

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

**Vývoj nových bispidonových komplexů železa využitelných jako
sikativa v oxidačně zasychajících nátěrových hmotách**

DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR: Ing. Martin Křížan
VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.
ŠKOLITEL SPECIALISTA: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

2019

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Department of General and Inorganic Chemistry

**Development of new bispidone iron complexes useful as driers in
oxidative drying paints**

Ph.D. Thesis

AUTHOR: Ing. Martin Křížan
SUPERVISOR: prof. Ing. Jaromír Vinklársek, Dr.
SPECIALIST TRAINER: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

2019

Prohlašuji:

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity.

V Pardubicích dne 10. 7. 2019

Ing. Martin Křížan

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi Dr., doc. Ing. Milanu Erbenovi, Ph.D. a Ing. Janu Honzíčkovi Ph.D. za odborné vedení, pomoc a cenné připomínky v průběhu mé práce. Dále bych rád poděkoval rodině za její podporu při mém studiu na Univerzitě Pardubice.

Anotace

Tato disertace se zabývá vývojem nových bispidonových komplexů železa využitelných jako sikativa v oxidačně zasychajících nátěrových hmotách. Teoretická část je zaměřena na historii a vývoj alkydových pryskyřic. Dále je podstatná část teoretické části věnována autooxidačnímu zasychání.

V praktické části je popsána syntéza nových bispidonových sloučenin. Meziprodukty a produkty byly charakterizovány pomocí FTIR, NMR, UV-Vis spektroskopii. Dva nově připravené komplexy byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy. Dále byl studován vliv těchto sloučenin na zasychání alkydových pryskyřic o různé olejové délce. Byly sledovány jak mechanické vlastnosti během zasychání, tak samotná kinetika zasychání pomocí FTIR spektroskopie. Samotný proces zasychání byl také podroben 2D IR analýze. Získané výsledky ukazují potenciál železnatých komplexů nahradit v současné době používané sikativy na bázi kobaltu.

Klíčová slova:

Autooxidace, sikativa, železo, bispidon, FTIR, NMR, 2D IR

TITLE

Development of new bispidone iron complexes useful as driers in oxidative drying paints

Annotation

This dissertation is focused on the development of new bispidone iron complexes useful as driers in air-drying paints. The theoretical part is focused on the history and development of alkyd resins. Furthermore, a substantial part of the theory is devoted to autooxidation drying.

The practical part describes the synthesis of new bispidone compounds. Intermediates and products were characterized by FTIR, NMR, UV-Vis spectroscopy. Two newly prepared complexes were characterized by X-ray diffraction analysis. Furthermore, the effect of these compounds on the drying of alkyd resins of various oil lengths was studied. Both mechanical properties during autooxidation process and kinetics of drying by FTIR spectroscopy were investigated. The drying process itself was also subjected to 2D IR analysis. The results show the potential of ferrous complexes to replace the currently used cobalt-based driers.

Keywords:

Autooxidation, driers, iron, bispidone, FTIR, NMR, 2D IR,

1	ÚVOD	16
2	TEORETICKÁ ČÁST	17
2.1	Historie a začátek éry alkydů	17
2.2	Vývoj alkydů šetrnějších nebo neškodných k životnímu prostředí v posledních desetiletích	18
2.2.1	Alkydové emulze	18
2.2.2	Alkydy s vysokým obsahem sušiny (high solids alkyd)	22
2.2.3	Hybridy, nejmodernější typ pryskyřic	23
2.2.3.1	Polyuretanové disperze modifikované mastnými kyselinami (FAPUD)	24
2.2.3.2	Alkydo-akrylátové hybridy	25
2.2.3.3	Tribridy	26
2.3	Zasychání alkydových pryskyřic	26
2.3.1	Autooxidační zasychání	26
2.4	Sikativa a autooxidace katalyzovaná sikativy	32
2.4.1	Sikativa	32
2.4.1.1	Povrchová sikativa	34
2.4.1.1.1	Sikativa na bázi kobaltu	35
2.4.1.1.2	Sikativy na bázi manganu	35
2.4.1.1.3	Sikativy na bázi železa	36
2.4.1.1.4	Ostatní povrchové sikativy	38
2.4.1.2	Sekundární sikativy	39
2.4.1.2.1	Sikativy na bázi hliníku	39
2.4.1.2.2	Sikativy na bázi barya	39
2.4.1.2.3	Sikativy na bázi bismutu, olova, stroncia a zirkonia	40
2.4.1.3	Pomocná sikativa	40
2.4.1.3.1	Sikativy na bázi zinku	41
2.4.1.3.2	Sikativy na bázi lithia	41
2.4.1.3.3	Sikativy na bázi vápníku	41
2.4.2	Autooxidace alkydů katalyzovaná sikativy	41
2.4.3	Studování účinnosti sikativ	43
2.5	2D korelace infračervených spekter	45
3	CÍLE A ZÁMĚRY	48
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	49

4.1	Metody strukturálního výzkumu	49
4.1.1	Elementární analýza	49
4.1.2	Hmotnostní spektrometrie	50
4.1.3	Infračervená spektroskopie	50
4.1.4	Ramanova spektroskopie	50
4.1.5	UV-Vis spektroskopie	51
4.1.6	NMR spektroskopie	51
4.1.7	Rentgenostrukturní analýza monokrystalického materiálu	51
4.1.8	Magnetická susceptibilita	51
4.1.9	Bod tání	52
4.1.10	Doba zasychání filmu	52
4.1.11	Stanovení relativní tvrdosti	52
4.2	Syntéza a charakterizace	53
4.2.1	Syntéza bispidonového prekurzoru (pL ₁)	53
4.2.2	Syntéza bispidonu (L ₁)	53
4.2.3	Syntéza Mebispidonového prekurzoru (pL ₂)	54
4.2.4	Syntéza Mebispidonu (L ₂)	55
4.2.5	Syntéza Br-bispidonového prekurzoru (pL ₃)	55
4.2.6	Syntéza Br-bispidonu (L ₃)	56
4.2.7	Syntéza 2-ethylhexanoátu železnatého (Fe oct)	56
4.2.8	Syntéza nesubstituovaného bispidonového komplexu železa (FeL ₁ oct)	57
4.2.9	Syntéza methyl-substituovaného bispidonového komplexu železa (FeL ₂ oct)	57
5	Výsledky a diskuze	59
5.1	Syntéza a charakterizace bispidonových komplexů železa	59
5.2	Vliv FeL ₁ oct a FeL ₂ oct na zasychání alkydových pryskyřicích	70
5.2.1	Mechanické vlastnosti	70
5.2.1.1	Krátký sójový alkyd	70
5.2.1.2	Střední sójový alkyd	73
5.2.1.3	Dlouhý sójový alkyd	74
5.2.2	FTIR spektroskopie	76
5.2.2.1	Krátký sójový alkyd	77
5.2.2.2	Střední sójový alkyd	82

5.2.2.3	Dlouhý sójový alkyd.....	88
5.2.3	2D korelační analýza.....	91
6	Závěr.....	96
7	Literatura.....	98
8	Přílohy	110

Seznam obrázků:

Obrázek 1 Tvorba filmu alkydových pryskyřic a) odpařování rozpouštědla a přibližování polymerních částic, b) vzájemný dotyk částic c) nasátí rozpouštědla na povrch nátěru v důsledku kapilárního efektu d) výsledný film po odpaření rozpouštědla z povrchu.	21
Obrázek 2 Karboxyláty aniontů použitých v sikativech (kovová mýdla): (a) naftenátový derivát (R1, R2, R3 a R4 jsou krátké alkylové skupiny nebo atomy vodíku); (B) 2-ethylhexanoát, neboli oktoát; (C) versetát neboli neodekanoát (R1 a R2 jsou alkylové skupiny a celkový počet atomů uhlíku je roven deseti); (D) galát.	34
Obrázek 3 Dimerní komplex kobaltu (R je stearátový anion, X je voda nebo alkohol).	35
Obrázek 4 Komplex manganu $[\text{Mn}_4\text{O}_2(2\text{-ethylhexanolát})_6(\text{bpy})_2]$. ⁸⁷	36
Obrázek 5 Chemická struktura kyseliny 6-O-palmitoyl-l-askorbové (AsA6p).....	37
Obrázek 6 Ferrocenové deriváty.....	37
Obrázek 7 Komplexní sloučenina s centrálním atomem železa a bispidonovým ligandem (FeL_1Cl).	38
Obrázek 8 Acetylacetonát vanadylu.	38
Obrázek 9 Schematické znázornění můstků O-Al-O můstků v oxidované alkydové pryskyřici.	39
Obrázek 10 Infračervená spektra sikativovaného alkydového filmu v čase $t = 0$ min (A) a $t = 2$ dny (B).....	45
Obrázek 11 ORTEP diagram molekuly pL_2 . Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50 % pravděpodobností.	62
Obrázek 12 ORTEP diagram molekuly L_3 . Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50% pravděpodobností. Pro přehlednost struktury nejsou vykresleny vodíkové atomy....	66
Obrázek 13 ORTEP diagram molekuly FeL_1oct . Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50% pravděpodobností. Pro přehlednost struktury nejsou vykresleny atomy rozpouštědla (CH_2Cl_2) a většiny vodíkových atomů.	68
Obrázek 14 ORTEP diagram molekuly FeL_2oct . Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50% pravděpodobnost. Pro přehlednost struktury nejsou vykresleny atomy kompenzujícího 2-ethylehanového ligandu, vodíkové atomy a atomy diethyletheru.	69
Obrázek 15 Vývoj synchronní a asynchronní korelace oblasti $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ v závislosti na čase.	94
Obrázek 16 Vývoj synchronní a asynchronní korelace oblasti $4000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ v závislosti na čase.	95

Seznam tabulek:

Tabulka 1 Přehled běžných typů sikativ.	34
Tabulka 2 Vybrané geometrické parametry sloučenin pL₂ a pL₁	62
Tabulka 3 Vybrané geometrické parametry sloučeniny L₃ a L₁	65
Tabulka 4 Vybrané geometrické parametry popisující koordinační sféru atomu železa ve sloučeninách FeL₁oct·0.75CH₂Cl₂ , FeL₂oct , FeL₁Cl , a FeL₁SO₄	70
Tabulka 5 Doby zasychání a relativní tvrdost zkušebních nátěrů alkydu krátké olejové délky S40	72
Tabulka 6 Doby zasychání a relativní tvrdost zkušebních nátěrů alkydu střední olejové délky S50	74
Tabulka 7 Doby zasychání a relativní tvrdost zkušebních nátěrů alkydu dlouhé olejové délky S60	75
Tabulka 8 Přiřazení FTIR pásů pro alkydy S40 , S50 a S60	76
Tabulka 9 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici S40 s různými koncentracemi sikativa FeL₁oct	79
Tabulka 10 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici S40 s různými koncentracemi sikativa FeL₂oct	81
Tabulka 11 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici S50 s různými koncentracemi sikativa FeL₁oct	86
Tabulka 12 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici S50 s různými koncentracemi sikativa FeL₂oct	87
Tabulka 13 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici S60 s různými koncentracemi sikativa FeL₁oct	89
Tabulka 14 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici S60 s různými koncentracemi sikativa FeL₂oct	90
Tabulka 15: Vybrané krystalografické parametry sloučenin pL₁ a pL₃	110
Tabulka 16: Vybrané krystalografické parametry sloučenin FeL₂oct a FeL₁oct ..	111

Seznam schémat:

Schéma 1 Příprava FAPUD.....	25
Schéma 2 Vznik vedlejších produktů β - štěpením.....	28
Schéma 3 Možné sekundární oxidační reakce.....	29
Schéma 4 Mechanismus oxidace nenasycené mastné kyseliny navržený Russellem.	30
Schéma 5 Ukončení radikálových propagací pomocí disproportionace (kde $P = R$, RO , ROO).	30
Schéma 6 Navržený mechanismus iniciace a formace hydroperoxidů pro oleáty... 31	
Schéma 7 Navržený mechanismus iniciace a formace hydroperoxidů pro linoleáty.32	
Schéma 8 Přípravy sikativ.....	33
Schéma 9 Haberův-Weissův mechanismu.	42
Schéma 10 Koordinace molekuly kyslíku na atom kobaltu (vlevo) a aktivace dvojně vazby (vpravo).	42
Schéma 11 Excitace kyslíku pomocí kobaltnatého sikativu.....	42
Schéma 12 Cykloadiční reakce singletového kyslíku.	43
Schéma 13 Přípravy bispidonových prekurzorů pL_1 , pL_2 a pL_3	60
Schéma 14 Přípravy bispidonových ligandů L_1 , L_2 a L_3	63
Schéma 15 Přípravy bispidonových komplexů železa prekurzorů FeL_1oct , FeL_2oct	66
Schéma 16 Schéma autooxidačního procesu s použitím železnatého sikativa.....	84
Schéma 17 Schéma navázání radikálů do systémů dvojných konjugovaných vazeb.	84
Schéma 18 Schéma β -štěpení alkoxy radikálů.	95

Seznam grafů:

Graf 1 Graf časové závislosti integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} v logaritmickém měřítku v systému S40 a různých koncentrací FeL₁oct.	78
Graf 2 Graf časové závislosti relativní integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} (vlevo) a graf časové závislosti relativní absorbance pásu při 989 cm^{-1} (vpravo) v systému S40 a různých koncentrací FeL₁oct. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 9.	78
Graf 3 Graf časové závislosti relativní integrální plochy pásu při 974 cm^{-1} (vlevo) a graf znázorňující vývoj OH vibrační hydroxy a peroxy skupin v čase (vpravo) v systému S40 a různých koncentrací FeL₁oct. Koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 9.	79
Graf 4 Graf časové závislosti integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} v logaritmickém měřítku v systému S40 a různých koncentrací FeL₂oct.	80
Graf 5 Graf časové závislosti relativní integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} (vlevo) a graf časové závislosti relativní absorbance pásu při 989 cm^{-1} (vpravo) v systému S40 a různých koncentrací FeL₂oct. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 10.	81
Graf 6 Graf časové závislosti relativní integrální plochy pásu při 974 cm^{-1} (vlevo) a graf znázorňující vývoj OH vibrační hydroxy a peroxy skupin v čase (vpravo) v systému S40 a různých koncentrací FeL₂oct. Koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 10.	82
Graf 7 Graf časové integrální závislosti (vlevo) a graf časové integrální závislosti v logaritmickém měřítku (vpravo) pásu při 3008 cm^{-1} systému S50 a FeL₁oct. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 11.	83
Graf 8 Graf časové závislosti relativní absorbance pásu při 989 cm^{-1} v systému S50 a různých koncentrací FeL₁oct. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 11.	84
Graf 9 Graf časové závislosti relativní absorbance pásu při 974 cm^{-1} systému S50 a FeL₁oct. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 11.	85
Graf 10 Graf znázorňující vývoj OH vibrační hydroxy a peroxy skupin v čase v systému S50 a různých koncentrací FeL₁oct. Koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 11.	86
Graf 11 Graf časové závislosti relativní integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} (vlevo) a graf časové závislosti relativní absorbance pásu při 989 cm^{-1} (vpravo) v systému S50 a různých koncentrací FeL₂oct. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 12.	87
Graf 12 Graf časové závislosti absorbance pásu při 973 cm^{-1} (vlevo) a graf znázorňující vývoj OH vibrační hydroxy a peroxy skupin v čase (vpravo) v systému S50 a FeL₂oct. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 12.	88

