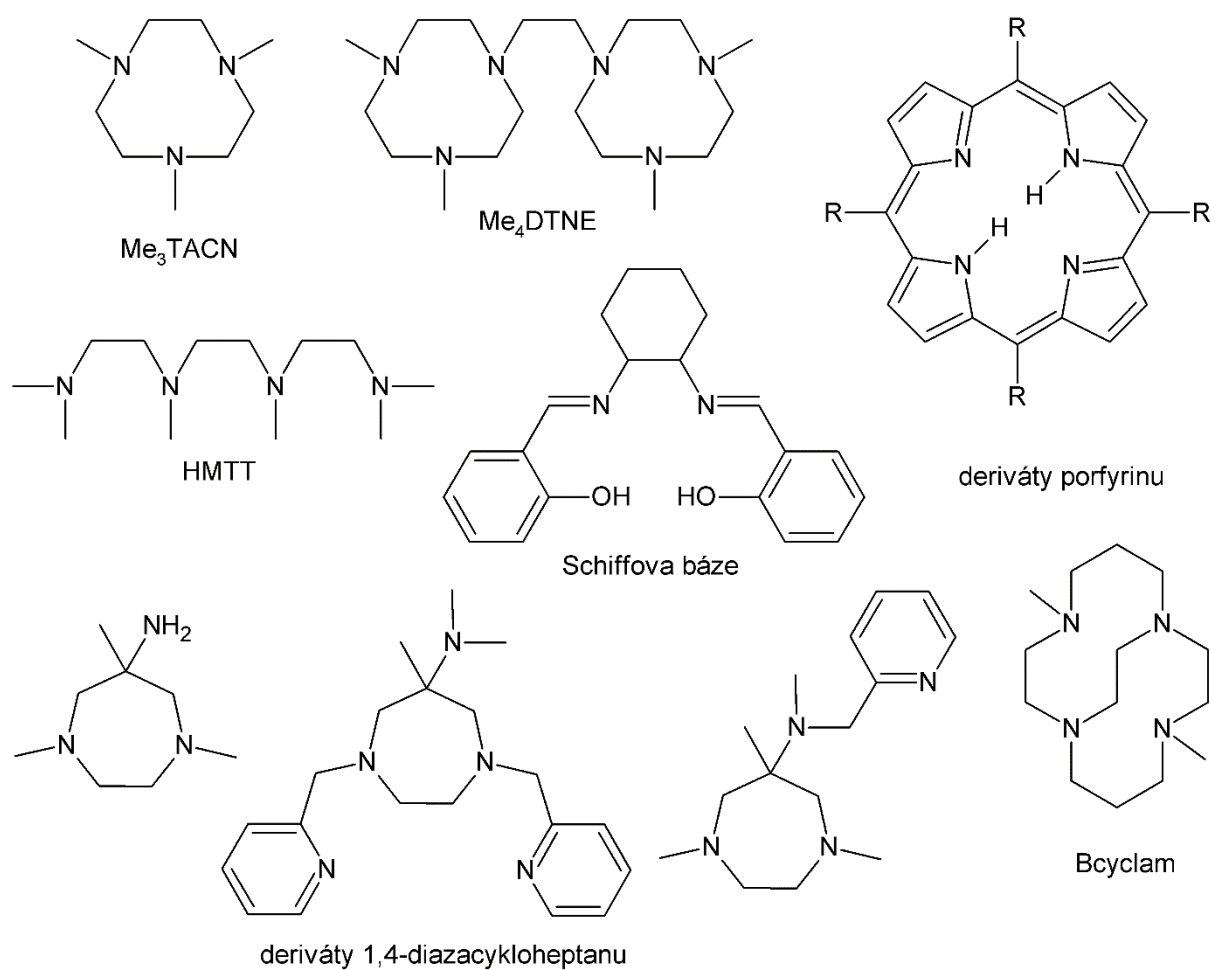


**Obrázek 5.** Struktury komerčních kobaltnatých sikativů

### 1.3.1.2 Sikativy na bázi manganu

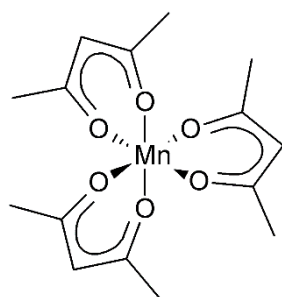
Sikativy na bázi manganu jsou po kobaltnatých sikativech druhou nejvíce používanou skupinou. Manganaté sikativy patří mezi povrchově působící sikativy. Výsledné filmy bývají tvrdé a křehké. Nevýhodou je hnědá barva způsobená trojmocným manganem, což vede k omezenému použití převážně do tmavších nátěrových hmot. Další nevýhodou těchto sikativů je výrazná inhibice účinnosti způsobená vysokou vzdušnou vlhkostí. Dále bylo zjištěno, že komerčně používané manganaté karboxyláty vykazují nižší účinnost než kobaltnaté. Za účelem dosažení lepších vlastností výsledného nátěrového filmu se používají v kombinaci s kobaltnatými sikativy nebo s bidentátními ligandy jako jsou 2,2'-bipyridin a 1,10-fenantrolin. Přidáním těchto ligandů k 2-ethylhexanoátu manganatému se urychlí především iniciace autooxidačního procesu.<sup>[8,13,17,18]</sup>

Pozdější kroky autooxidace, především rozklad hydroperoxidů, lze urychlit použitím komplexů manganu se stericky náročnými dusíkatými ligandy (Obrázek 6), které svojí účinností konkurují sikativům s obsahem kobaltu.<sup>[8]</sup>



**Obrázek 6.** Struktury dusíkatých ligandů

Vysoká katalytická aktivita byla zaznamenána také v případě tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu (Obrázek 7).



**Obrázek 7.** Tris(acetylacetonáto)manganitý komplex

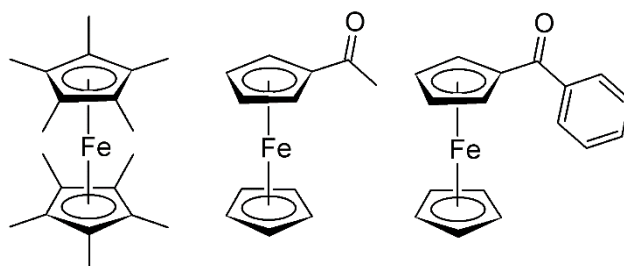
Po přidavku 2,2'-bipyridinu k tomuto komplexu byla rychlost zasychání ještě zvýšena. Proces autooxidace těchto komplexních sloučenin byl zkoumán na modelovém ethyl linoleátu.<sup>[19]</sup>

### 1.3.1.3 Sikativy na bázi ceru

Sikativy s obsahem ceru se používají převážně pro vypalovací nátěry, vykazují však mnohem nižší účinnost než sikativy na bázi kobaltu a manganu. Výhodou je, že urychlují zasychání při nízkých teplotách a v prostředí s vysokou vlhkostí. Z tohoto důvodu se používají v kombinaci s kobaltnatými sikativy, čímž se jejich aktivita za nepříznivých podmínek posílí. Tato kombinace konkuruje v účinnosti i směsi sikativů s obsahem toxického olova a zirkonia.<sup>[8,9]</sup>