Graf 13 Graf časové závislosti integrální plochy pásu při 3008 cm ⁻¹ (vlevo) a graf časové závislosti integrální plochy v logaritmickém měřítku (vpravo) pásu při 3008 cm ⁻¹ systému S60 a FeL₁oct . Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 13.....	89
Graf 14 Graf časové závislosti absorbance pásu při 989 cm ⁻¹ (vlevo) a 973 cm ⁻¹ (vpravo) systému S60 a FeL₁oct . Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 13.	90
Graf 15 Graf časové závislosti integrální plochy pásu při 3008 cm ⁻¹ (vlevo) a graf časové závislosti integrální plochy pásu OH vibrací hydroxy a peroxy skupin (vpravo) systému S60 a FeL₂oct . Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 14.	91
Graf 16 Graf časové závislosti integrální plochy pásu při 989 cm ⁻¹ (vlevo) a 973 cm ⁻¹ (vpravo) systému S60 a FeL₂oct . Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 14.....	91

SEZNAM ZKRATEK

a.u.	arbitr unit
AAS	atomová absorpční spektrometrie
A_o	absorbance v čase 0
A_t	absorbance v čase t
ATR	attenuated total reflection
bispidon	3,7-diaza-bicyklo[3.3.1]nonan
EL	etyl linoleát
ESI-MS	elektrosprej ionizační hmotnostní spektrometrie
Et	ethyl
FAPUD	polyuretanové disperze modifikované mastnými kyselinami
FAR	daleká oblast infračerveného záření
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovskou transformací
GE	General Electric
h	hodina
hm.	Hmotnostní
$H_{rel;100d}$	relativní povrchová tvrdost měřená po 100 dnech
$H_{rel;5d}$	relativní povrchová tvrdost měřená po 5 dnech
IČ	infračervený/á
IP	indukční perioda
IR	infračervené záření
$k_{CH,max}$	maximální rychlostní konstanta úbytku C-H vazeb v substrátu
Me	methyl
min	minuta
MIR	střední oblast infračerveného spektra
NIR	blízká oblast infračerveného spektra
NMR	nukleární magnetická rezonance
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
REACH	registrace, evaluace, autorizace a omezování chemických látek
RTG	rentgenostrukturní analýza
S40	alkydová pryskyřice modifikovaná sójovým olejem o krátké olejové délce
S50	alkydová pryskyřice modifikovaná sójovým olejem o střední olejové délce
S60	alkydová pryskyřice modifikovaná sójovým olejem o dlouhé olejové délce
t	čas
T_g	teplota skelného přechodu
$t_{konj.}$	čas, dosažení nejvyšší koncentrace dvojných konjug. Vazeb v systému
t_{max}	čas kdy bylo dosaženo $k_{CH,max}$
τ_1	doba zasychání do prvního stupně
τ_2	celková doba zasychání
v	vlnočet
VOC	těkavá organická rozpouštědla

1 ÚVOD

V současné době je dopad na životní prostředí vlivem průmyslu nátěrových hmot často spojen s množstvím těkavých organických rozpouštědel (VOC) obsažených v nátěrových hmotách. Události nedávné doby však naznačují, že průmysl nátěrových hmot je stále více a více konfrontován s předpisy, které se zaměřují na emise VOC. Snižování znečištění se neomezuje pouze na ovzduší, ale zahrnuje i znečištění vod, mořského prostředí, kontaminace půd, a dokonce i znečištění obalovými odpady. Základní faktory ochrany zdraví a bezpečnosti jsou zohledněny v právních předpisech, které upravují podmínky na pracovišti. Tyto právní předpisy se týkají také výrobků pro spotřebitele, kde je hlavní důraz kladen na bezpečnost výrobků.¹

Hodnocení vlivu nátěrových hmot na životní prostředí bylo založeno na systému známém jako technika životního cyklu, která bere v úvahu celkový ekologický dopad produktu. Posuzování životních cyklů různých typů dekorativních barev, určených jak pro běžného spotřebitele, tak pro průmysl, bylo popsáno v mnoha odborných článcích.² Tlak na výrobce nátěrových hmot má za následek vývoj řady nových, vodou ředitelných výrobků dostupných na trhu. Většina těchto přípravků je založena na vodou ředitelných akrylátových barvách. Zároveň se zmiňovanými akryláty byla také vyvinuta pojiva šetrná k životnímu prostředí na bázi alkydových emulzí a alkydů s vysokým obsahem sušiny. V dnešní době je tento typ výrobků snadno dostupný na trhu. Na základě analýz vlastností těchto produktů a porovnáním s vodou ředitelnými akrylovými barvami byla prokázána řada výhod ekologických alkydových barev.

Zasychání alkydových nátěrových hmot probíhá řadou reakcí souhrnně nazývanými autooxidace. Samovolná autooxidace je velmi pomalý proces, proto je nutné ji katalyzovat. Jako komerční katalyzátor se především používají karboxyláty kobaltu. Tyto sloučeniny jsou charakteristické výraznou účinností v daných systémech, ale vyznačují se též negativními vlastnostmi především toxicitou. Výrazná toxicita sloučenin kobaltu^{3, 4} vůči životnímu prostředí a vodním organismům je hlavním problémem, což lze pozorovat v úpravě legislativy oboru nátěrových hmot. Tento fakt vede k myšlence nahradit tento typ sloučenin za méně toxické alternativy s minimálně stejnou účinností.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie a začátek éry alkydů

První alkydová pryskyřice byla syntetizována Kienlem³ podle již známých technologií výroby polyesterové pryskyřice na bázi glycerolu a anhydridu kyseliny ftalové, tzv. glyptaly. Kienle také navrhl dodnes používané rozdělení alkydových pryskyřic na dlouhé, střední a krátké olejové pryskyřice. Kompletní komerční výroba alkydových pryskyřic začala v roce 1933 společností General Electric (GE). Řada společností ji ve výrobě následovala již po roce 1935, kdy Kienleův patent byl již neplatný.⁵ Krátce po komercializaci začaly alkydové pryskyřice ve velkém měřítku nahrazovat oleje jako pojiva. Hlavním důvodem náhrady byly nejen mnohem lepší vlastnosti vzniklých povlaků odvozených od alkydových pryskyřic, ale i jejich nižší cena.

Významným rysem alkydových pryskyřic je možnost použití stejné chemie pro vytvoření celé řady výrobků s velmi odlišnými vlastnostmi. Vlastnosti alkydových pryskyřic jsou závislé na olejové délce a typu oleje. Na základě těchto faktů bylo možné navrhnout takové alkydové pryskyřice, které by byly vhodné pro široký rozsah aplikací. Další důležitou vlastností alkydových pryskyřic je jejich kompatibilita s velkým množstvím různých polymerů, jako je nitrocelulóza, fenolové, epoxidové, aminové nebo silikonové pryskyřice, chlorovaný a cyklizovaný kaučuk nebo uhlovodíkové a akrylové pryskyřice. Lze vyrábět širokou škálu nátěrových materiálů, jako jsou barvy a laky pro domácnosti, transparentní a polotransparentní barvy, antikoroziční nátěrové hmoty, nitrocelulózkové laky a barvy, dvousložkové vytvrzovací povlaky na bázi isokyanátů, kyselé vytvrzovací nátěry a vypalovací smalty pro všeobecné použití. Neexistuje téměř žádná jiná skupina pojiv se srovnatelným rozsahem využití, jako mají alkydové pryskyřice. Obchodní úspěch alkydových pryskyřic byl také podpořen rozsáhlou teoretickou prací na téma nelineární polymerace⁶⁻⁹ následované řadou výpočetních metod formulací alkydových pryskyřic.¹⁰⁻¹⁷

Dalo by se říci, že po druhé světové válce výzkum rozpouštědlových alkydových pryskyřic dostal kvalitu těchto pojiv na maximální úroveň, které může být z technického hlediska dosaženo. Na druhou stranu vývoj nových polymerů a pryskyřic v průmyslu nátěrových hmot vedl k zavedení nových pojiv, které značně poškodily pozici alkydových pryskyřic na trhu. Tradiční termoplastické latexy

obsadily značnou část trhu s dekorativními barvami, přičemž v současné době všeobecně dominují průmyslovému trhu polyesterové pryskyřice pro kapalné a práškové povlaky. Mnoho typů nových nátěrů, jako jsou dvousložkové akrylové nebo polyesterové isokyanátové nátěry, disperzní polymery a povlaky vznikající radiačním vytvrzováním mohou do značné míry vytlačit alkydové pryskyřice používané pro nátěry dřeva.

Vzhledem k legislativnímu tlaku na ochranu životního prostředí a konkurenci ze strany tradičních termoplastů, které se objevily na trhu v roce 1950, se producenti alkydových pryskyřic zaměřili na vývoj ekologicky vhodnějších verzí svých výrobků. První koncepce byla založena na syntéze alkydových pryskyřic s vysokým obsahem kyselých skupin, které, po následné neutralizaci aminy, mohou být převedeny na koloidní roztoky ve směsi vody a s vodou mísitelných rozpouštědel (např. glykolether). V roce 1970 v laboratořích Amoco Chemicals Company byla vyvinuta řada ve vodě rozpustných alkydových pryskyřic s poměrně širokým spektrem aplikací.¹⁸ Ačkoliv pryskyřice vyrobené podle tohoto principu byly lepší alternativy vzhledem k životnímu prostředí než běžné alkydové barvy, celková ekologická zátěž však nebyla výrazně nižší. Obsah rozpouštědel 20-30 % spolu s přítomností aminu výrazně nepřispívala k obrazu odpovídajícímu ekologickému nátěru. Navíc takto připravené alkydové nátěrové hmoty měly řadu nevýhod. Aminové skupiny způsobují například pomalé zasychání, zákal v povlaku a špatnou odolnost nátěru proti žloutnutí. Koloidní povaha systému voda-alkydová nátěrová hmota také způsobovala viskozitní anomálie, a tím i problémy během aplikace nátěru. Vysoké pH systému (obvykle $\text{pH} > 8$) navíc způsobuje pomalou hydrolýzu esterových vazeb, což má nepříznivý vliv na stabilitu nátěrové hmoty při skladování. Všechny tyto faktory byly velkými překážkami úspěšného zavedení na trh především v oblasti zaměřené pro domácnosti. I přes značný neúspěch jsou tato pojiva stále používána k výrobě vodou ředitelných nátěrových hmot pro průmyslové nebo polo-průmyslové aplikace.

2.2 Vývoj alkydů šetrnějších nebo neškodných k životnímu prostředí v posledních desetiletích

2.2.1 Alkydové emulze

V 80. a 90. letech se objevily návrhy alkydových emulzí jako další verze alkydů šetrnějších k životnímu prostředí. Alkydové emulze by mohly být teoreticky

považovány za vhodné kandidáty k přípravě nátěrových hmot s nulovým množstvím VOC. V literatuře z konce 80. let byly nalezeny důkazy úspěšného vývoje alkydových emulzí, kde většina pramenů popisuje hlavně výsledky prací prováděných v laboratořích firmy DSM. Z výsledků uvedených v literatuře lze říci, že bezropouštědlové a bezaminové alkydové emulze mohou být vyrobeny z většiny alkydů za předpokladu, že viskozita pryskyřice není příliš vysoká a současně je dosaženo nízké velikosti částic, která zajišťuje stabilitu výrobku při skladování.^{19,20}

Řada publikací a patentů popisuje různé přístupy ke zlepšení vlastností alkydových disperzních barev s cílem vyrovnat se běžným alkydovým nátěrům. Holmberg v literatuře popisuje možnosti použití polymerizovatelných, povrchově aktivních látek při přípravě alkydových emulzí.^{21, 22} Uvádí, že vlastnosti vytvrzeného filmu byly významně zlepšeny snížením migrace povrchově aktivní látky z objemu k povrchu filmu. Emulze krátkých olejových alkydových pryskyřic v kombinaci s aminovými pryskyřicemi byla doporučena pro přípravu kyselých vytvrzovacích laků na dřeva.²³

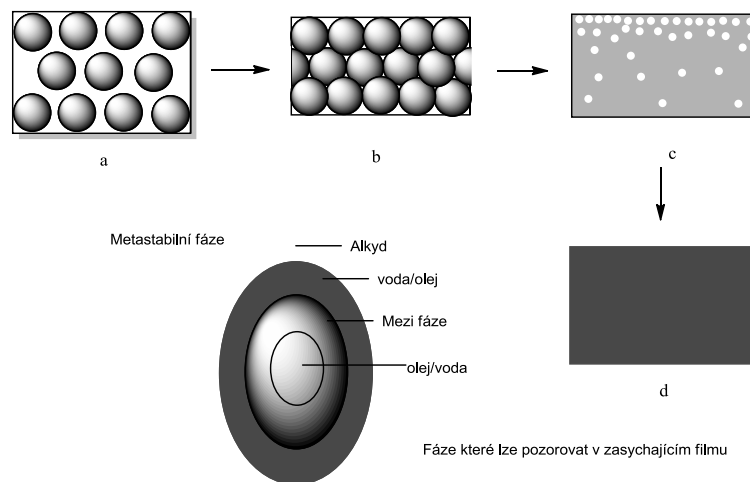
Alkydové emulze obsahující uretanové skupiny připravené reakcí alkydové pryskyřice o nízké molekulové hmotnosti s dimethylolpropionovou kyselinou (zdroj karboxylových skupin) a isoforondiisokyanátem, popsané v patentu společnosti Bayer, mají molekulovou hmotnost mezi 10 000 a 70 000.²⁴ Nátěry obsahující tato pojiva se vyznačují dobrou odolností vůči rozpouštědlům i vodě, vysokou tvrdostí, pružností a leskem. Firma BASF přišla se systémem, který se snaží vyřešit problém s mletím pigmentů při přípravě alkydové emulzní barvy. Ten se skládá z butylglykolového roztoku kyselého akrylového polymeru neutralizovaného organickou bází, která slouží jako mlecí médium a zároveň jako stabilizátor pro alkydové pryskyřice. Tato směs se poté emulguje intenzivním mícháním v již připravené pigmentové směsi.²⁵ Uvádí se, že tyto ochranné nátěry i bez přítomnosti hydrofilních přísad (emulgátory, ochranné koloidy, pigmentové smáčedla) mají dobrou odolnost proti vodě. Na evropském trhu se objevily v druhé polovině roku 1991 různé druhy alkydových emulzí jak aminových, tak i emulzí bez pomocných rozpouštědel.²⁶ V roce 1993 se začaly používat nové emulgační techniky, vyvinuté laboratořemi DMS, na emulgování pryskyřic vysoce viskózními alkydy. Tímto způsobem je možné vyrábět alkydové emulze krátkých olejů s vlastnostmi, které potenciálně mohou překonat konvenční alkydy.