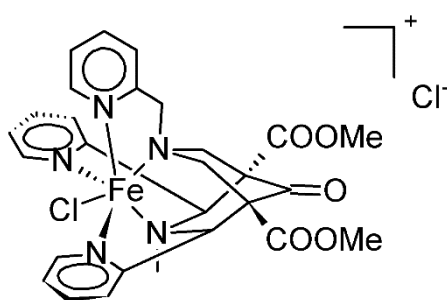
### 1.3.1.4 Sikativy na bázi železa

Tyto sikativy se nepoužívají pro nátěrové hmoty zasychající na vzduchu, vzhledem k obtížné redukci železitého kationtu v nepolárních rozpouštědlech, čímž je zabráněno redoxnímu cyklu nezbytnému pro katalytickou činnost sikativu. Urychlují však zasychání za zvýšených teplot, a proto se používají pro vypalovací alkydové nátěry, kdy vznikají pevné, odolné a lesklé povrchy. Sikativy s obsahem železa jsou intenzivně zbarvené, tudíž nacházejí pouze omezené využití v oblasti asfaltových kombinací, vypalovacích černých barev nebo při zlepšení adheze antikoročních nátěrů.<sup>[8,9,13]</sup> Přidání kyseliny askorbové, případně askorbylpalmitátu ke karboxylátům železa vedlo ke zlepšení redukce železitého iontu a dosažení podobné či mírně vyšší účinnosti než v případě 2-ethylhexanoátu kobaltnatého (**Co-Nuodex**), pro tuto kombinaci musí být ale použit antioxidant zabraňující tvorbě škraloupu.<sup>[2,17]</sup> Dalšími účinnými sloučeninami obsahující železo jsou ferrocenové komplexy (Obrázek 8). Ferrocen je termodynamicky stabilní, snadno oxidovatelný organokovový komplex, který vykazuje nízkou toxicitu a dobrou rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech. Ferrocen sám o sobě má zanedbatelný vliv na autooxidační proces alkydů. Lepších výsledků při zasychání alkydů rozpouštědlového typu dosahují substituované ferroceny. Z methyl-substituovaných ferrocenů byla největší sikativační aktivita zjištěna u komplexu s největším obsahem methylových skupin.<sup>[17,20]</sup> Předmětem výzkumu byly také acyl-substituované ferroceny, kdy bylo zjištěno, že acetylferrocen a benzoylferrocen vykazují vyšší autooxidační účinnost a poskytují tvrdší nátěry než **Co-Nuodex**.<sup>[17,21]</sup>



Obrázek 8. Nejúčinnější ferrocenové komplexy

Velmi účinný je také komplex  $[(\text{bispidon})\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}]\text{Cl}$  (Obrázek 9), který obsahuje pentadentátní dimethyl 3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-7-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyklononan-1,5-dikarboxylát, označovaný zkráceně jako bispidon. Bylo dokázáno, že tento komplex vykazuje sikativační aktivitu i při velmi nízkých koncentracích. Vyšší koncentrace tohoto sikativu vedou naopak k prodloužení doby zasychání, což je způsobeno obzvláště rychlým proschnutím povrchové vrstvy. Vytvořená velmi tenká vrstva snižuje difuzi kyslíku do vnitřní vrstvy nátěrové hmoty, čímž dochází ke zpomalení polymerace. Tento jev se vyskytuje také u kobaltnatých sikativů. Při koncentraci pouhých 0,00065 hm.% kovu  $[(\text{bispidon})\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}]\text{Cl}$  v pojivu je však doba zasychání středních rozpouštědlových alkydů kratší než u koncentrace 0,08 hm.% použitého směsného sikativu na bázi kobaltu a zirkonia.<sup>[2,17]</sup>

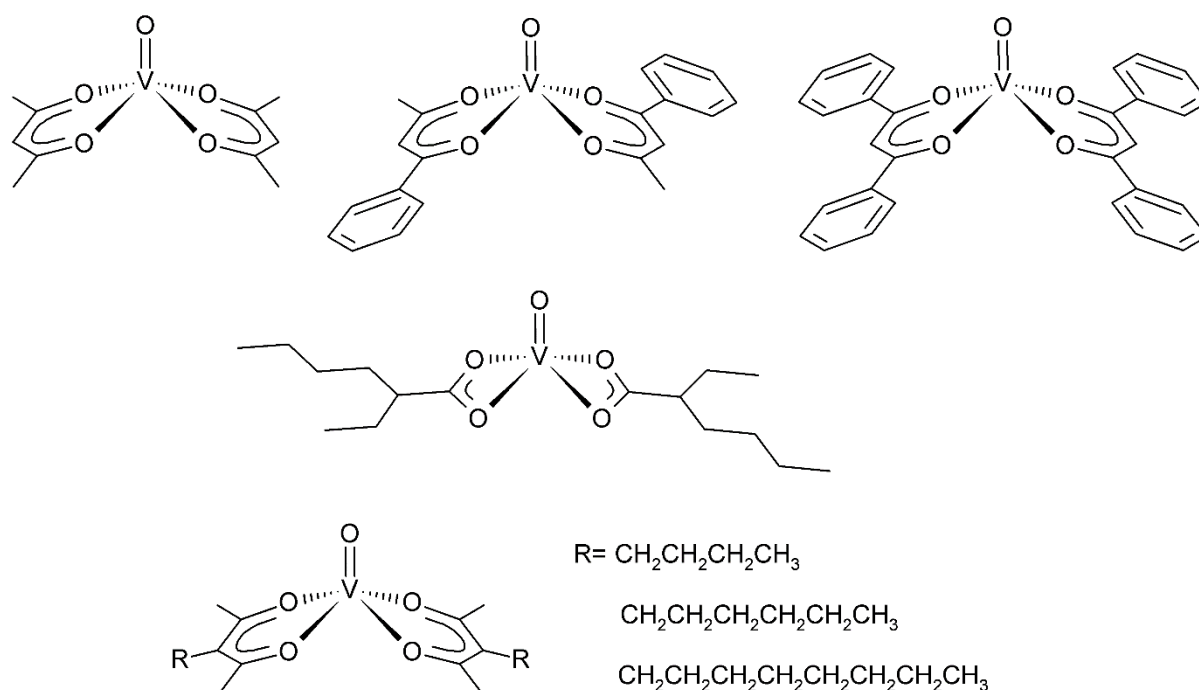


Obrázek 9. Struktura komplexu  $[(\text{bispidon})\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}]\text{Cl}$

### 1.3.1.5 Sikativy na bázi vanadu

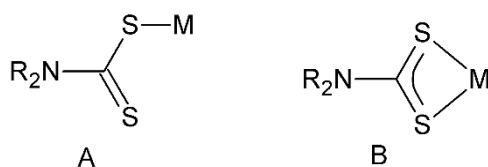
Vanad se může vyskytovat v širokém rozmezí formálních oxidačních stavů – od V až po I. Nejrozšířenějším zástupcem  $\text{V}^{\text{V}}$  je oxid vanadičný, od něhož lze odvodit složitou, charakteristickou chemii vodných roztoků polyvanadičnanů. Nejstálejšími sloučeninami jsou však látky obsahující vanad v oxidačním stavu IV. Obzvláště zajímavá je stabilita vanadylu ( $\text{VO}^{2+}$ ), který je považován za nejstabilnější známý dvouatomový kation. Vanadyl je schopen tvořit řadu významných komplexních sloučenin, a to buď koordinací ligandů (obsahujících donorové atomy F, Cl, O a N) na  $\text{VO}^{2+}$ , nebo hydrolyzou komplexů odvozených od centrálního iontu  $\text{V}^{\text{IV}}$ . Tyto vanadylové komplexy se mohou vyskytovat jako neutrální, kationtové nebo aniontové, přičemž povaha komplexu je určena druhem navázaného ligandu. Zbarvení těchto látek bývá nejčastěji zelené nebo modrozelené. Z pohledu stereochemie se většinou jedná o komplexní sloučeniny s koordinačním číslem 5 s tetragonálně pyramidálním uspořádáním koordinační sféry.<sup>[22]</sup> Diketonátové komplexy obecného vzorce  $\text{VO}(\text{O},\text{O}-\text{R}^1\text{COCHCOR}^2)_2$ , kde  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$  (Obrázek 10) působí jako sikativy urychlující autooxidaci alkydů rozpouštědlového typu modifikovaných sójovým olejem. Tyto komplexní sloučeniny vynikají kratší dobou zasychání v porovnání s 2-ethylhexanoátem kobaltnatým (**Co-Nuodex**), přičemž tvrdost nátěrových filmů je

srovnatelná. Určitou nevýhodou je právě jejich intenzivní zelené zbarvení, které může omezovat použití těchto sikařivů v oblasti průhledných nebo světle pigmentovaných povlaků a také nízká rozpustnost v alkydovém pojivu, umožňující použití pouze rozpouštědlových alkydů s obsahem xylenu.<sup>[3]</sup> Dalším zkoumaným komplexem byl vanadylový komplex s 2-ethylhexanovou kyselinou (Obrázek 10), který byl vybrán na základě vyšší rozpustnosti. I tento intenzivně zeleně zbarvený komplex vykazoval mnohem lepší sikařivační účinnost než **Co-Nuodex**. Zbarvení výsledných povlaků není neutrální, jako v případě použití tmavě modrého **Co-Nuodex**, které kompenzuje přirozené žloutnutí alkydových nátěrů, ovšem i přes tuto nevýhodu jsou tyto komplexy použitelné pro širokou škálu nátěrových hmot.<sup>[4]</sup> I rozpustnost vanadylových komplexů s diketonátovými ligandy v nepolárních rozpouštědlech byla dále zlepšena zavedením lineárních alkylových řetězců (Obrázek 10), což vedlo i ke zkrácení dob zasychání.<sup>[23]</sup> Tyto vysoce aktivní komplexní sloučeniny byly zkoumány na našem pracovišti a předmětem dalšího výzkumu je hledání dalších aktivních komplexních sloučenin s jinými stabilizujícími ligandy.



**Obrázek 10.** Struktury vanadylových komplexů s *O,O*-chelátujícími ligandy

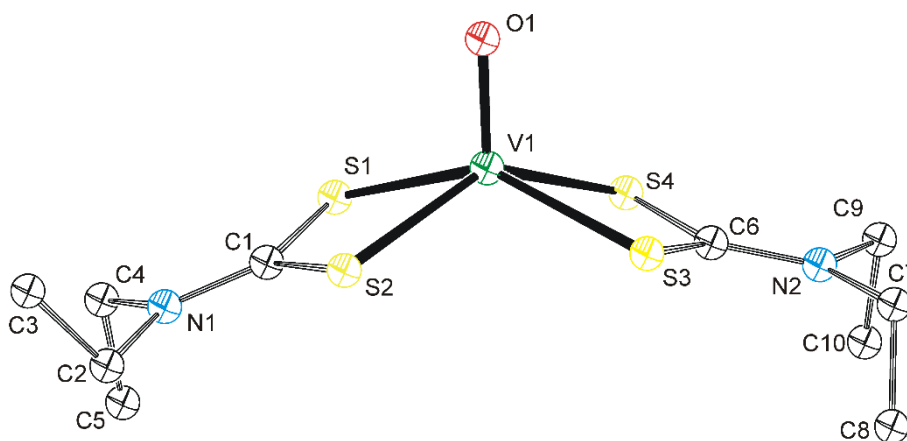
Tato diplomová práce se zaměřuje na vanadylové komplexy s dithiokarbamáty, které slouží jako stabilizující ligandy. Dithiokarbamátové ligandy obsahují donorové atomy síry, kterými se mohou koordinovat na centrální kov (M) buď monodentátně nebo bidentátně (chelátově) (Obrázek 11).



**Obrázek 11.** Schématické znázornění monodentátní (A) a bidentátní vazby (B) dithiokarbamátu

V případě bidentátní vazby dochází ke stabilizaci centrálního kovu. Důvodem zvýšení stabilizace je chelátový efekt, při němž se vícevazné ligandy koordinují na centrální atom za vzniku cyklů. Tímto způsobem vznikají chelátové komplexy, které vykazují významné zvýšení stálosti oproti necyklickým komplexům se stejnými donorovými atomy.<sup>[22]</sup>

Vanadylové komplexy s dithiokarbamáty jsou monomerní sloučeniny s tetragonálně pyramidální strukturou, což bylo v případě bis(*N,N*-diethyldithiokarbamáto)oxovanadičitého komplexu potvrzeno rentgenostrukturní analýzou (Obrázek 12).<sup>[24]</sup> Tyto sloučeniny obsahují volnou koordinační pozici v *trans* poloze vůči kyslíku, kterou může obsadit další ligand, nejčastěji pyridin nebo dimethylsulfoxid, čímž dojde ke změně struktury na deformovaný oktaedr.<sup>[25]</sup>



**Obrázek 12.** Rentgenová struktura bis(*N,N*-diethyldithiokarbamáto)oxovanadičitého komplexu,<sup>[24]</sup> vodíky nejsou pro přehlednost zobrazeny

### 1.3.2 Sekundární sikativy

Sekundární sikativy bývají označovány také jako hloubkové sikativy, neboť umožňují síťování do hloubky, čímž dochází k celkovému rovnoměrnému prosychání celé vrstvy nátěru bez vytvoření pevné povrchové vrstvy. Používají se v kombinaci s primárními sikativy, protože samotné sekundární sikativy nemají žádný vliv na redoxní procesy při autooxidaci, mohou však ovlivňovat inhibici. Předpokládá se tedy, že fungují jako kokatalyzátory primárních sikativů.<sup>[8,9,13]</sup>

#### 1.3.2.1 Sikativy na bázi olova

Tyto sikativy se v současnosti kvůli toxicitě olova již nepoužívají. Vzhledem k jejich nižší sikativační aktivitě se používaly ve vyšších koncentracích (až 0,6 hm.% Pb na sušinu alkydu) a v kombinaci s kobaltnatými a manganatými sikativy. Sikativy obsahující olovo poskytovaly rovnoměrně tvrdé, houževnaté, flexibilní a chemicky odolné filmy. Nejčastěji se nahrazují sikativy s obsahem zirkonia.<sup>[8,9,13]</sup>

#### 1.3.2.2 Sikativy na bázi zirkonia

Sikativy obsahující zirkonium působí jako promotory hloubkového i povrchového zasychání a kombinují se se sikativy obsahujícími kobalt, mangan a vápník. Předpokládá se, že účinek zirkonia spočívá ve změně účinku primárních sikativů na jiný reakční průběh. Zirkoniové sloučeniny (polymerní zirkoniové soli) reagují s hydroperoxydy za tvorby zirkoniových peroxidových sloučenin, jejichž rozpad i následující polymerace jsou oddáleny, čímž se zamezí vzniku pevné vrstvy na povrchu a je tak umožněna vyšší difúze kyslíku do spodních vrstev. Vzniklé filmy vynikají svou barevností, stabilitou a odolností vůči žloutnutí ve srovnání s ostatními sekundárními sikativy.<sup>[8,9,13]</sup>