Dlouhou dobu alkydové nátěry také dominovaly ve stavebnictví, až do objevení polymerní disperze a latexových nátěrových hmot. Především trh s nátěry pro vnitřní i venkovní použití byl ovládnut vodou ředitelnými barvami na bázi polyvinylacetátových polymerů, styrenových akrylátů a čistých akrylátových latexů, čímž téměř vytlačily alkydové pryskyřice. Nicméně, jako nátěry aplikované na dřevo a kov si alkydové barvy stále drží většinu podílu na trhu zejména díky celkově lepším vlastnostem výsledných nátěrů. Z ekologických důvodů se i v této oblasti hledají alternativy k běžným alkydovým barvám. Jako varianty splňující většinu požadavků typických pro toto odvětví se jeví tradiční termoplastické latexy s vysokosušinnými alkydy a alkydové emulze.

Zatímco v tradičních termoplastických latexových formulacích mají na tvorbu filmů zásadní vliv kapilární síly působící v disperzi, v případě alkydových emulzí je třeba brát v úvahu mnoho dalších aspektů. Několik Hoflandových publikací popisuje techniky přípravy alkydové emulze.²⁷⁻²⁹ Tyto publikace se zabývají především vlivem teploty, přidavkem kovových solí, brusných přísad, sikativ, reologických modifikátorů, volbou pigmentů, ale také stabilitou emulzí, isoelektrickým bodem pojiva apod. Během tohoto studia bylo zjištěno, že filmotvorné mechanismy alkydových disperzních barev se značně liší od akrylových latexů.

Počátek procesu tvorby filmu u alkydové emulzní barvy probíhá stejným způsobem jako u latexu (Obrázek 1). Díky nízké molekulové hmotnosti a nízké teplotě skelného přechodu je viskozita alkydových emulzí o několik řádů nižší než u akrylových latexových nátěrů. V tomto případě může z kinetických důvodů neomezeně probíhat inverze oleje do vodné emulze. V průběhu zasychání nejprve dochází k odpaření vody a v určitém okamžiku se začnou polymerní částice vzájemně dotýkat. Jakmile je dosaženo tzv. kritické meze částicové vzdálenosti, dochází k jejich shlukování. Dojde k propojování polymerních částic za vzniku organické vrstvy obsahující vodu uzavřenou v pórech mezi těmito částicemi. Přitom je voda transportována do vrchní části filmu v důsledku kapilárních efektů. Konečným výsledkem, po odpaření vody z povrchové vrstvy nátěru, je vymizení rozhraní mezi kapičkami pojiva a vytvoření kontinuálního alkydového filmu. Jinými slovy, nátěr získaný z alkydové disperze má stejnou strukturu jako nátěr konvenční

rozpouštědlovou alkydovou barvou. Hofland také popsal, že alkydové emulzní barvy nevykazují paměťové efekty.³⁰



Obrázek 1 Tvorba filmu alkydových pryskyřic a) odpařování rozpouštědla a přibližování polymerních částic, b) vzájemný dotyk částic c) nasátí rozpouštědla na povrch nátěru v důsledku kapilárního efektu d) výsledný film po odpaření rozpouštědla z povrchu.

V posledních letech probíhá intenzivní výzkum zaměřující se jak na syntézu, tak i na složení nátěrových hmot na bázi alkydových emulzí. Ve svých publikacích se Östberg zabývá distribucí sikativ mezi alkydovou a vodnou fází, což je úzce spjato i s vlastním zasycháním a s vlastnostmi vzniklého nátěru.³¹⁻³³

Srovnávací studie o penetraci a stárnutí alkydových emulzních nátěrů na dřevěných podkladech došly k závěru, že tyto emulze jsou vhodné i jako ochranné nátěry dřeva.^{34, 35} Již na počátku devadesátých let byly publikovány dva články zabývající se hodnocením životního cyklu alkydových emulzí v přírodě.^{36, 37} Zde byly vzaty v úvahu tyto prvky:

- použití neobnovitelných surovin,
- použití neobnovitelné energie,
- požadovaná kvalita ovzduší, tj. množství vzduchu v m³ potřebné ke zředění VOC pocházející z jednoho litru nátěrové hmoty těsně pod limitní hodnotou,
- emise do ovzduší s přihlédnutím k faktorům, jako jsou acidifikující sloučeniny, hnojiva, substance s potenciálem ke zvyšování globálního oteplování a látky s potenciálem poškozování ozonu,
- zdravotní rizika,
- pracovní prostředí,

- vznik odpadních produktů.

Závěrem obou analýz je, že alkydové emulze překonávají i moderní alkydy s vysokým obsahem sušiny a tradiční termoplastické latexy téměř ve všech environmentálních aspektech.

2.2.2 Alkydy s vysokým obsahem sušiny (high solids alkyd)

Reakcí na rostoucí zátěž životního prostředí byla syntéza a používání alkydů s vysokým obsahem sušiny a tím i snížení emisí VOC. Z praktického hlediska vysokosušinové nátěry mohou být snadno přijaty jak výrobci nátěrových hmot, tak i uživateli laků. Hlavní důvod této myšlenky je to, že se příliš neliší od konvenčních systémů, jak z hlediska vývojového, výrobního nebo aplikačního. Na základě těchto výsledků lze považovat vysokosušinové nátěrové hmoty jako vhodnou alternativu ke konvenčním nátěrům. Úsilí výrobců pryskyřic a barev vedlo k vývoji vysoko sušinových alkydových pryskyřic, které umožňují snížení hladiny VOC až na 160 - 200 g / l.²⁶

Již v polovině roku 1980 začal vývoj alkydů s nižším obsahem aromátů, než doposud běžné alkydy, které obsahovaly až 17% aromatických uhlovodíků. Snahou bylo postupně vyřadit rozpouštědla jako xyleny a ethylbenzen, kdy se touto myšlenkou začaly řídit například Skandinávie, Německo a v neposlední řadě i Francie. Již zmíněná tendence vývoje k zavedení alkydů s nízkým obsahem aromátů vede také k úplně bezzápchovým rozpouštědlům.

V současné době existuje velmi málo alkydů dodávaných s ekologicky přijatelnými nebo s Stoddard rozpouštědly (Stoddard rozpouštědla jsou rozpouštědla na bázi lakového benzínu), jak zní jejich oficiální označení. Speciálně pro alkydy s vysokým obsahem sušiny se zdají být tato rozpouštědla zastaralá. Existuje několik způsobů, jak zvýšit obsah pevných látek v alkydových nátěrových hmotách:

- snížení molekulové hmotnosti pryskyřice a tím snížení viskozity roztoku pryskyřice³⁸
- úzká distribuce molekulových hmotností umožňuje se vyhnout jak vysokomolekulární frakci, která je hlavně zodpovědná za vysokou viskozitu roztoku pryskyřice tak i nízkomolekulární frakci nepříznivě ovlivňující vlastnosti zasychání³⁹

- snížení teploty skelného přechodu T_g pryskyřice vede ke snížení viskozity⁴⁰
- snížení počtu funkčních skupin, které vytvářejí silné interakce, vedoucí k zvýšení viskozity⁴¹
- zavedení suroviny s objemnými alkylovými skupinami do alkydové pryskyřice vede ke snížení viskozity při stejném obsahu pevných látek⁴²
- použití reaktivních ředidel, která se účastní oxidačního zasychání. Reaktivní ředidla popsaná v literatuře obsahují allylové sloučeniny²⁶
- použití pryskyřice se zvláštní molekulární geometrií, vysoce rozvětvené nebo dendritické molekuly, o kterých je známo, že mají nižší viskozitu ve srovnání s jejich lineárními protějšky.⁴³

Mnohé z výše uvedených přístupů, se používají v praxi pro výrobu alkydových pryskyřic vhodných pro formulaci nátěrových hmot. Řada společností již nabízí na trhu alkydové pryskyřice a laky s vysokým obsahem sušiny pro různé aplikace. Tyto nátěrové hmoty mají ještě několik nevýhod. Jedná se obvykle o problémy spojené s dlouhou lepivostí filmu po natření, špatným zasycháním v celém objemu filmu, tendencí k tvoření vrásek, nízké tvrdosti filmu a stékání ze svislých ploch.

Existují různé publikace, které se zabývají pokusy překonat výše uvedené problémy. Špatné prosychání filmu u olejem dispergovaného latexu se snažil řešit Wood přidávkem pevných částic do směsi.⁴⁴ Současně Travers⁴⁵ objevil výhodu acetylacetonátů oxohlinitých, které zlepšují prosychání silných vrstev, zvyšují tvrdost filmu, odolnost proti vodě a organickým rozpouštědlům. Řešení problému špatného zakrytí ostrých hran bylo navrženo Linerem a Chasmanem pomocí povrchově aktivních látek, které snižují povrchové napětí nátěrové hmoty.⁴⁶

2.2.3 Hybridy, nejmodernější typ pryskyřic

První připravené hybridní nátěrové hmoty byly směsí alkydových a akrylových nebo uretanových pryskyřic, kde docházelo ke vzniku chemických vazeb mezi jednotlivými komponenty během procesu zasychání. Vzhledem k tomu, že tyto typy pryskyřic nejsou vždy kompatibilní, vzniklé nátěry nedosahovaly požadované kvality. Moderní hybridní pryskyřice již ve své struktuře obsahují

jednotlivé složky chemicky vázané. Řešení fyzikálně-chemických aspektů neslučitelnosti hybridů je poměrně obtížné.

2.2.3.1 Polyuretanové disperze modifikované mastnými kyselinami (FAPUD)

Metoda pro přípravu skutečných chemických hybridů byla vyvinuta již v devadesátých letech minulého století a je stále předmětem mnoha publikací.^{47, 48} V tomto procesu se nejprve připraví alkydový prekurzor o střední molekulové hmotnosti, ale s vysokým počtem hydroxylových skupin, které jsou schopny reakcí s isokyanáty. Tento prekurzor, který může být považován za semi nebo polo-alkyd, se rozpustí v rozpouštědle s nízkým bodem varu, aby bylo umožněno prodloužení jeho řetězce přidávkem monomerů s hydroxylovými a karboxylovými skupinami. Vzniká rostoucí alkydový řetězec s náhodně navázanými hydroxylovými a karboxylovými skupinami. Výsledkem je roztok hydrofilního alkydu o vysoké molekulové hmotnosti, který má stejné nebo lepší vlastnosti než tradiční alkydy krátké olejové délky, viz. Schéma 1.

Jednou z nevýhod tohoto procesu je nízkovroucí rozpouštědlo, obvykle keton s nízkým bodem vzplanutí, který musí být během syntézy oddestilován. Je tedy nutné přijmout zvláštní opatření s doprovodnými náklady týkající se rizika z toho plynoucího. Nevýhodou této formulace je výhradně aniontová stabilizace, která bude mít za následek nedostatečnou snášenlivost vůči sikativům, jako je kobalt. Na druhou stranu molekulová hmotnost je často tak velká, že není zapotřebí žádných sikativ.

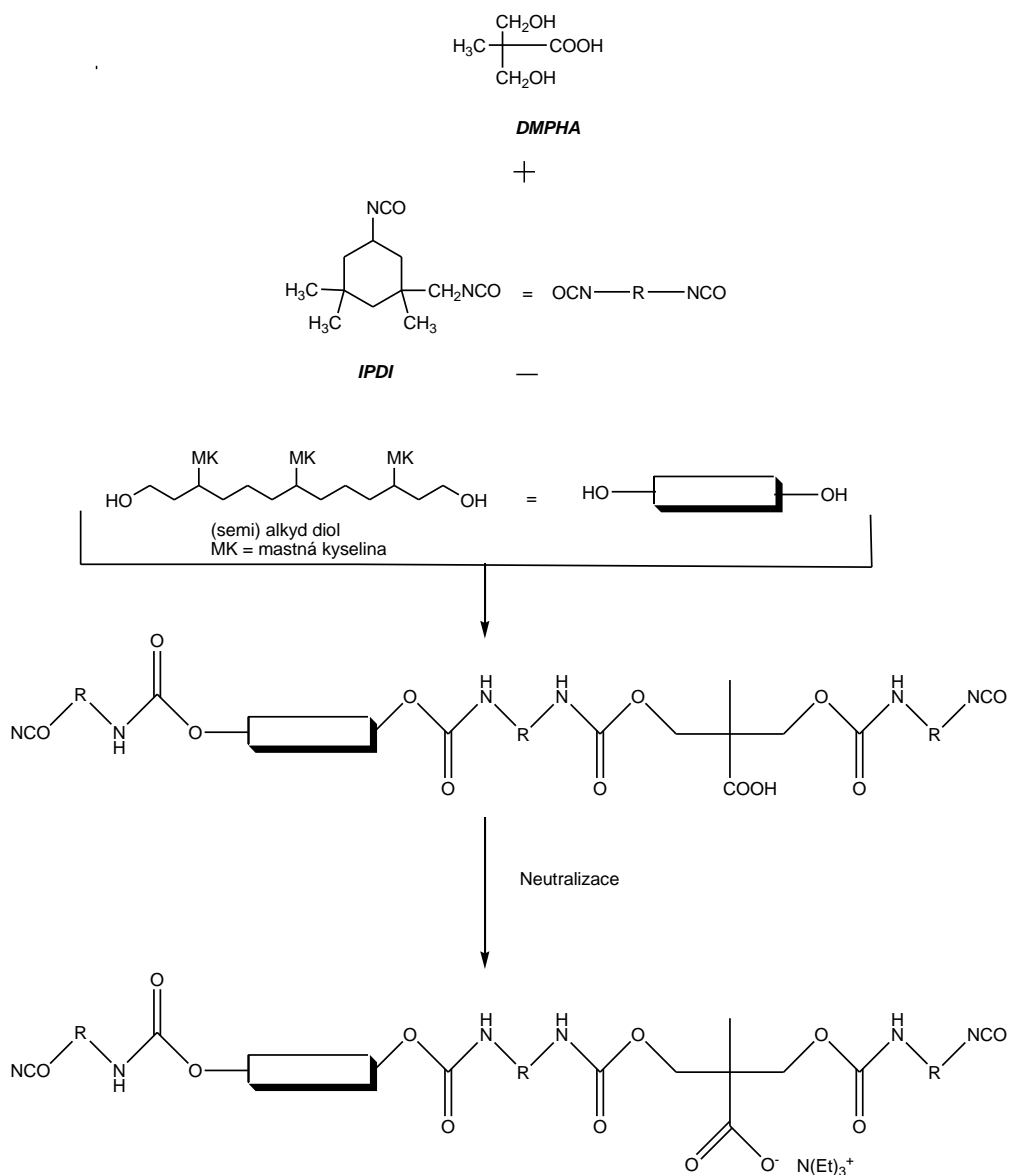


Schéma 1 Příprava FAPUD.