#### 1.3.2.3 Sikativy na bázi hliníku

Sikativy s obsahem hliníku jsou vysoce účinné, fungují ovšem pouze ve specifických pryskyřicích. Použití alkydů s vysokým obsahem volných karboxylových a hydroxylových skupin vede ke zvýšení viskozity kapalné fáze i zvýšení hustoty zesílení při tvorbě filmu. Zlepšení zasychání těchto alkydů je způsobeno dodatečným síťováním pomocí příčných vazeb. Jelikož jsou tyto sikativy mimořádně oxofilní, mohou tvořit cheláty s karboxylovými skupinami nebo se mohou koordinovat na hydroxylové skupiny obsažené v alkydových pryskyřicích. Sikativy na bázi hliníku jsou účinné především při nízkých teplotách a vysoké vlhkosti. Kombinací s kobaltnatými sikativy dochází ke zvýšení tvrdosti nátěrů.<sup>[8,13]</sup>

#### 1.3.2.4 Ostatní sekundární sikativy

**Sikativy na bázi bismutu** se vyznačují zkrácením doby zasychání a zlepšením prosychání hlubších vrstev, pokud jsou použity ve směsi s kobaltnatými sikativy, a to především v prostředích o nízké teplotě a vysoké vlhkosti.<sup>[8,13]</sup>

**Sikativy na bázi barya** jsou dobrými dispergačními činidly a zlepšují prosychání filmů. Výsledným nátěrům dodávají také vyšší lesk oproti jiným sikativům. Tyto sikativy mají tendenci k adsorpci na povrchu pigmentů nebo plniv, čímž dochází ke zvýšení jejich stability při dlouhodobém skladování. Kombinací s kobaltnatými, případně i zinečnatými sikativy se ještě více zlepšuje prosychání a také snášenlivost s různými pojivy. Nevýhodou je určitá toxicita barya, která však není tak vysoká jako u olova.<sup>[8,9]</sup>

**Sikativy na bázi stroncia** mohou nahradit sikativy s obsahem zirkonia, a to jak z ekonomického hlediska, tak i díky lepší sikativační aktivitě v prostředích s nízkými teplotami a vysokou vlhkostí.<sup>[8]</sup>



### 1.3.3 Terciární sikativy

Do skupiny terciárních neboli pomocných sikativů patří sikativy s obsahem draslíku, zinku, vápníku a lithia. Draselné, vápenaté a lithné sikativy společně s primárními sikativy zasychání urychlují, zatímco zinečnaté sloučeniny obvykle tento proces zpomalují. Terciární sikativy obecně podporují příjem kyslíku a další kroky autooxidace, zároveň také zabráňují ztrátě aktivity povrchových sikativů. Zrychlení autooxidace může být způsobeno absorpcí kationtů na pigmenty a plniva, čímž se odstraní místa pro deaktivaci primárních sikativů.<sup>[8]</sup>

#### 1.3.3.1 Sikativy na bázi vápníku

Tyto sikativy jsou nejpoužívanějšími terciárními sikativy a mají značný synergický efekt s primárními sikativy. Využívají se ke zlepšení tvrdosti a lesku vytvrzených nátěrových filmů a také ke zlepšení zasychání za nepříznivých povětrnostních podmínek. Využití nacházejí také v oblasti nátěrových hmot na hračky, protože jsou netoxické.<sup>[8,9,13]</sup>

Sikativy s obsahem zinku, lithia a draslíku se přidávají k nátěrovým hmotám obsahujícím kobaltnaté sikativy k zabránění zvrásnění.<sup>[13]</sup>

#### 1.3.3.2 Sikativy na bázi zinku

Hlavní funkcí zinečnatých sikativů je umožnění zvýšeného příjmu kyslíku tím, že udržují povrch filmu otevřený po delší dobu, čímž je zajištěn prostup kyslíku do celé tloušťky filmu. Vzniklé filmy jsou tvrdé a lesklé. Usnadňují také dispergaci pigmentů a plniv. Jsou to velmi světlé sikativy, které mohou být použity i ve větších množstvích (až 0,2 hm.% Zn na sušinu alkydu), aniž by způsobily zabarvení filmu. Další výhodou jsou jejich fungicidní vlastnosti.<sup>[8,9]</sup>

#### 1.3.3.3 Sikativy na bázi lithia

Sikativy s obsahem lithia mají vlastnosti i sekundárních sikativů (zlepšují hloubkové prosychání filmů) a i tyto sikativy se používají v kombinaci s kobaltnatými sikativy. Zvyšují také tvrdost nátěrů a jsou obzvlášť účinné v nízkomolekulárních pojivech, proto jsou vhodné pro vysokosušínové alkydové pryskyřice.<sup>[8]</sup>

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité chemikálie

#### Rozpouštědla a pomocné látky

	<b>Bod varu</b>	<b>Čistota</b>	<b>Výrobce</b>
Aceton	56°C	≥99,90 %, p.a.	Penta, sušen stáním s CaSO <sub>4</sub>
Diethylether	35°C	≥99,90 %, p.a.	Penta, sušící linka Pure Solv MD7
Dichlormethan	40°C	≥99,80 %, p.a.	Penta, sušící linka Pure Solv MD7
Dimethylsulfoxid	189°C	≥99,90 %, p.a.	Fluka, molekulové síto N4
Ethanol	78,3°C	≥99,80 %, p.a.	Penta, sušen Na
Methanol	65°C	≥99,80 %, p.a.	Lach:ner, sušen Na
<i>n</i> -Hexan	68-70°C	≥99,00 %, p.a.	Penta, sušící linka Pure Solv MD7
Toluen	110°C	99,80 %, p.a.	Penta, sušící linka Pure Solv MD7
Voda	100°C		Demineralizovaná, deoxygenovaná
Xylen (směs izomerů)	137–144°C	≥99,80 %, p.a.	Penta

#### Reaktanty

	<b>Čistota</b>	<b>Výrobce</b>
Dihexylamin	≥99,00 %	Acros Organics
Hydroxid sodný	≥98,00 %, p. a.	Penta
Piperidin	99,00 %, extra pure	Acros Organics
Sirouhlík	99,90 %, extra pure	Acros Organics
Trihydrát diethyldithiokarbamátu sodného	≥97,00 %	Fluka
Trihydrát síranu vanadylu		ze zásob KOANCH

## Komerční sikativ

	Obsah kovu	Výrobce
2-ethylhexanoát kobaltnatý (Co-Nuodex)	65 %	Sigma-Aldrich

## Alkydová pryskyřice - modifikovaná sójovým olejem střední olejové délky

	Číslo kyselosti	Výrobce
CHS-Alkyd S 471 X60	6 mg KOH/g	Spolchemie

Syntézy a úpravy rozpouštědel byly provedeny pomocí techniky „Schlenkových baněk“ pod inertní atmosférou dusíku na lince vakuum-inert.

## 2.2 Použité zařízení

Analytické váhy.

EPR spektrometr MiniScope MS 300.

Difraktometr Nonius Kappa CDD.

Krabicové nanášecí pravítko se šěrbinou 150 a 75  $\mu\text{m}$ .

Kyvadlo Persoz pro měření tvrdosti nátěrových filmů.

Přístroj B. K. Drying Recorder pro měření zasychání.

Ultrazvuková čistička ELMA-S30/S30H.

## 2.3 Metody strukturálního výzkumu

### 2.3.1 EPR spektroskopie

Elektronová paramagnetická rezonance (EPR), někdy označovaná také jako spektroskopie elektronové spinové rezonance (ESR), je metoda patřící do skupiny magnetických rezonančních metod. Využívá se ke studiu paramagnetických částic, které obsahují jeden nebo více nepárových elektronů ve valenční sféře, neboli pouze takových částic, které mají nevykompenzovaný elektronový spin (vnitřní moment hybnosti). Každý volný nepárový elektron má spin roven  $1/2$ . Po vložení do magnetického pole může elektron zaujmout pouze určité diskrétní orientace a dochází tak k rozštěpení původní degenerované energetické hladiny na dvě různé energetické hladiny s magnetickým spinovým kvantovým číslem  $M_s = +1/2$  nebo  $M_s = -1/2$ .  $M_s$  je kvantové číslo definující složku spinového momentu hybnosti elektronu ve směru osy vložení magnetického pole.<sup>[26,27]</sup> Touto metodou se měří přechody mezi různými kvantovými stavy elektronů ve vnějším magnetickém poli. Tyto stavy jsou odděleny energií závislou na g-faktoru měřené částice a na indukci vnějšího magnetického pole. K přechodům dochází působením elektromagnetického záření z mikrovlnné oblasti o frekvenci  $\nu$  (obvykle 9-35 GHz).<sup>[28,29]</sup> Charakter spekter je nejvíce ovlivňován spinovými interakcemi mezi nepárovým elektronem a magneticky aktivními jádry okolních atomů (nejčastěji vodíku) s nenulovým spinem  $I$ . Dochází k tzv. hyperjemnému štěpení, kdy každé jádro rozštěpí energetické hladiny elektronových spinů na  $(2I + 1)$  podhladin. Touto interakcí se získá  $(2I + 1)$  liniové EPR spektrum. Vzdálenost jednotlivých linií vyjadřuje konstanta hyperjemného štěpení  $A_{iso}$ .<sup>[27,28,29]</sup> Jestliže dojde k ovlivnění nepárového elektronu interakcí s  $n$  magneticky ekvivalentními atomovými jádry, pak je výsledné spektrum složeno z  $(2nI + 1)$  linií, jejichž intenzity jsou v poměru koeficientů binomického rozvoje.<sup>[29]</sup>

Mezi látky, které lze měřit touto metodou, patří ionty a komplexy přechodných kovů a kovů vzácných zemin, volné radikály, sloučeniny s poruchami v krystalových mřížkách, biradikály (molekuly obsahující dva nepárové elektrony vzdálené od sebe tak, že interakce mezi nimi je velmi slabá), tripletové stavy (molekuly s dvěma nepárovými elektrony, které se nacházejí přímo v tripletovém stavu, nebo do něj mohou být převedeny např. tepelným nebo optickým buzením) a také systémy se třemi nebo více nepárovými elektrony.<sup>[26]</sup>

Pro studium vanadylových komplexů, jejichž centrálním atomem je vanad v oxidačním stavu IV, který má elektronovou konfiguraci  $d^1$ , bylo možné použít EPR spektroskopii. Jaderný spin vanadu ( $^{51}\text{V}$ ) je  $7/2$  a signál je štěpen na výsledné osmiliniové spektrum ( $2 \times 7/2 + 1 = 8$ ).<sup>[28]</sup> Z každého spektra lze určit polohu, intenzitu a šířku signálu, z kterých vyplývají nejdůležitější identifikační a strukturní informace. Poloha signálu je charakterizována g-faktorem ( $g_{\text{iso}}$ ). Hodnota g-faktoru volného elektronu je rovna 2,0023, u vanadylových spekter jsou hodnoty  $g_{\text{iso}}$  nižší. Tato odchylka závisí na schopnosti vnějšího pole indukovaného v paramagnetické látce lokální magnetické pole. Z hlediska strukturní informace je obzvlášť důležitá hodnota parametru  $A_{\text{iso}}$ , která charakterizuje intenzitu interakce nepárového elektronu s magneticky aktivními jádry okolních atomů.<sup>[26,28]</sup> Hodnoty  $A_{\text{iso}}$  odpovídají delokalizaci nepárového elektronu. Se zvyšující se delokalizací se  $A_{\text{iso}}$  snižuje.<sup>[29]</sup>

U každého změřeného spektra byly vždy vyhodnoceny tyto dva parametry -  $A_{\text{iso}}$  a  $g_{\text{iso}}$ , jejichž hodnoty byly získány použitím následujících vztahů:

$$A_{\text{iso}} = \frac{B_8 - B_1}{7}, \quad g_{\text{iso}} = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot \bar{B}}$$

$A_{\text{iso}}$  – izotropní konstanta hyperjemného štěpení [T]

$B_1$  – hodnota magnetické indukce první linie spektra [T]

$B_8$  – hodnota magnetické indukce poslední linie spektra [T]

$g_{\text{iso}}$  – izotropní g-faktor

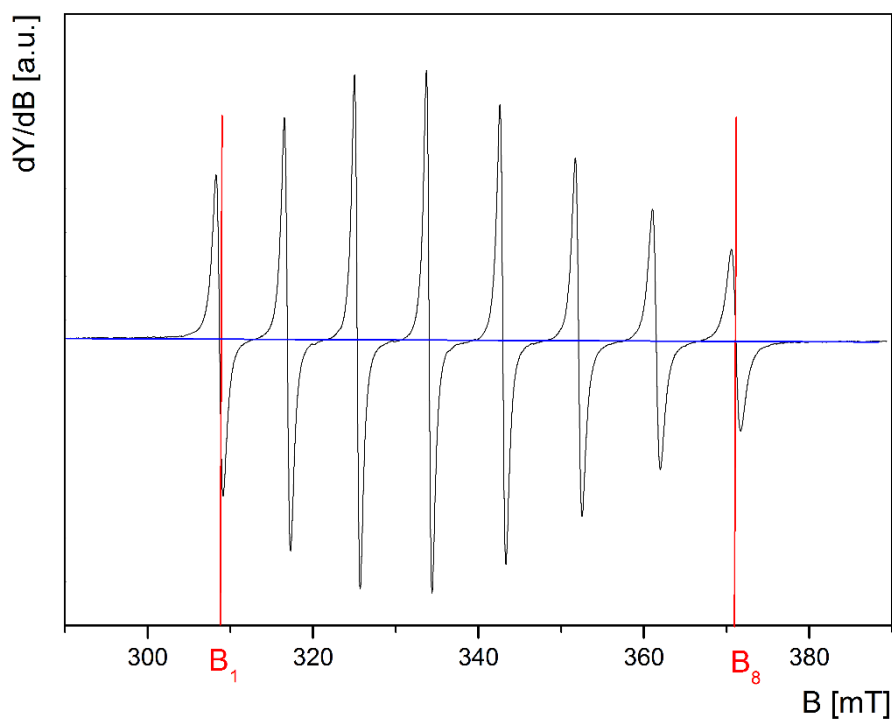
$h$  – Planckova konstanta ( $6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )

$\nu$  – mikrovlnná frekvence [Hz]

$\mu_B$  – Bohrov magneton ( $9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$ )

$\bar{B}$  – hodnota magnetické indukce ve středu spektra [T], kterou lze zjistit ze vztahu:  $\bar{B} = \frac{B_1 + B_8}{2}$

Odečet hodnot  $B_1$  a  $B_8$  je znázorněn schématem na obrázku 13.