2.2.3.2 Alkydo-akrylátové hybridy

Aby byla zajištěna kompatibilita mezi alkydem a akrylátem, je nezbytné jejich vzájemné chemické provázání. Toho lze dosáhnout^{49, 50} využitím makromonomeru nenasycené mastné kyseliny, na jejíž dvojně vazby se navážou akrylické a/nebo styrenové monomery. To ovšem vede ke snížení nenasycenosti mastné kyseliny a tím i ke snížení efektivity autooxidačního zasychání. Proto se v těchto případech používá dehydratovaný ricinový olej, který je vysoce nenasycený. V dalším stupni reaguje tento meziprodukt s alkydovým prekurzorem obsahujícím velké množství OH skupin. Proces musí být proveden tak, aby reakcí terciárních karboxylových skupin v akrylovém postranním řetězci s "alkydovým prekurzorem"

nedošlo ke zgelovatění produktu. Kromě toho, je-li tento proces řádně proveden s příslušnými monomery, částice mohou být vytvořeny s gradientem nebo dokonce s core/shell strukturou (hydrofilní akrylové části budou v oblasti pláště, zatímco jádro bude hydrofobní). Existují i další způsoby, jak chemicky připojit akrylové skupiny do alkydu, které popisuje Schork, Tsavalas a Landfester.⁵¹⁻⁵⁶

2.2.3.3 Tribridy

Nejnovější typ hybridních pryskyřic jsou takzvané tribridy, které spojují dohromady uretanovou, alkydovou a akrylátovou technologii. Alkydo-akrylátový hybrid se spojuje s alkydo-uretanem pomocí autooxidačního zasychání alkydové složky. Výsledné pojivo je jedna chemická entita s více či méně rovnoměrně rozdělenými segmenty, která poskytuje čirý a lesklý film s vynikajícími vlastnostmi. Stručný přehled pojiv s vícenásobnými částicemi byl nedávno publikován Overbeekem.⁵⁷

2.3 Zasychání alkydových pryskyřic

Zasychání a vytvrzování oxidačních alkydů se označuje jako autooxidace, což je, bez přítomnosti katalyzátoru, poměrně pomalý proces. S malým přídavkem sloučenin přechodných kovů, tzv. sikativ, může být výrazně zkrácena doba zasychání.

Příspěvky, jako jsou sikativy, antioxidanty, zahušťovadla, fungicidy, emulgační činidla, UV-absorbéry, matovací činidla a další se přidávají obvykle v malém množství do nátěrových hmot pro zlepšení jejich užitných vlastností.^{58, 59} I když se používají v malých množstvích, mají aditiva značný vliv na konečné vlastnosti nátěru. Vodou ředitelné nátěrové hmoty a zejména latexy používají celou řadu dalších přísad, jako jsou smáčedla, dispergační činidla, stabilizátory a antimikrobiální činidla.⁵⁹⁻⁶²

2.3.1 Autooxidační zasychání

Proces zasychání olejů je možné rozdělit do čtyř kroků: indukční fáze, absorpce kyslíku, vznik peroxidů a rozklad peroxidů. Během indukční fáze nastává odpaření rozpouštědla z nátěru a autooxidace v této době téměř neprobíhá. Indukční perioda je obvykle způsobena přítomností antioxidantů a nedostatečnou koncentrací kyslíku v nátěru. Následující dva kroky jsou součástí propagace, zatímco čtvrtý krok v konečném důsledku vede k ukončení procesu a zesíťování. V třetím kroku vzniká

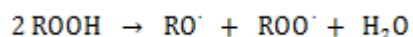
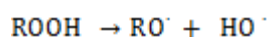
peroxidická vazba, která je zdrojem dalších radikálů vyskytujících se během propagace. Jednotlivé fáze mechanismu autooxidace se mohou lišit v závislosti, zda jsou v substrátu přítomny izolované nebo konjugované dvojně vazby. Autooxidace je tedy proces, ve kterém se atmosférický kyslík zavádí do C-H vazby nenasyčeného uhlovodíkového řetězce mastné kyseliny v oleji nebo alkydové pryskyřici za vzniku hydroperoxidu.^{41, 63-69} Následnou sekvencí radikálových reakcí je pak produkován zesíťovaný polymer, který nejprve zvyšuje svoji viskozitu a nakonec vede k vytvoření pevného polymerního filmu.⁷⁰ Za terminaci mohou být považovány kombinační reakce přítomných radikálů. Zde se tvoří etherové, peroxidické a v některých případech i vazby uhlík-uhlík.^{71, 72} Produkty terminačních reakcí uhlíkových radikálů byly pozorovány pouze za zvýšených teplot. Zesíťené struktury mohou tedy vznikat bimolekulární kombinací jakýchkoliv radikálů přítomných v daném systému. Radikály přítomné při autooxidaci a jejich vzájemné reakce jsou znázorněny níže:

Autooxidační procesy:

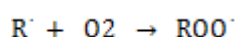
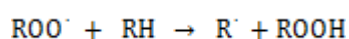
Absorpce kyslíku za vzniku hydroperoxidu:



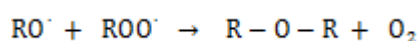
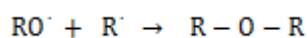
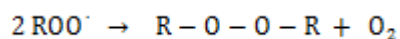
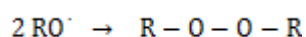
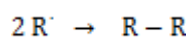
Rozklad hydroperoxidu za vzniku radikálů:



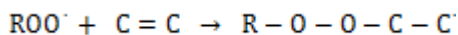
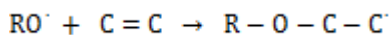
Propagace:



Terminace, sesíťování:



Adice radikálů na dvojně vazby



Proces autooxidace se týká nejen povlaků a nátěrových hmot, ale také ostatních oborů jako je biologie, farmacie, kosmetika a potravinářství. Autooxidace je vnímána v potravinářském průmyslu jako degradační proces. V důsledku toho jsou obvykle používány antioxidanty pro zpomalení procesu oxidace nebo jsou potraviny skladovány za nepřístupu kyslíku.^{71, 73-76} V případě rostlin obsahujících antioxidanty dochází k bránění fáze iniciace oxidace, což zpomaluje degradaci přítomných lipidů, například v jejich semenech.

Během autooxidace nenasycených mastných kyselin vznikají také těžké i netěžké sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností, jako jsou aldehydy, kyseliny a alkany.⁷⁷⁻⁸² Aldehydové vedlejší produkty jako je například propanal, pentanal, hexanal, ostře a charakteristicky zapáchají v průběhu sušení rozpouštědlových i vodou ředitelných alkydových nátěrových hmot. β -štěpení může nastat, když je oxidický radikál umístěn v α poloze vůči konjugované dvojně vazbě (Schéma 2). Vzniklý aldehyd může dále podléhat oxidaci vzdušným kyslíkem za vzniku karboxylové kyseliny. Struktura produktů β -štěpení je závislá na teplotě i na povaze nenasyceného substrátu.⁸²

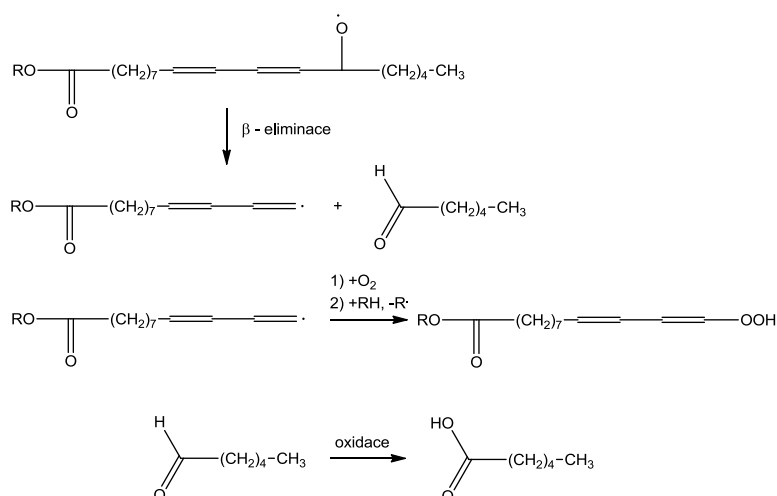


Schéma 2 Vznik vedlejších produktů β -štěpením.

Často nastávají i neobvyklé rekombinace, během kterých autooxidační reakce pokračuje a tvoří se vysoce zesíťovaný systém. Mohou se také vyskytovat další sekundární reakce (Schéma 3), během kterých radikály reagují s kyslíkem za vzniku aldehydu, který se dále oxiduje na karboxylovou kyselinu. Dojde-li však k štěpení konce uhlovodíkového řetězce, vznikají pak fragmenty s nízkou molekulovou hmotností, které zůstávají kapalné uvnitř zesíťovaného polymeru, nebo dokonce těkají ven.^{61, 83} Výsledkem je pak křehnutí a žloutnutí filmu.⁸² Ke vzniku nízkomolekulárních látek dochází také ve vytvrzeném polymeru, protože peroxidy a peroxidové můstky podléhají rozkladu i v pozdějších fázích zasychání.

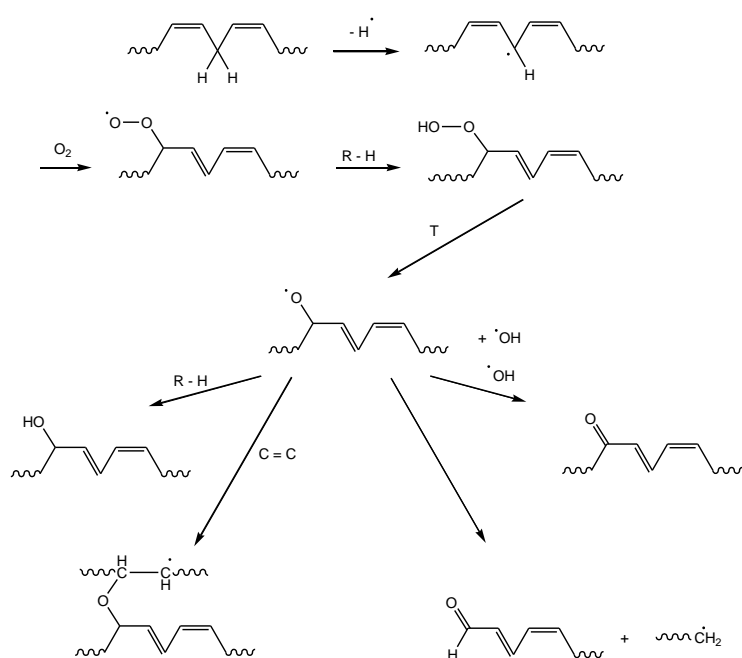


Schéma 3 Možné sekundární oxidační reakce.

Další radikálové reakce, které mohou být pozorovány při autooxidačním procesu popsal Russel a Muizebelt. V případě Russellovy terminace vznikají alkoholy a rozmanité karbonylové sloučeniny reakcí dvou peroxidových radikálů (Schéma 4).⁸⁴⁻⁸⁶ Skupina Muizebelta popsala propagaci těchto radikálů, která může být následně ukončena disproportionací (Schéma 5).⁸⁷ Na tuto disproportionaci lze také pohlížet jako na přenos radikálu H^\bullet . Disproportionační reakce byla pozorována při oxidaci lněného oleje za vysoké teploty.^{61, 88} Proces zasychání olejů může být naopak inhibován znečištěním SO_2 , kdy molekula SO_2 reaguje se dvěma allylovými methylenovými skupinami za vzniku esterů a sulfátů.^{66, 86}

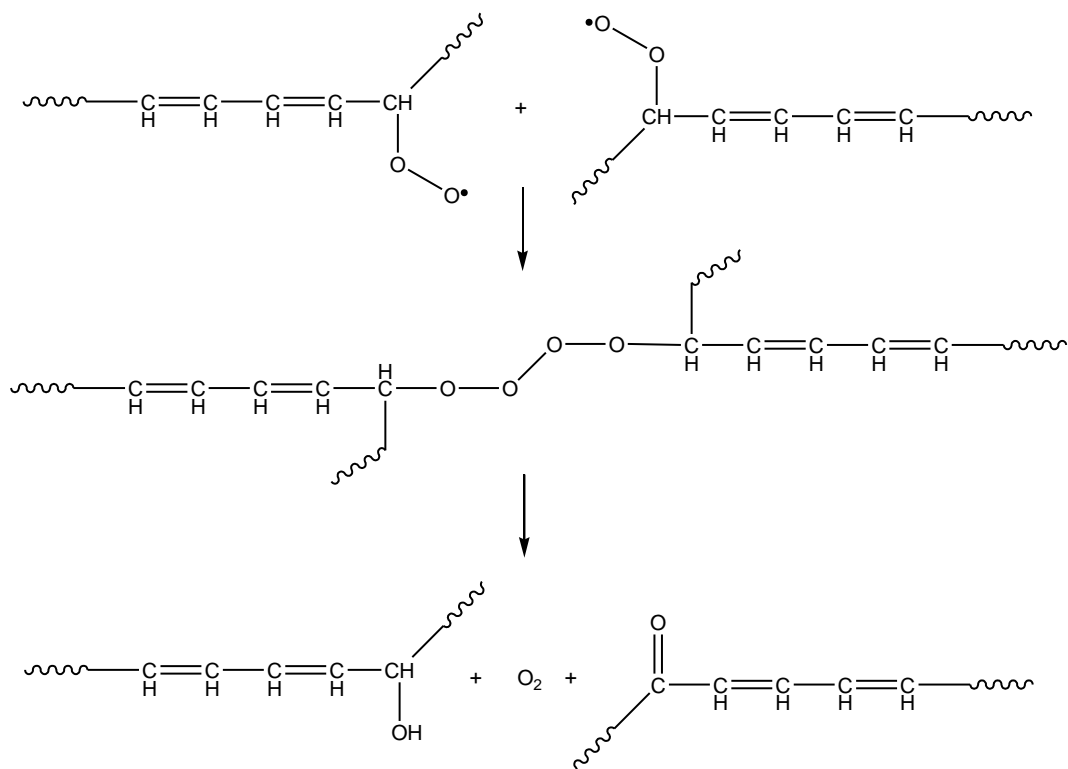


Schéma 4 Mechanismus oxidace nenasyčené mastné kyseliny navržený Russellem.