**Obrázek 13.** Roztokové EPR spektrum komplexu **5** v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Spektra připravených komplexů byla měřena v kapalně fázi, ve skleněných mikrokapilárách, za laboratorní teploty. Spektra byla získána pomocí EPR spektrometru Miniscope MS 300 v X-pásmu zdroje mikrovlnného záření při frekvenci kolem 9,5 GHz. Přístroj byl kalibrován na *N,N*-difenyl-*N'*-pikrylhydrazyl s přesností na 3 desetinná místa.

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

#### 3.1 Příprava dithiokarbamátových ligandů

Pro přípravu vanadylových komplexů byly vybrány tři dithiokarbamátové ligandy. Trihydrát diethyldithiokarbamátu sodného (**1**) je komerčně dostupný. Pentamethyldithiokarbamát sodný (**2**) a dihexyldithiokarbamát sodný (**3**) byly připraveny podle obecného schématu 12, kdy sekundární amin reaguje se sirouhlíkem v bazickém prostředí a v přítomnosti methanolu za vzniku příslušného dithiokarbamátu. Tato reakce je silně exotermní, proto je v první fázi nezbytné intenzivní chlazení reakční směsi. Ligand **2** připravený tímto způsobem byl dále izolován dekantací roztoku nad sraženinou, promytím sraženiny diethyletherem a vysušením výsledného produktu pod vakuem. V případě ligandu **3** se nepodařilo vzniklý dithiokarbamát izolovat, což bylo pravděpodobně způsobeno jeho vyšší rozpustností v organických rozpouštědlech. Tento ligand byl následně použit bez izolace.

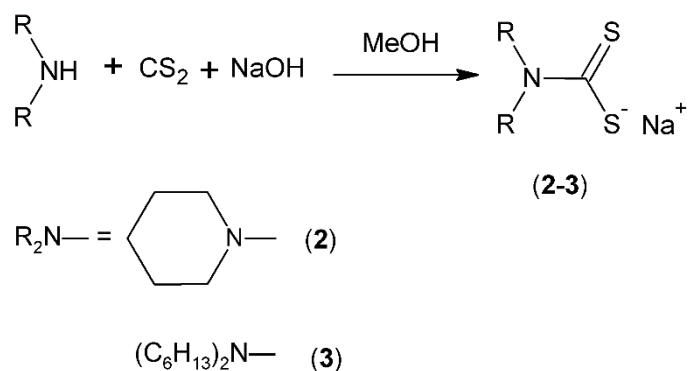


Schéma 7. Obecná příprava dithiokarbamátů

## 4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce je zaměřena na syntézu a charakterizaci vanadylových komplexů s *S,S*-chelátujícími ligandy a studium sikativační aktivity těchto komplexních sloučenin v oxypolymeračně zasychajícím pojivu. Reakcí síranu vanadylu s příslušným dithiokarbamátovým ligandem byly připraveny tři komplexy  $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$  (**4**),  $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5)_2]$  (**5**) a  $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2)_2]$  (**6**).

Všechny připravené komplexy byly charakterizovány pomocí EPR spektroskopie a na základě výsledků měření byla navržena struktura připravených sloučenin obsahující vanadylový kationtový fragment ( $\text{VO}^{2+}$ ) s chelátově vázaným dithiokarbamátovým ligandem. V případě komplexu **5** byla navržená struktura potvrzena RTG analýzou.



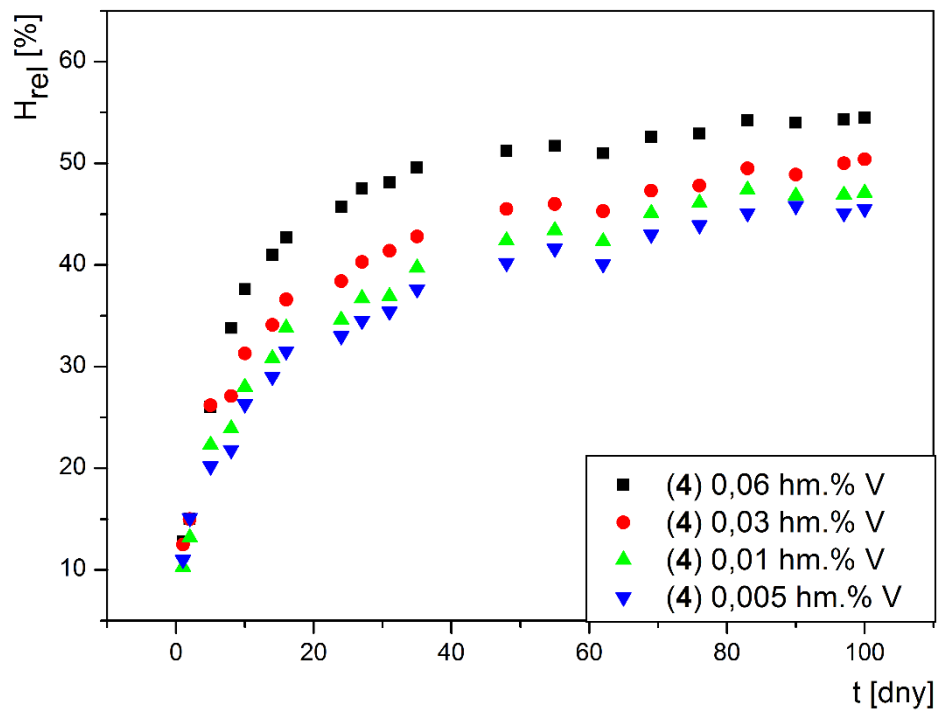
## 5 SEZNAM LITERATURY

- [1] KOLESKE, J. V. *Paint and coating testing manual. 15th edition of the Gardner – Sward handbook*. West Conshohocken, PA: ASTM International, **2012**, 970s. ISBN 978-0-8031-7017-9.
- [2] DE BOER, J. W., WESENHAGEN, P. V., WENKER, E. C. M, MAAIJEN, K., GOL, F., GIBBS, H, HAGE, R. The quest for cobalt-free alkyd paint driers. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 21, 3581. ISSN 1434-1948.
- [3] PREININGER, O., VINKLÁREK, J., HONZÍČEK, J., MIKYSEK, T., ERBEN, M. A promising drying activity of environmentally friendly oxovanadium(IV) complexes in air-drying paints. *Progress in Organic Coatings*, **2015**, 88, 191-198. ISSN 0300-9440.
- [4] PREININGER, O., HONZÍČEK, J., KALENDA, P., VINKLÁREK, J. Drying activity of oxovanadium(IV) 2-ethylhexanoate in solvent-borne alkyd paints. *Journal of Coatings Technology and Research*, **2016**, 13 (3), 479-487. ISSN 1935-3804.
- [5] BANDŽUCH, J. Alkydové pryskyřice. In: *36. Mezinárodní konference o nátěrových hmotách*, Seč: Univerzita Pardubice, **2005**, 52-59. ISBN 80-7194-762-8.
- [6] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, **2000**, 537s. ISBN 80-85920-72-7.
- [7] JARUŠEK, J., KALENDA, P., ŠŇUPÁREK, J. *Chemie filmotvorných látek, díl 1*. Pardubice: Univerzita Pardubice, **1998**, 160s. ISBN 80-7194-169-7.
- [8] SOUCEK, M. D., KHATTAB, T., WU, J. Review of autooxidation and driers. *Progress in Organic Coatings*, **2012**, 73 (4), 435-454. ISSN 0300-9440.
- [9] KALENDOVÁ, A., KALENDA, P. *Technologie nátěrových hmot 1. – Pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*, Pardubice: Univerzita Pardubice, **2004**, 328s. ISBN 80-7194-691-5.
- [10] WICKS, Z. W. *Organic coatings – Science and technology*. 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley, **2007**, 746s. ISBN 978-0-471-69806-7.
- [11] NORLIN, L.-H. Tall Oil, **2000**. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim,: Wiley DOI: 10.1002/14356007.a26\_057. ISBN 9783527306732.
- [12] HOFLAND, A. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings*, **2012**, 73 (4), 274-282. ISSN 0300-9440.