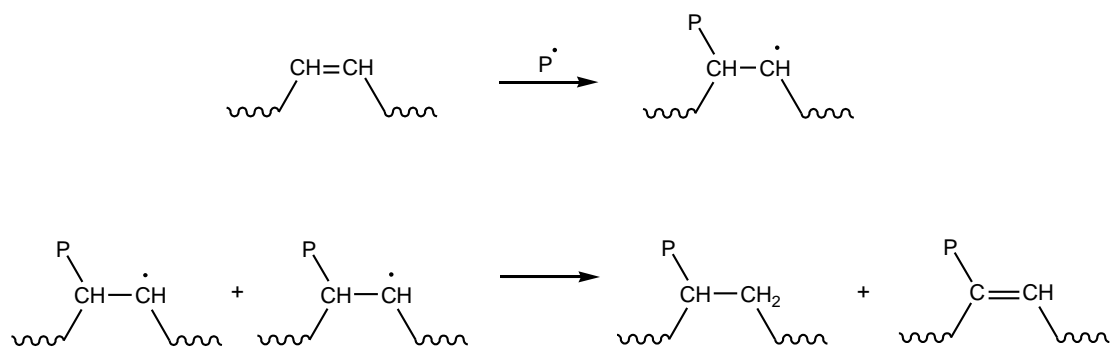


Schéma 5 Ukončení radikálových propagací pomocí disproportionace (kde P = R, RO, ROO).

V literatuře se poprvé objevují studie oxidačních reakcí kyseliny olejové či jejích esterů již z roku 1943. Oxidace oleátů je iniciována odštěpením vodíku z mono-allylové skupiny za vzniku relativně stabilní delokalizované struktury. Dvojně vazby v alkylovém řetězci se uspořádají tak, že následně může vznikat šest rozdílných hydroperoxidových isomerů. Porter navrhl oxidační mechanismus na základě analýzy struktury vznikajících produktů (Schéma 6). Přesmyk peroxy radikálu na uhlících C9-*trans* a C10-*trans* produkuje hydroperoxidové izomery na uhlících C11-*trans* a C8-*trans*. Tímto přesmykem je generováno šest různých

hydroperoxidových izomerů, které byly kvantitativně stanoveny při oxidaci oleátů.⁷⁷⁻⁷⁹ Radikál 1 dává 11-*cis*, 11-*trans* a 9-*trans*; radikál 2 poskytuje 8-*cis*, 8-*trans* a 10-*trans* izomer.

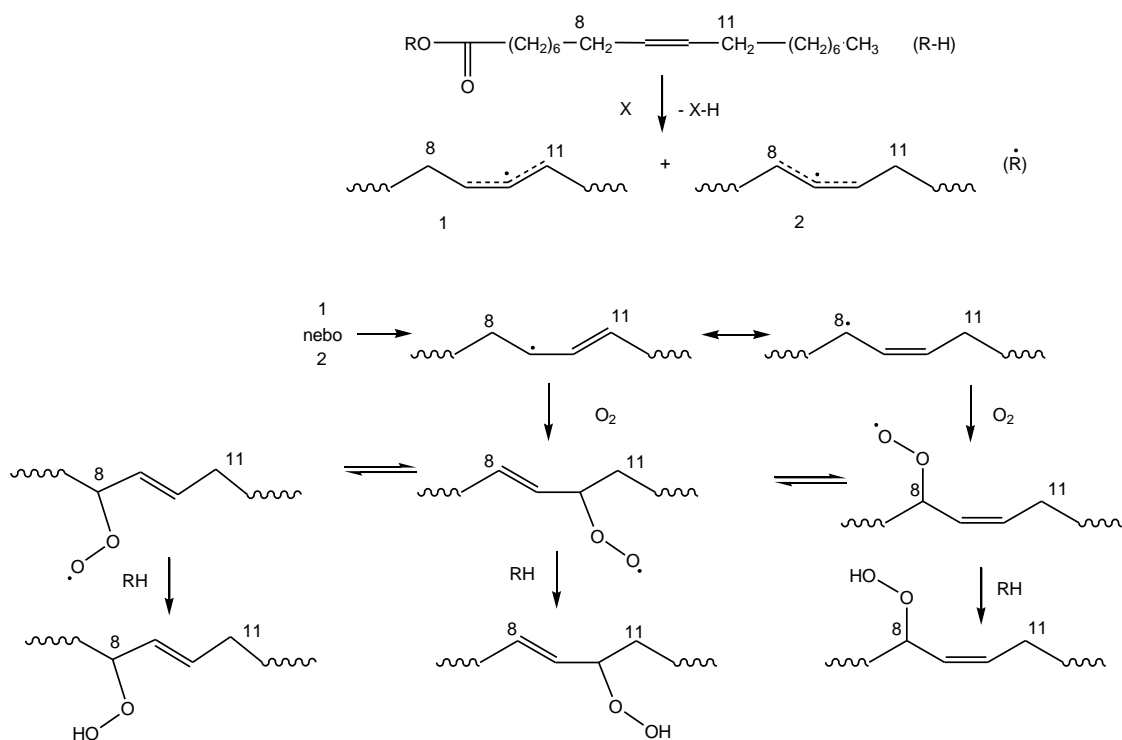


Schéma 6 Navržený mechanismus iniciace a formace hydroperoxidů pro oleáty.

V případě oxidace linoleátů mohou také vznikat čtyři hydroperoxidové isomery, jak je ukázáno ve schématu 7. Odštěpení allylického vodíku mezi dvěma dvojnými vazbami na atomu uhlíku C11 tvoří volné radikály, které mohou rovněž vznikat prostřednictvím odštěpení allylického vodíku na uhlících C8-H a C14-H.⁶¹ Volný radikál vzniklý v pozici C11 delokalizuje celou strukturu, na kterou se následně váže kyslík, což vede k tvorbě konjugovaných dvojných vazeb. Tyto procesy vedou k produktům, které obsahují různý poměr hydroperoxidických částic v rozmezí 1 až 42 %. Obsah jednotlivých složek je ovlivněn teplotou a koncentrací linoleátu.⁸⁹

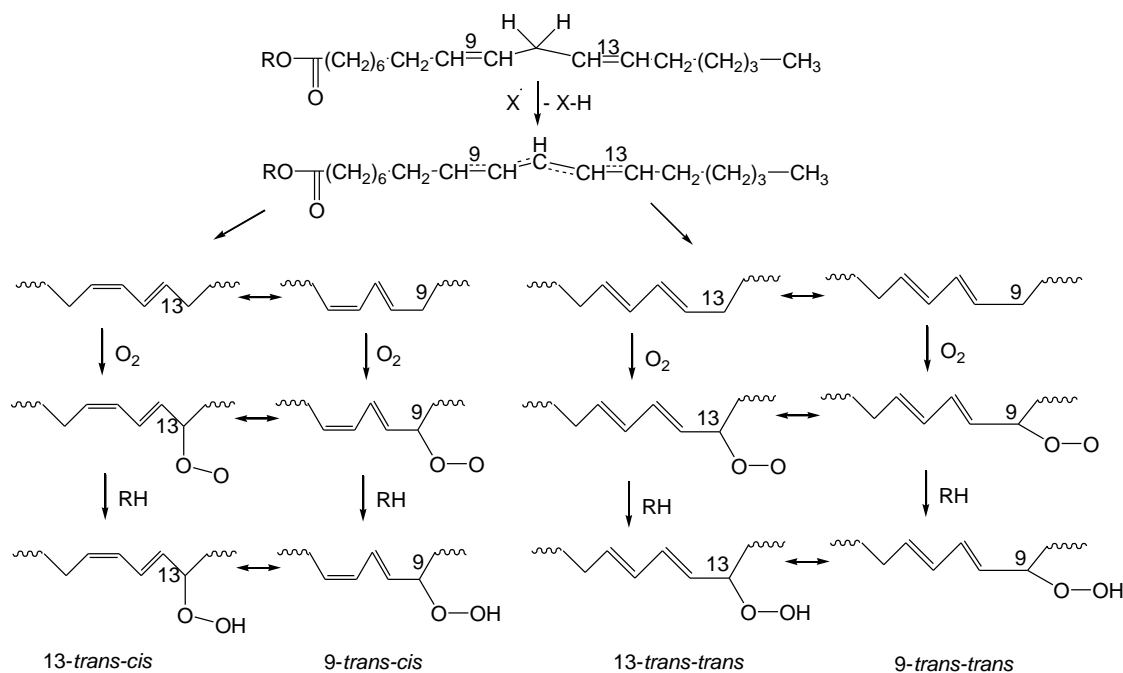


Schéma 7 Navržený mechanismus iniciace a formace hydroperoxidů pro linoleáty.

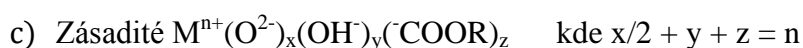
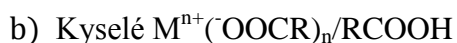
2.4 Sikativa a autooxidace katalyzovaná sikativy

2.4.1 Sikativa

První písemné záznamy odkazující na použití kovových oxidů za účelem urychlení zasychání laků byly popsány již v roce 1440.⁹⁰ Sikativy mají velký význam pro alkydy a další oxidačně vytvrzovací systémy.⁹¹⁻⁹³ Jsou to obvykle karboxyláty přechodných či nepřechodných kovů a pro zachování homogenity a rovnoměrného rozložení v nátěrové hmotě je jeho složení zvoleno tak, aby bylo dobře mísitelné s pojivem i s použitým rozpouštědlem. Protože sikativy fungují jako homogenní katalyzátory, je fázové separace nátěrové hmoty nežádoucí, neboť dojde k inhibici procesu zasychání. Sikativy jsou typicky klasifikována podle funkce: a) povrchové sikativy, b) sikativy urychlující zasychání v celém objemu (sekundární) a c) sikativy pomocné. Povrchové sikativy obsahují multivalentní kovy, které mohou reverzibilně měnit oxidační stavy, a tím podporují autooxidační vytvrzovací proces.⁹⁴ Sekundární sikativy podporují vytvrzování pod povrchem nátěru a pomocné sikativy napomáhají rovnoměrnému zesíťování nátěru v celém objemu. Na rozdíl od většiny katalyzátorů, může sikativ katalyzovat i více než jednu chemickou reakci v autooxidačním procesu.^{95, 96}

Jako sikativy se obvykle používají kovové soli karboxylových kyselin. Kovy, které mohou být použity, jsou především kobalt, mangan, olovo, vápník, cer a zirkonium. Podle složení lze rozlišit karboxyláty neutrální, kyselé či zásadité.

Katalyzátory na bázi karboxylátů



R = lineární, rozvětvený nebo cyklický uhlovodík

M = kov v oxidačním stavu n

Mezi běžně používané karboxyláty patří linoleáty, taláty, naftenáty a oktoáty. Sikativy se vyrábí z oxidů kovů, anorganických solí nebo rozpouštěním kovu v kyselinách. Oxidy nebo hydroxidy kovů obvykle reagují se slabou karboxylovou kyselinou až při vyšších teplotách v uhlovdíkovém rozpouštědle. Při konverzi anorganické kovové soli jako je například síran nebo dusičnan, reaguje se sodnou solí karboxylové kyseliny. Tato reakce probíhá rychleji a při nižší teplotě než při fúzi. Třetím procesem je přímá reakce kovu s příslušnou kyselinou.⁹⁷ Příklady všech tří metod příprav sikativ jsou uvedeny ve Schématu 8.

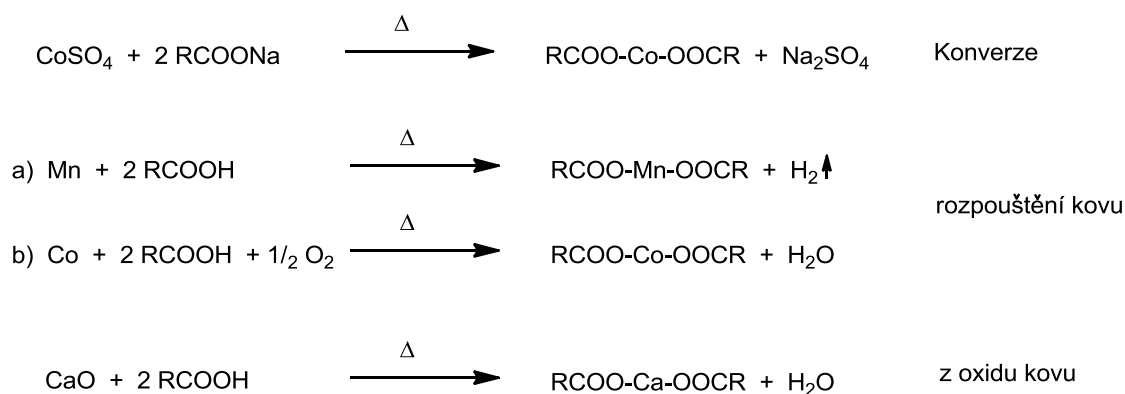


Schéma 8 Přípravy sikativ.

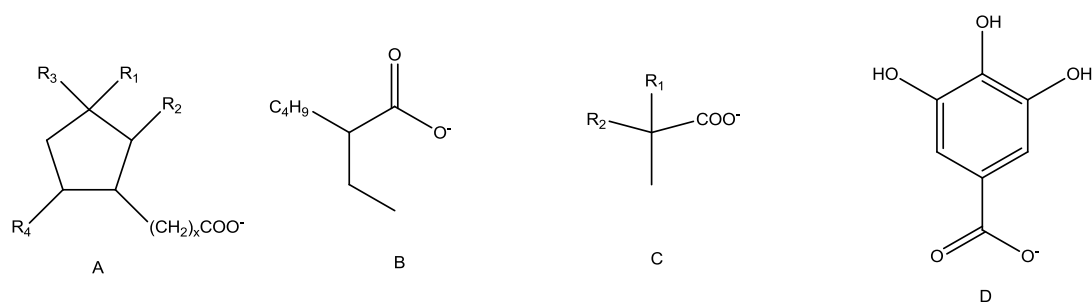
Přítomnost organického ligandu podporuje rozpustnost sikativ v organických rozpouštědlech a polymerních pojivech. Každý kov má různý vliv na proces zasychání, přičemž některé mají větší katalytickou aktivitu než ostatní. Pro studium sikativ bylo testováno až čtyřicet různých kovů. Výsledky ukázaly, že méně než

dvacet z nich vykazuje katalytickou aktivitu dostatečnou pro praktické použití, Tabulka 1.

Tabulka 1 Přehled běžných typů sikativ.

Povrchové sikativy	Sekundární sikativy	Pomocné sikativy
Co ²⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺
Mn ²⁺	Zr ⁴⁺	K ⁺
Ce ³⁺	Al ³⁺	Li ⁺
V ⁴⁺	Bi ³⁺	Zn ²⁺
Fe ²⁺		

Jako rozpouštědla sikativ mohou být použity i estery mastných kyselin, které se samy účastní procesu zesítnění a jsou posléze zabudovány do výsledného filmu.⁹⁸ I když komerčně dostupné sikativy jsou znázorňovány jako poměrně jednoduché struktury, jsou to obvykle polynukleární částice.^{69, 98} Naftenáty mají dobrou stabilitu, vhodnou viskozitu, vysokou odolnost proti oxidaci, dobrou mísitelnost s organickou fází (pryskyřice, oleje nebo rozpouštědla) a v důsledku toho jsou široce užívány. Oktoátové sikativy jsou netěkavé, a proto téměř nezapáchají. Nicméně oktoáty jsou obvykle méně účinné než naftenáty kromě případů použití nátěrů v podmínkách s vysokou vlhkostí. V některých případech se používají taláty na místo naftenátů ačkoliv vykazují nižší katalytickou aktivitu.^{99, 100} Vzhledem k tomu že není žádoucí, aby sikativ měnil aciditu nátěru, jsou upřednostňovány karboxyláty odvozené od monokarboxylových kyselin (Obrázek 2).¹⁰¹



Obrázek 2 Karboxyláty aniontů použitých v sikativech (kovová mýdla): (a) naftenátový derivát (R1, R2, R3 a R4 jsou krátké alkylové skupiny nebo atomy vodíku); (B) 2-ethylhexanoát, neboli oktoát; (C) versetát neboli neodekanoát (R1 a R2 jsou alkylové skupiny a celkový počet atomů uhlíku je roven deseti); (D) galát.

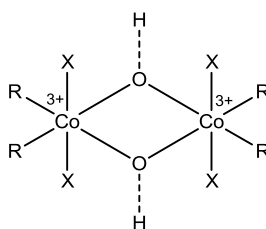
2.4.1.1 Povrchová sikativa

Povrchové sikativy jsou také známá jako primární nebo oxidační sikativy. Jak název napovídá, povrchové sikativy iniciují zasychání nátěrů od povrchu směrem

dovnitř nátěru. Koncentrace sikařiv v nátěrových hmotách se pohybuje od 0,005 do 0,2% hmotnostních procent, v závislosti na obsahu pevného pojiva nebo oleje. Karboxyláty kobaltu, manganu, ceru, a železa jsou základní komerčně používané primární sikařiv, z nichž nejrozšířenější jsou sloučeniny kobaltu a manganu. Přechodný kov musí být schopen podstoupit oxidační změny z nižšího stavu do vyššího a naopak v jednotlivých redoxních reakcích spojených s rozkladem peroxidu v mastné kyselině.^{102, 103} Je důležité poznamenat, že povrchové sikařiv se mohou účastnit i dalších reakcí v autooxidačním procesu. Tyto látky katalyzují tvorbu i rozklad peroxidů, mohou atakovat substrát i molekuly kyslíku a celkově zvyšují koncentraci radikálů.

2.4.1.1.1 Sikařiv na bázi kobaltu

Kobaltnaté sikařiv jsou nejrozšířenější povrchové sikařiv s nejvyšší aktivitou v rozpouštědlových i vodou ředitelných nátěrových systémech zasychajících na vzduchu.¹⁰⁴ Jsou-li kobaltnaté sikařiv použity samostatně, dojde nejprve k vytvoření filmu na povrchu, což zpomaluje difuzi kyslíku do filmu.¹⁰⁴ Pokud se povrch povlaku příliš rychle vytvrdí, vede to k takzvanému zvrásnění povrchu filmu. Deformace povrchové vrstvy je důsledkem objemové kontrakce při přeměně kapalného nátěru na pevnou látku. Tento problém je obvykle vyřešen kombinací sikařiv.¹⁰⁵ Struktura částice sikařiv na bázi kobaltu není přesně známa,⁹⁴ avšak některé studie naznačují, že se jedná o koordinační vícejaderné komplexy (Obrázek 3).⁹⁵

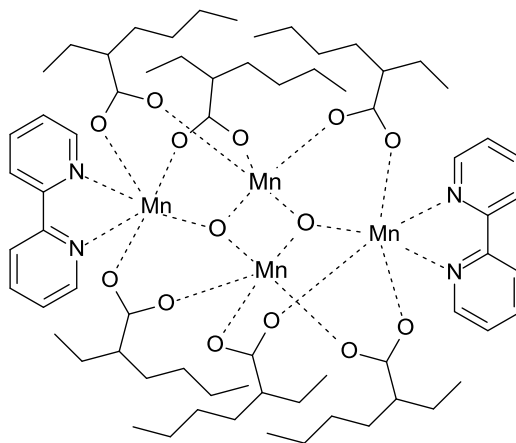


Obrázek 3 Dimerní komplex kobaltu (R je stearářivý anion, X je voda nebo alkohol).

2.4.1.1.2 Sikařiv na bázi manganu

Tyto sikařiv jsou druhé nejpoužívanější; $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ je typickým zástupcem sikařiv na bázi manganu. Při samostatném použití vytváří tvrdé a křehké filmy, což je způsobeno jeho nižší sikařivační aktivitou v porovnání s kobaltnatými sloučeninami.^{96, 106} Manganaté sikařiv jsou spíše vhodné pro tmavší pigmentované povlaky, protože mají tendenci výrazně zbarvovat nátěr. Katalytický účinek může

být zvýšen přidavkem dusíkatých ligandů, jako je například 2,2'-bipyridin. Dusíkatý ligand také zvyšuje odolnost manganatého sikativu vůči hydrolyze účinkem vlhkého vzduchu. Aktivní částicí v těchto systémech je zřejmě vícejaderný komplex s atomy manganu v různých oxidačních stavech, viz. Obrázek 4.



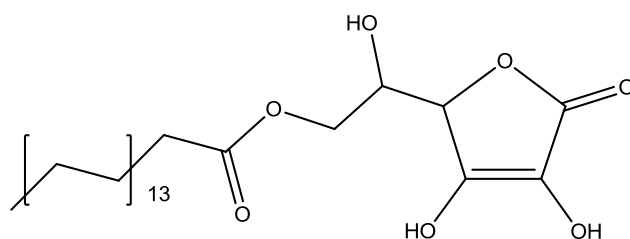
Obrázek 4 Komplex manganu $[\text{Mn}_4\text{O}_2(2\text{-ethylhexanolát})_6(\text{bpy})_2]$.⁸⁷

Nová generace sikativ na bázi manganu, srovnatelná se sikativy na bázi kobaltu, je již komerčně dostupná. Komplex manganičitý obsahující polydentátní dusíkový ligand 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan, je schopen oxidovat ethyllinoleátovou emulzi ve vodě a jedná se o potencionální ekologicky šetrnou alternativu ke kobaltnatým sikativům.^{100, 107} V některých případech může být manganatý sikativ použit v kombinaci s kobaltnatým pro lepší vytvrzení v celém objemu.¹⁰⁸

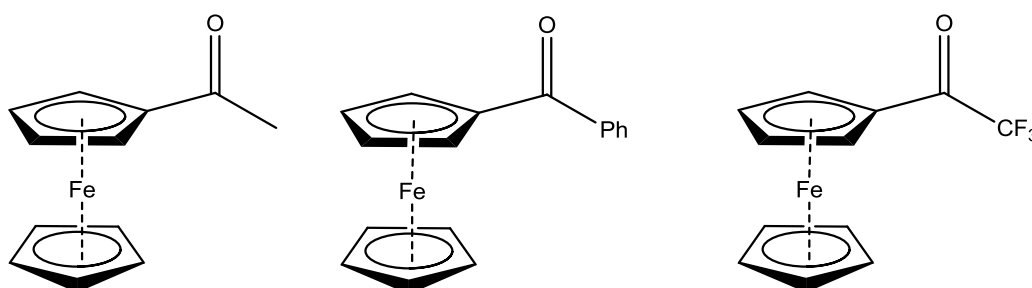
2.4.1.1.3 Sikativy na bázi železa

Sloučeniny železa jsou také schopny urychlovat proces zasychání nenasycených substrátů, a proto jsou tyto látky řazeny mezi primární sikativy. Aktivita železa je poměrně malá, avšak prudce roste s teplotou. Proto jsou tyto sikativy hojně využívány ve vypalovacích alkydech, kde poskytují tvrdé, odolné a pružné filmy s dobrým leskem. Pro zvýšení aktivity sloučenin železa za běžných teplot je třeba použít přídavek redukovadla, jako je například kyselina askorbová nebo její derivát askorbyl palmitát (AsA6p), viz. Obrázek 5.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Tato sloučenina je lipofilnější a tedy lépe rozpustná ve vysychavých olejích a alkydových formulacích než samotná kyselina askorbová. Sikativační systém karboxylát železa/AsA6p byl zkoumán ve vodou ředitelných i rozpouštědlových alkydech a bylo zjištěno, že tento

směsný sikativ je dostatečně aktivní za laboratorní teploty, avšak vykazuje poměrně dlouhou inhibiční periodu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při autooxidacích sójových alkydů jak v rozpouštědlových, tak i ve vodou ředitelných nátěrech.^{48, 110, 112, 113} Jako další typ sikativ založených na komplexech železa byly zkoumány ferrocenové deriváty, které poskytují výborně vytvrzené alkydové filmy i za laboratorních teplot (Obrázek 6). Výhodou ferrocenových derivátů je minimální inhibiční doba, dobrá odolnost sikativu vůči hydrolýze a také skutečnost, že mnohem méně zbarvují výsledný nátěr, než tmavě hnědé karboxyláty.¹¹⁴



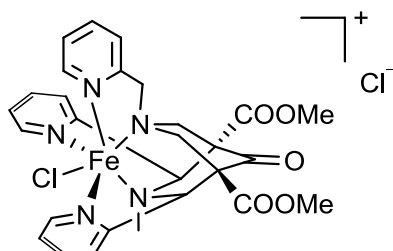
Obrázek 5 Chemická struktura kyseliny 6-O-palmitoyl-l-askorbové (AsA6p).



Obrázek 6 Ferrocenové deriváty.

V roce 2005 byla podána patentová přihláška popisující použití komplexů železa s bispidonovým ligandem (deriváty 3,7-diaza-bicyklo[3.3.1]nonanu), které jsou v kombinaci s hydroperoxy a detergenty, schopny účinně odstraňovat olejové skvrny z tkanin.¹¹⁵ Při bližším zkoumání katalytické aktivity bispidonových komplexů železa bylo zjištěno, že napadají násobné vazby podobným způsobem, jako je tomu v autooxidačním procesu nenasycených substrátů. Světle žlutý komplex [(bispidon)FeCl]Cl (**FeL₁Cl**, Obrázek 7) je účinnou látkou komerčního sikativa firmy Borchers a je schopen ve velmi nízkých koncentracích katalyzovat autooxidaci alkydů, rostlinných olejů, polybutadienu i epoxyesterových pryskyřic. Nevýhodou těchto sikativ na bázi bispidonu od společnosti Borchers je však jejich velmi špatná rozpustnost v alkydových pryskyřicích. Současně za nevýhodu lze považovat fakt, že kationt bispidonu je kompenzován chloridovými anionty, což má za následek

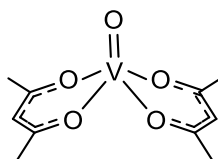
korozivní vlastnosti. Z tohoto důvodu je snahou připravit taková sikaiva, která by se dobře rozpouštěla v alkydových pryskyřicích a současně nevykazovala korozivní účinky.



Obrázek 7 Komplexní sloučenina s centrálním atomem železa a bispidonovým ligandem (FeL_1Cl).

2.4.1.1.4 Ostatní povrchové sikaivy

Sloučeniny vanadu snadno mění oxidační stav, a proto není překvapením, že mají sikaivační účinky nejen povrchové, ale katalyzují i zasychání v celém objemu nátěru. Z používaných komplexů vanadu lze uvést například karboxyláty či acetylacetonáty vanadylu (Obrázek 8). Vzhledem k vysoké oxofilicitě vanadu jsou tyto sikaivy dosti citlivé na hydrolýzu a proto nacházejí uplatnění zejména v nevodných systémech. Lepších výsledků zasychání i lepší stability lze dosáhnout kombinací se sekundárními sikaivy (např. Sr, Zn, Zr).⁶⁹ Takovéto směsné sikaivy mohou být emulgovány i ve vodou ředitelných formulacích. Podobně jako u jiných sikaiv na bázi přechodných kovů i vanadové sikaivy mohou způsobit změnu barvy filmu.



Obrázek 8 Acetylacetonát vanadylu.