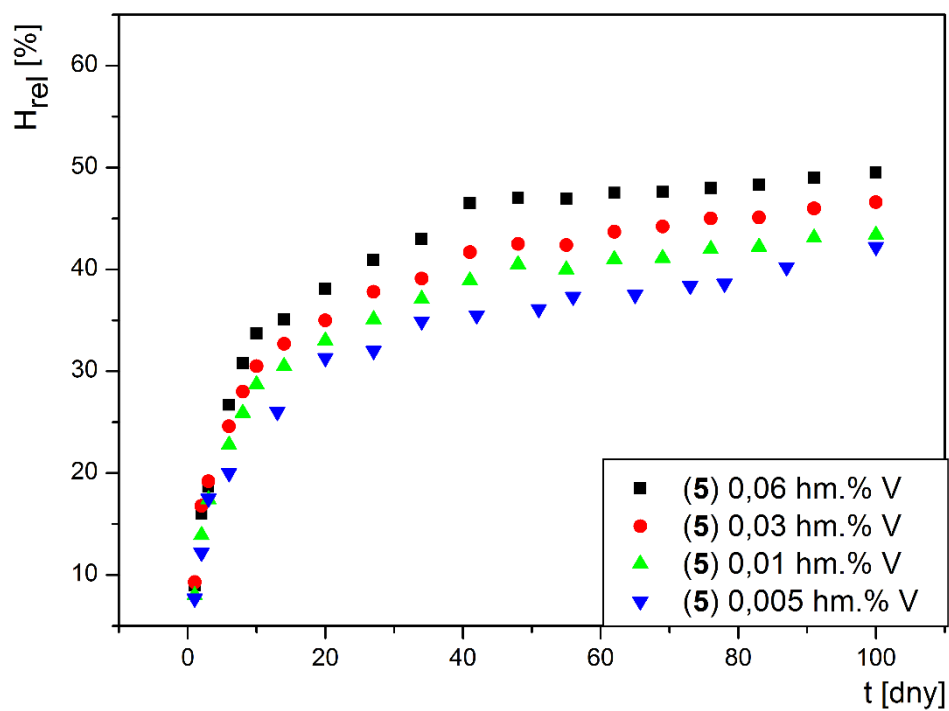
- [13] VAN GORKUM, R., BOUWMAN, E. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complex, *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249 (17-18), 1709-1728. ISSN 0010-8545.
- [14] MUIZEBELT, W. J., HUBERT, J. C., VENDERBOSCH, R. A. M. Mechanistic study of drying of alkyd resins using ethyl linoleate as a model substance. *Progress in Organic Coatings*, **1994**, 24, (1-4), 263-279. ISSN 0033-0655.
- [15] HUBERT, J. C., VENDERBOSCH, R. A. M., MUIZEBELT, W. J., KLAASEN, R. P., ZABEL, K. H. Mechanistic study of drying of alkyd resins using (Z,Z)- and (E,E)-3,6-nonadiene as model substances. *Progress in Organic Coatings*, **1997**, 31 (4), 331-340. ISSN 0300-9440.
- [16] ŠŤÁVA, V., VESELÝ, D., KALENDA, P. Catalytic effects of transition metals in the form of the salts of organic acids in the cross linking of alkyds. *Pigment & Resin Technology*, 37 (2). 67-72. ISSN 0369-9420.
- [17] HAGE, R., DE BOER, J. W., MAAIJEN, K. Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. *Inorganics*, **2016**, 4 (2), 11/1-11/18. ISSN 2304-6740.
- [18] LIMA, G. E. S., NUNES, E.V., DANTES, R. C., MENEGHETTI, M. R., MENEGHETTI, S. M. P. Systematic investigation of the oxidative polymerization of linseed oil catalysed by Co(II), Mn(II), and Fe(II) complexes with chelating nitrogen ligands. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2015**, 117 (2), 229-234. ISSN 1438-7697.
- [19] OYMAN, Z. O., MING, W., VAN DER LINDE, R., GORKUM, R., BOUWMAN, E. Effect of [Mn(acac)<sub>3</sub>] and its combination with 2,2'-bipyridine on the autoxidation and oligomerisation of ethyl linoleate. *Polymer*, **2005**, 46 (6), 1731-1738. ISSN 0032-3861.
- [20] KALENDA, P., HOLEČEK, J., VESELÝ, D., ERBEN, M. Influence of methyl groups on ferrocene on rate of drying of oxidizable paints by using model compounds. *Progress in Organic Coatings*, **2006**, 56 (2-3), 111-113. ISSN 0300-9440.
- [21] ERBEN, M., VESELÝ, D., VINKLÁREK, J., HONZÍČEK, J. Acyl-substituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2012**, 353-354, 13-21. ISSN 1381-1169.
- [22] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemie prvků*, Svazek 2. Přeložil JURŠÍK, F. a kolektiv, Praha: Informatorium, **1993**, 1635s. ISBN 80-85427-38-9.

- [23] PREININGER, O., CHARAMZOVÁ, I., VINKLÁREK, J., CÍSAŘOVÁ, I., HONZÍČEK, J. Oxovanadium(IV) complexes bearing substituted pentane-2,4-dionate ligands: Synthesis, structure and drying activity in solvent-borne alkyd paints. *Inorganica Chimica Acta*, **2017**, 462, 16-22. ISSN 0020-1693.
- [24] HENRICK, K., RASTON, C. L., WHITE, A. H. Crystal Structure of Bis(diethyldithiocarbamate)oxovanadium(IV). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1976**, (1), 26-28. ISSN 0300-9246.
- [25] MCCORMICK, B., J. The Structure and Spectra of Dithiocarbamate Complexes of Oxovanadium(IV). *Inorganic Chemistry*, **1968**, 7 (10), 1965-1970. ISSN 0020-1669.
- [26] WERTZ, J. E., BOLTON, J. R. *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, New York: McGraw-Hill Book Company, **1972**, 500s. ISBN 978-94-010-8307-2.
- [27] RIEGER, P. H. *Electron Spin Resonance – Analysis and Interpretation*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, **2007**, 173s. ISBN 978-0-85404-355-2.
- [28] SMITH, T. S., LOBRUTTO, R., PECORARO, V. L. Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biological systems. *Coordination Chemistry Reviews*, **2002**, 228 (1), 1-18. ISSN 0010-8545.
- [29] JANDERA, P. Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů. Díl B, Molekulová spektroskopie v organické analýze. Pardubice: Univerzita Pardubice, **2011**, 288s. ISBN 978-80-7395-392-8.
- [30] HARLOW, R. L., DUPONT DE NEMOURS, E. I. **1986** Single-crystal X-Ray diffraction. In: ASM International Handbook Committee. *ASM Handbook, Volume 10: Materials Characterizations*. 9th ed., Ohio: American Society for Metals, s. 344-356. ISBN 978-0-87170-007-0.
- [31] BEREMAN, R. D., NALEWAJEK, D. Vanadium(IV) complexes of the dithiocarbamate ligands derivated from indole, indoline, carbazole and pyrrole. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1978**, 40 (7), 1313-1316. ISSN 0022-1902.
- [32] SRIVASTAVA, A. K. Anti-diabetic and toxic effects of vanadium compounds. *Molecular and Cellular Biochemistry*, **2000**, 206 (1-2), 177–182. ISSN 0300-8177.

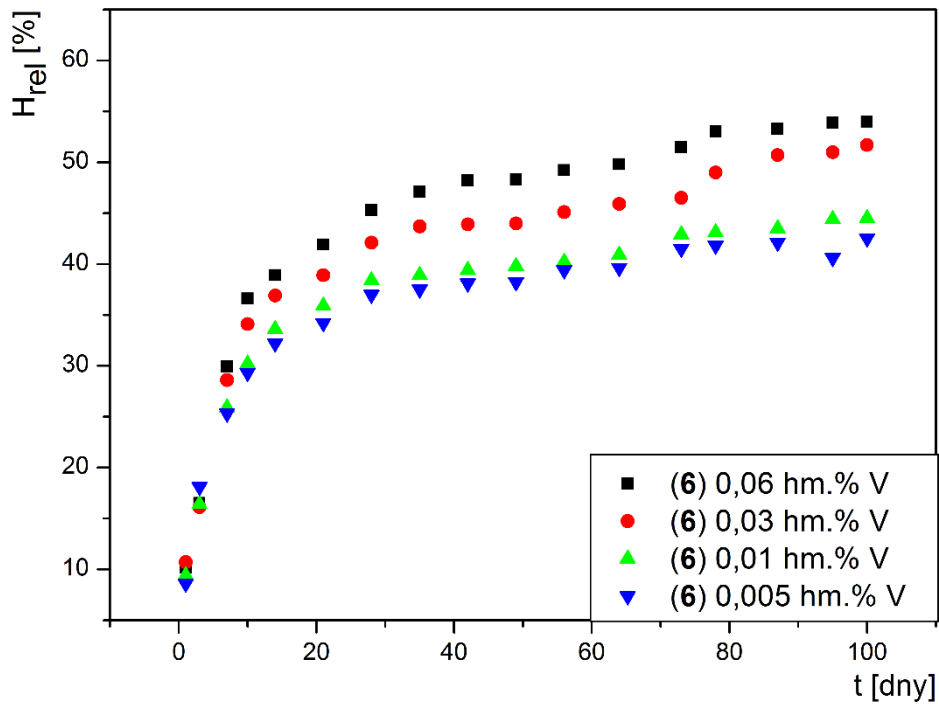
## PŘÍLOHA



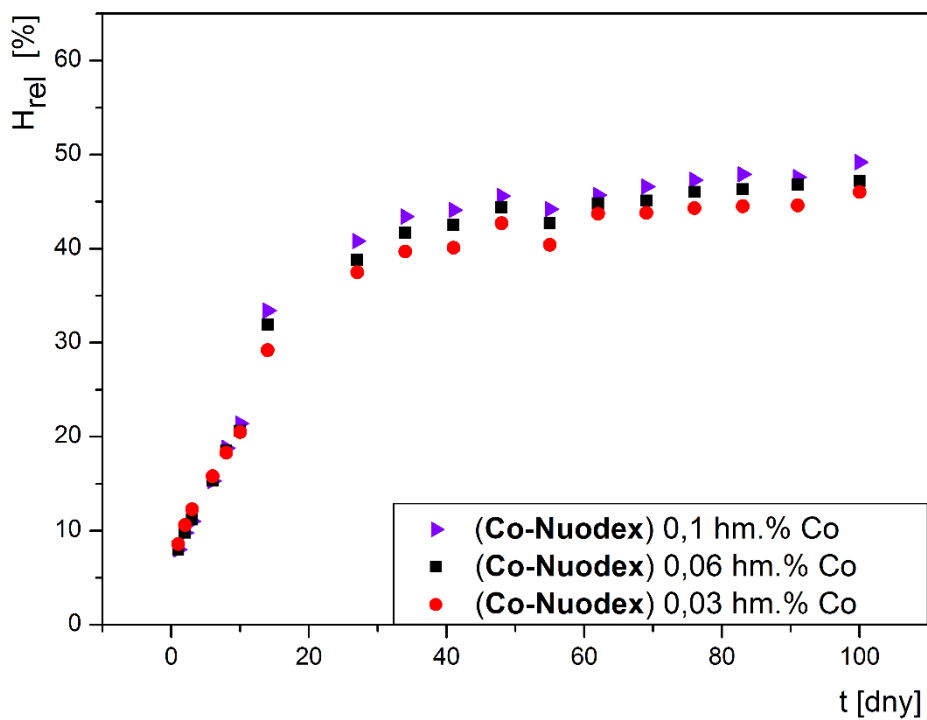
**Graf 1.** Závislost relativní tvrdosti nátěrových filmů s obsahem sikařiv (4) na čase



**Graf 2.** Závislost relativní tvrdosti nátěrových filmů s obsahem sikařiv (5) na čase



**Graf 3.** Závislost relativní tvrdosti nátěrových filmů s obsahem sikativu (6) na čase



**Graf 4.** Závislost relativní tvrdosti nátěrových filmů s obsahem komerčního sikativu (Co-Nuodex) na čase

## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

<b>Název práce</b>	<b>Příprava a použití vanadylových komplexů s chelátujícími ligandy</b>
<b>Autor práce</b>	<b>Bc. Aneta Machálková</b>
<b>Obor</b>	<b>Organické povlaky a nátěrové hmoty</b>
<b>Rok obhajoby</b>	<b>2017</b>
<b>Vedoucí práce</b>	<b>Ing. Jan Honzíček, Ph.D.</b>
<b>Anotace</b>	<p>Tato diplomová práce pojednává o přípravě vanadylových komplexů s chelátovými ligandy a jejich vlivu na zasychání alkydové pryskyřice. První část této práce shrnuje poznatky o alkydových pryskyřicích, mechanismu jejich zasychání a o sikativech. Druhá část popisuje přípravu tří vanadylových komplexů a jejich charakterizaci. Studium sikativační aktivity odhalilo vysokou aktivitu připravených vanadylových komplexů v alkydové pryskyřici rozpouštědlového typu modifikované sójovým olejem ve značně nižších koncentracích než optimálních pro komerční sikativ na bázi kobaltu 2-ethylhexanoát kobaltnatý.</p>
<b>Klíčová slova</b>	alkydové pryskyřice, autooxidace, sikativy, vanadylové komplexy, chelátující ligandy.