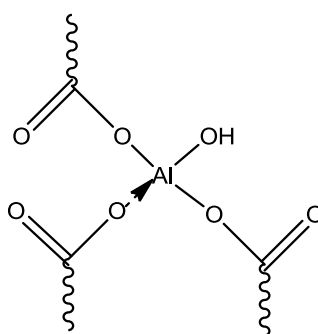
Sikaivy založené na sloučeninách ceru mají mnohem nižší aktivitu než kobaltnaté nebo manganaté sikaivy, vynikají však svojí aktivitou při nízkých teplotách nebo v prostředí s vysokou vlhkostí. Nejlepších výsledků je dosahováno v kombinaci s kobaltnatými sikaivy, které jsou srovnatelné s tradičními směsnými sikaivy s Co/Pb nebo Co/Zr.¹¹⁶

2.4.1.2 Sekundární sikativy

Jako sekundární sikativy jsou označovány sloučeniny, které zlepšují proces polymerace uvnitř hmoty nátěrového filmu. Tyto látky samy nemohou zahájit autooxidační proces, a proto jsou vždy používány v kombinaci se sikativy primárními. Existuje osm komerčně dostupných sekundárních sikativ, které se v současné době používají. Jedná se o sloučeniny (obvykle karboxyláty) olova, zirkonia, neodymu, bismutu, stroncia, lanthanu, hliníku a barya. Některé z nich se vzhledem ke své toxicitě již téměř nepoužívají.

2.4.1.2.1 Sikativy na bázi hliníku

Hlinité sikativy jsou vysoce efektivní sekundární sikativy, a fungují jako síťovací činidla zejména v nátěrových hmotách s vysokým obsahem sušiny.¹¹⁷ Tyto sloučeniny také efektivně inhibují proces křehnutí filmu, který u oxidačně zasychajících alkydů často objevuje. Účinek hlinitých sloučenin je připisován jejich vysoké oxofilicitě, kdy snadno vytvářejí můstky spojující navzájem hydroxylové a karboxylové skupiny. Přitom dochází ke zvýšení viskozity alkydové pryskyřice, zejména pokud alkyd obsahuje vysoký počet volných karboxylových a hydroxylových funkčních skupin.^{100, 118} Tyto můstky O-Al-O jsou velmi pevné (Obrázek 9), na rozdíl od peroxidických vazeb nepodléhají štěpení, a proto je vytvrzený film vysoce odolný vůči zmiňovanému křehnutí. V důsledku této reakční chemie jsou hliníkové sikativy zvláště účinné při nízkých teplotách a vysoké vlhkosti.



Obrázek 9 Schematické znázornění můstků O-Al-O můstků v oxidované alkydové pryskyřici.

2.4.1.2.2 Sikativy na bázi barya

Barnaté sikativy mohou také vyvolat zasychání uvnitř objemu nátěrového filmu a poskytují nátěry s vyšším leskem než jiná sekundární sikativy. Barnaté

sloučeniny se snadno adsorbují na povrchu pigmentů či plniv, a tak brání deaktivaci primárního sikativu. Tím zvyšují stabilitu nátěrového systému při dlouhodobém skladování. Ačkoliv jsou rozpustné barnaté sloučeniny toxické, je jejich použití poměrně rozšířené. Barnaté sikativy jsou také vysoce odolné vůči hydrolyze.

2.4.1.2.3 Sikativy na bázi bismutu, olova, stroncia a zirkonia

Bismutité sikativy zlepšují prosychání alkydových nátěrů v celém objemu filmu, a to zvláště při vysoké vlhkosti. Olovnaté sikativy mají příznivý účinek na rovnoměrnější zasychání v celé tloušťce filmu, což vede k filmům, které mají vhodný poměr tvrdosti, houževnatosti, flexibility a chemické odolnosti. Vzhledem k tomu, že olovo patří mezi neurotoxiny, je použití olovnatých sikativ omezeno či zakázáno v řadě zemí včetně Severní Ameriky a Evropské unie.^{69, 119, 120} Zirkoničité sikativy jsou nejrozšířenější sekundární sikativy a jsou obvykle používány v kombinaci s kobaltem, manganem a vápníkem. V kombinaci s kobaltem jsou zirkoniové sikativy vhodné pro použití ve světle zbarvených, oxidačně zasychajících i vypalovacích alkydových systémech. Zirkoniové sikativy jsou také velmi oxofilní a stejně jako hliníkové sikativy zlepšují prosychání filmu v celém objemu tvorbou oxidických vazeb. Ve srovnání s ostatními sekundárními sikativy, zirkoničité sikativy mají lepší vlastnosti, pokud jde o barvu, žloutnutí a stabilitu.^{69, 91, 121, 122} Sikativy na bázi stroncia jsou levnější náhradou sikativ zirkoniových s lepšími katalytickými vlastnostmi při nízkých teplotách a vysoké vlhkosti.

2.4.1.3 Pomocná sikativa

Pomocná sikativa jsou také známá jako promotéry nebo terciální sikativa. Existují čtyři kovy, jejichž sloučeniny se komerčně používají jako pomocné sikativy: draslík, zinek, vápník a lithium. Draslík, vápník a lithium zvyšují rychlost zasychání společně s povrchovými sikativy, zinek naopak proces zasychání mírně zpomaluje.^{105, 123} Kromě podpory procesu zasychání skrze celý objem nátěru, pomocné sikativy mají za úkol zabránit ztrátě katalytického účinku povrchových sikativ zvýšením stability ve skladovaných nátěrových hmotách. Obvykle je tento efekt vysvětlován absorpcí kationtů pomocných sikativ na pigmenty a plniva, čímž odstraňují místa, kde by se mohly povrchové sikativy deaktivovat. Navíc, u vodou ředitelných nátěrových hmot s vysokým číslem kyselosti mohou kationty pomocných sikativ vytvářet komplexy s karboxylátovými skupinami alkydu a tím znemožňují zakotvení primárního sikativu a snížení jeho účinnosti.

2.4.1.3.1 Sikativy na bázi zinku

Hlavní funkcí sikativ na bázi zinku je, aby povrch filmu zasychal se zpožděním (zabraňoval vytvoření povrchového škraloupu) a tím byl umožněn lepší příjem kyslíku do celého objemu filmu po delší časové období. To vede k lepšímu zasychání skrze celý objem filmu a v důsledku toho vzniká tvrdší film s lepším leskem a zamezuje se tím vzniku povrchových deformací. Zinečnaté karboxyláty také zlepšují reologické vlastnosti nátěru, a tak napomáhají udržení disperze pigmentů a plniv. Sikativy na bázi zinku mají obecně velmi světlou barvu, a proto mohou být použita ve velkém množství, aniž by způsobily změnu zbarvení.⁶⁹ Za zmínku stojí také fungicidní vlastnosti zinečnatých sloučenin.

2.4.1.3.2 Sikativy na bázi lithia

Lithné sikativy zlepšují oxidační zasychání skrze celý objem filmu a zároveň snižují afinitu povrchových sikativ k vytváření vrásek na povrchu filmu. Stejně jako u ostatních sekundárních sikativ jsou obvykle používána v kombinaci s kobaltnatými sikativy. Lithiové sikativy jsou zvláště účinné v systémech s nízkou molekulovou hmotností pojiv což je výhodné zejména pro vysokosuštinové alkydové nátěry. Bylo pozorováno, že lithiové sikativy zvyšují stabilitu nátěrů při skladování a zlepšují zasychání v celém objemu u vodou ředitelných alkydových nátěrů.

2.4.1.3.3 Sikativy na bázi vápníku

Karboxyláty vápenaté mají značný synergický efekt s primárními sikativy a jsou rozsáhle používané jako sikativy pomocné. Pomáhají zvýšit tvrdost a lesk vytvrzených filmů. Předností sikativ na bázi vápníku je možnost adsorpce na povrchu pigmentu nebo plniva, která vede k minimalizaci ztráty účinnosti primárního sikativa. Alkalita vápnickových sikativ je vyšší než u jiných sikativ, a proto tvoří stabilnější soli s kyselými skupinami, což vede k uvolnění komplexně vázaných primárních sikativ, které ve vázané formě ztrácí svoji katalytickou aktivitu.^{100, 119, 120}

2.4.2 Autooxidace alkydů katalyzovaná sikativy

Funkce sikativ v oxidačním procesu je především: deaktivace přírodních antioxidantů, zkrácení indukční periody, zrychlení absorpce kyslíku a zrychlení rozkladu peroxidické vazby. Rozklad hydroperoxidů je založen na schopnosti cyklických redoxních reakcí přechodných kovů.¹²⁴⁻¹²⁶ Iniciační reakce zahrnuje aktivaci kyslíku prostřednictvím kovu v jeho nižším oxidačním stavu, což vede k vytvoření koordinační sloučeniny kovového superoxidu, která později může

odštěpit H-atom ze substrátu. To bude generovat hydroperoxidický a uhlíkový radikál. Potom může dojít k rozkladu hydroperoxidů pomocí Haberova-Weissova mechanismu znázorněnému na Schématu 9.¹²⁷ Aktivita iontů kovových sikařiv vůči hydroperoxidům je závislá na oxidačně-redukčním potenciálu, který je zase závislý na médiu a koordinačním prostředí.

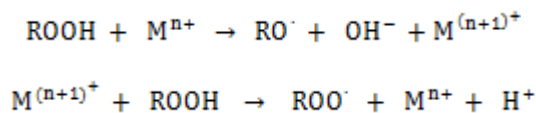


Schéma 9 Haberův-Weissův mechanismu.

Jelikož kobaltnaté sikařivy jsou stále nejpoužívanější pro urychlení autooxidačního procesu je také jejich mechanismus účinku nejlépe popsán. Krom již popsaného rozkladu hydroperoxidů pomocí Haberova-Weissova mechanismu, kobaltnaté sikařivy katalyzují i několik dalších reakcí v procesu autooxidace. Například jsou schopny aktivovat dvojnou vazbu v řetězci mastné kyseliny nebo koordinaci molekulového kyslíku na atom kobaltu (Schéma 10).

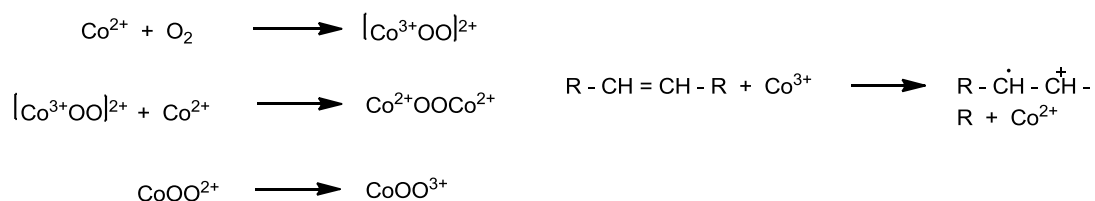


Schéma 10 Koordinace molekuly kyslíku na atom kobaltu (vlevo) a aktivace dvojně vazby (vpravo).

Také jsou schopny reakce s kyslíkem nebo hydroperoxidem za vzniku singletového kyslíku, jenž je reaktivnější než kyslík základním v tripletovém stavu (Schéma 11). Tento singletový kyslík katalyzuje oxidační procesy a snižuje celkové množství potřebného kyslíku. Současně se podílí na můstkových kyslíkových vazbách mezi kovy.

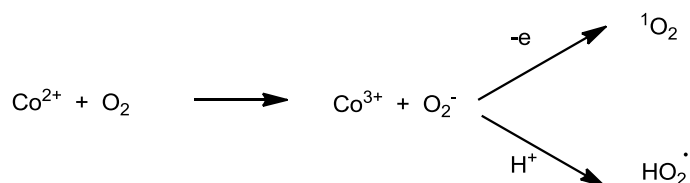


Schéma 11 Excitace kyslíku pomocí kobaltnatého sikařivu.

Během reakce singletového kyslíku s dvojnými vazbami mastných kyselin mohou vznikat na řetězcích cyklické struktury dvěma způsoby, buď 1,2-cykloadicí nebo 1,4-cykloadicí (Schéma 12).^{107, 128}

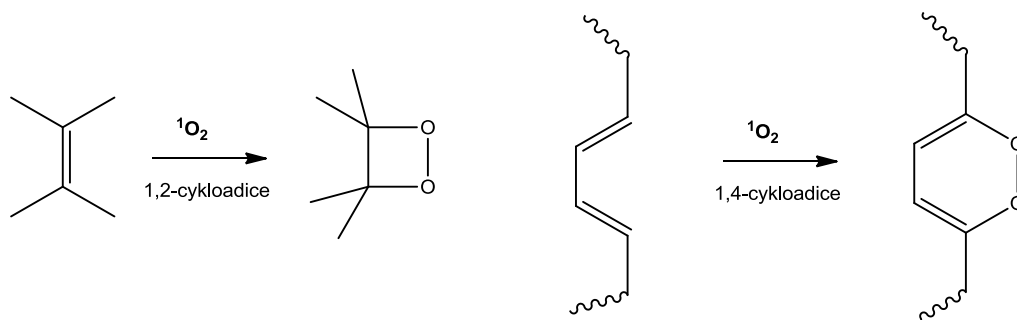


Schéma 12 Cykloadiční reakce singletového kyslíku.

Bez ohledu na cestě k tvorbě filmu, dochází v důsledku terminačních reakcí k upřednostnění etherové a peroxidové příčné vazby.¹²⁹⁻¹³¹ Ukončení řetězce uhlík-uhlík není přednostní terminační reakce, pokud tvorba filmu neprobíhá při vysoké teplotě bez přítomnosti kyslíku.

2.4.3 Studování účinnosti sikativ

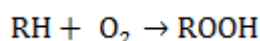
Při studování sikativačních systému je nutné použít vhodných metod, které zajistí možnost srovnání výsledků a jejich reprodukovatelnost pro oxidačně zasychající nátěrové hmoty. Jedním ze základních měřítek pro porovnávání rychlosti zasychání pojiva je stanovení doby zasychání do definovaných stupňů. Dříve se toto stanovení provádělo pomocí balotiny a cigaretového papírku dle normy ČSN EN ISO 1517, tato metoda se již běžně pro toto stanovení nepoužívá. Byla nahrazena přístrojem „B. K. drying recorder“, který je schopen kontinuálně sledovat rychlost zasychání do druhého stupně. Pojivo, do něhož jsou aplikována zkoumaná sikativa, je nanášeno v tenké vrstvě na skleněnou desku a pomocí hrotu s 5 g závažím je měřena doba potřebná pro dosažení daného stupně zasychání.

Chceme-li sledovat zasychání a protvrdání nátěru v delším časovém horizontu, je vhodné použití kyvadlového přístroje pro měření tvrdosti filmu na skle. Sikativované pojivo je opět nanášeno jako tenký film na skleněnou destičku a v průběhu týdnů až měsíců je měřena jeho tvrdost. Výsledkem je pak závislost tvrdosti filmu na čase.

Z analytických metod má pro sledování autooxidačního procesu největší význam infračervená spektroskopie (FTIR) a gelová permeační chromatografie (SEC). Gelová permeační chromatografie poskytuje informace o rozsahu polymerace při studování modelových systémů. Na začátku měření je zřetelné snižování pásu, který odpovídá neoxidované výchozí látce a narůstá pík příslušející hydroperoxidům dané látky. Hydroperoxidy jsou v dalším kroku autooxidace rozkládány a dochází ke tvorbě vysokomolekulárních látek, což se projevuje přítomností pásů charakteristických pro dimery, trimery a vyšší oligomery. Intenzita těchto pásů v průběhu času narůstá, zatím co pík odpovídající hydroperoxidům klesá.

Pomocí FTIR spektroskopie lze na pojivu sledovat kinetiku autooxidačního procesu. Jak již bylo popsáno výše v prvním kroku radikálové autooxidační reakce dochází k odtržení α -vodíku na aktivované methylenové skupině *cis,cis*-1,4-dienové struktury a následně dochází k přesmyku vzniklého radikálu (schéma 5). Touto reakcí dochází ke snížení intenzity pásu odpovídající C-H vibraci na *cis* vazbě C=CH, která je charakteristická při vlnočtu 3010 cm^{-1} . Pokles intenzity absorpčního pásu je tedy přímo spojen s prvním krokem oxopolymerační reakce. Integrací absorpčního pásu při vlnočtu 3010 cm^{-1} v mezích od 2992 cm^{-1} do 3025 cm^{-1} získáme jeho plochou, která odpovídá koncentraci substrátu. Změna plochy absorpčního pásu pak indikuje časovou změnu substrátu při jeho autooxidaci.

První krok autooxidačního procesu je reakcí pseudo-prvního řádu, protože velký přebytek kyslíku lze zahrnout do konstanty. Proto lze použít výpočty pro reakce prvního řádu.



Pro reakci prvního řádu platí

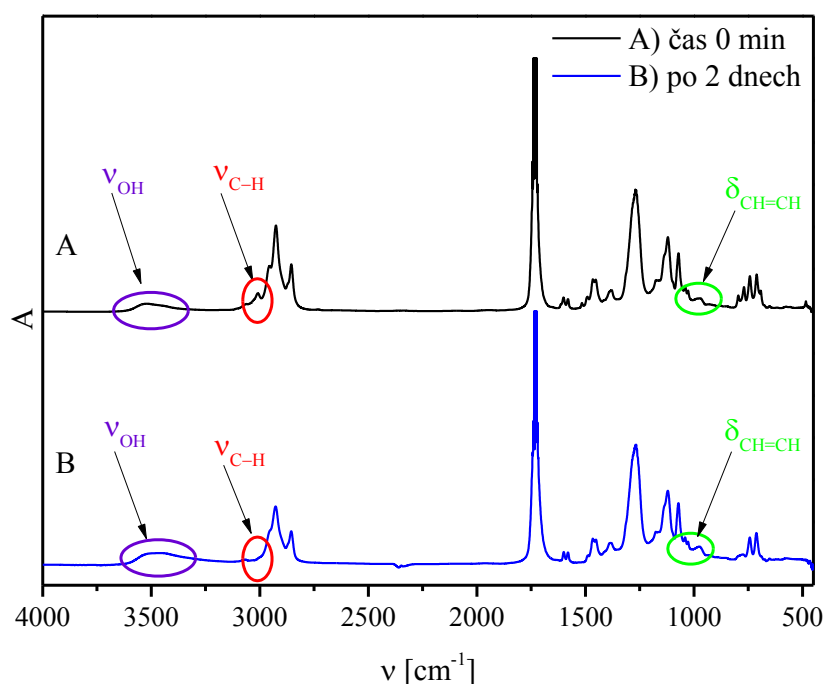
$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k \cdot [\text{RH}]$$

$$\ln \frac{[\text{RH}]_t}{[\text{RH}]_0} = -k \cdot t$$

Vynesením hodnot přirozeného logaritmu podílu koncentrací v časech t a $t = 0$ proti času získáme graf. Z grafu závislosti můžeme odečíst dobu potřebnou k zahájení autooxidační reakce (inhibiční perioda). Směrnice lineární závislosti pak

udává rychlosti konstantu reakce, potažmo rychlost zasychání pojiva. Tímto způsobem lze porovnávat účinnost a rychlost sikařiv v různých koncentracích.

Pomocí FTIR spektroskopie lze také sledovat změny v oblasti $3650 - 3250 \text{ cm}^{-1}$, odpovídající valenčním vibracím hydroxy a hydroperoxy skupin. V oblasti $1011 - 947 \text{ cm}^{-1}$ lze nalézt pásy charakteristické pro vibrace konjugovaných dvojných vazeb, které v průběhu autooxidačního procesu vznikají (Obrázek 10).



Obrázek 10 Infračervená spektra sikařivovaného alkydového filmu v čase $t = 0 \text{ min}$ (A) a $t = 2 \text{ dny}$ (B).

2.5 2D korelace infračervených spekter

O 2D korelaci infračervených spekter lze mluvit jako o metodě, která pomáhá při interpretaci komplexních spekter, zejména spekter s typem širokých, násobně překrývajících se pásů, které se běžně vyskytují při měření vibrační spekter v kondenzované fázi. 2D IČ korelace může být považována za další matematickou techniku pro zvýšení spektrálního rozlišení. Stejně jako spektrální derivace nebo dekonvoluce může být 2D IČ použita pro identifikování počtu a pozice podkladových pásů v komplexním tvarovém pásu.^{132,133}

V případě 2D IČ se rozlišování překrývajících se spektrálních znaků zvýší tím, že se vzorek podrobí perturbaci prostředí. Povaha této poruchy je libovolná

a může jít o jakoukoliv fyzikální nebo chemickou modifikaci vzorku, přičemž jediným požadavkem je, aby tato modifikace přinesla určitý druh měřitelné změny ve výsledném spektru. V 2D IČ jsou odchylky IČ spektra získané v důsledku perturbace vzorku matematicky vzájemně korelovány, aby se vytvořila 2D korelační mapa. Výsledná 2D IČ spektra jsou schopna identifikovat ty vibrační módy, které selektivně reagují (mimo fázi nebo ve fázi) na vnější poruchy. Zvýšení spektrálního rozlišení vzniká, když narušení vzorků ovlivňuje vibrační módy vyskytující se při různých vlnových délkách jiným způsobem.

Matematická formulace pro 2D IČ byla poprvé představena Nodou v roce 1986.¹³⁴ V tomto původním textu byla korelační analýza omezena na makromolekulární systémy, u kterých byla externí perturbace na vzorek omezena na jednoduchý časově závislý sinusový průběh.¹³⁵ V roce 1993 však Noda zavedl obecnou metodu pro získání 2D korelačních spekter s využitím externích perturbací majících libovolný tvar vlny, který může být funkcí času nebo jiné fyzikální proměnné.¹³⁶ Matematická formulace této generalizované metody byla poněkud komplikovanější než původní metoda, protože vyžadovala komplexní Fourierovu transformaci dynamických spekter.

V nedávné době byla zavedena modifikace generalizované metody, která používá diskrétní Hilbertovu transformaci místo komplexní Fourierovy transformace.¹³⁷ Nový přístup Hilbertovy transformace podstatně zjednodušuje výpočetní potíže spojené se všeobecnou metodou. 2D IČ korelační spektra jsou charakterizována dvěma nezávislými osami vlnočtu (ν_1 , ν_2) a osou intenzity korelace. Obecně se získávají dva typy spekter, které se běžně označují jako 2D synchronní spektra a 2D asynchronní spektra. Vibrační režimy, které jsou signifikantně spřažené nebo jejichž přechodové dipólové momenty se mění ve fázi při podobných rychlostech v reakci na vnější poruchu vzorku (tj. synchronizované režimy), se objevují v 2D synchronním spektru. Na druhé straně se v 2D asynchronním spektru objevují pásy, které jsou výrazně odděleny nebo jejichž přechodové dipólové momenty reagují mimo fázi v různých poměrech k vnějšímu vzorkování (tj. režimy, které jsou asynchronní). Intenzita korelace v 2D synchronních a asynchronních mapách odráží relativní stupeň odezvy ve fázi nebo mimo fáze. 2D synchronní spektra jsou symetrická vzhledem k diagonální linii v korelační mapě. Maximální intenzita, která se objevuje podél úhlopříčky, se nazývá

„autopeaky“ (odpovídající autokorelaci molekulárních vibrací vyvolaných perturbací) a jsou vždy pozitivní. Maximální intenzita, která se nachází v mimo-diagonálních polohách, je označována jako „cross píky“ (odpovídají vzájemné korelaci molekulových vibrací vyvolaných perturbací při dvou různých vlnových číslech). Pár cross piků může být pozitivní nebo negativní. 2D asynchronní spektra jsou antisymetrická vzhledem k diagonální linii na korelační mapě. V asynchronních spektrech se objevují pouze cross píky umístěné v mimo-diagonálních polohách; dvojice cross piků se skládá ze dvou maximálních intenzit: z nichž jedna je nutně pozitivní a druhá nutně negativní. Asynchronní cross píky představují nedostatek silné chemické interaktivity, protože jejich přítomnost odráží vzájemně nezávislou povahu přeorientování dipólových momentů funkčních skupin molekuly v reakci na vnější poruchu. Hlavní výhodou 2D IČ korelační spektroskopie je možnost zvýšeného rozlišení pozorovaného v asynchronních spektrech. Pokud se dva přechodové momenty IR dipólů změní orientace nezávisle na sobě různými rychlostmi, překrývající se pásma se v asynchronním spektru objeví jako dva cross píky. To platí i pro silně překrývající se pásy, u kterých se příslušné cross píky mohou objevit v blízkosti diagonálu.¹³⁸

3 CÍLE A ZÁMĚRY

V současné době nachází alkydové pryskyřice velké uplatnění v průmyslu nátěrových hmot. Jejich zasychání a vytvrzování podléhá autooxidačním reakcím, které bez použití vhodných katalyzátorů jsou poměrně dlouhým procesem. V případě použití malého množství sloučenin přechodných kovů, tzv. sikativ, může být doba zasychání výrazně zkrácena.

Nejběžněji používané sikativy jsou obvykle na bázi karboxylátů přechodných či nepřechodných kovů. Komerčně nejčastěji používané sikativy jsou kobaltnaté sloučeniny, ale literatura se zmiňuje o jejich cytotoxicitě. Proto jsou v současné době studovány alternativy na bázi manganu, železa, vanadu apod.

Ve středu zájmu se nachází především sloučeniny obsahující železo v oxidačním stavu II. Jedny z prvních studovaných železnatých sloučeniny byly ferroceny. Bohužel ferroceny ani jejich substituované deriváty se jako sikativy příliš neosvědčily. Z dalších studií železnatých sikativ bylo zjištěno, že přítomnost ligandů obsahující donorové atomy dusíku, zvyšuje jejich účinnost. Z tohoto důvodu byla část výzkumu orientována na koordinační sloučeniny na bázi železa obsahující bispidonový ligand.

Bispidonové sikativy na bázi železa ukazují výbornou sikativační aktivitu. Jednou z jejich nepříznivých vlastností je jejich nepříliš vysoká rozpustnost v organických rozpouštědlech, která komplikuje jejich aplikaci.

Vzhledem k výše popsané problematice si tato práce klade za cíle:

- Připravit a charakterizovat nové bispidonové sikativy na bázi železa, které by byly snadno rozpustné v organických rozpouštědlech.
- Určit jejich sikativační aktivitu.
- Najít vhodné spektrální metody k sledování kinetiky zasychání.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Většina příprav popsaných v experimentální části byla prováděna na vzduchu s výjimkou syntéz železnatých sloučenin, které byly uskutečněny v inertní atmosféře argonu (Linde, 99,999%) technikou Schlenkových baněk. Čistota a ověření předpokládané struktury meziproductů a výsledných produktů bylo studováno pomocí vhodných analytických metod. Šlo především o metody spektrální v čele s infračervenou spektroskopií a rentgenostrukturní analýzou monokrystalického materiálu (XRD). Dalšími použitými metodami byly elementární analýza, stanovení teploty tání, hmotnostní spektrometrie a NMR spektroskopie. V případě připravených nátěrových filmů byla pro charakterizaci použita metoda stanovení doby zasychání filmu a relativní tvrdosti.

Výchozí sloučeniny (dimethyl-1,3-acetondikarboxylát, formaldehyd, 6-methoxy-2-pyridinkarbaldehyd, 6-methyl-2-pyridinkarbaldehyd, 2-pikolylamin, 6-bromo-2-pyridinkarbaldehyd, methylamin 26%, heptahydrát síranu železnatého, kyselina 2-ethylhexanová) byly pořízeny od společnosti Sigma-Aldrich a použity bez další úpravy. Rozpouštědla použitá při jednotlivých syntézách (ethanol, methanol, dietyléter, toluen a acetonitril) byly pořízeny od společnosti Lachner a sušena pomocí sušicího systému PureSolv MD 7. Pro katalytické zkoušky sikativ byly použity rozpouštědlové alkydové pryskyřice modifikované sójovými oleji o různých olejových délkách CHS-Alkyd S401X55 (olej. délka 40 hm.%, sušina 55 hm.%; **S40**), CHS-Alkyd S471X60 (olej. délka 47 hm.%, sušina 60 hm.%; **S50**), CHS-Alkyd S621W60 (olej. délka 62 hm.%, sušina 60 hm.%; **S60**), od společnosti Spolchemie, a.s.

4.1 Metody strukturálního výzkumu

4.1.1 Elementární analýza

Elementární analýzy byly prováděny na aparatuře Fisions Instruments. Touto metodou byly rozpoznány procentuální zastoupení prvků C, H a N v námi připravených sloučeninách. Naměřené hodnoty zastoupení prvků ve studovaných sloučeninách bylo následně porovnáno s teoretickým zastoupením. Hmotnostní procenta kovu byla stanovena optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES) pomocí přístroje Integra XL 2, která k atomizaci, ionizaci

vzorku a následné excitaci atomů a iontů využívá indukčně vázanou plazmu. Rozsah kalibrací pro měření bylo v rozmezí 0,1 – 10 ppm.

4.1.2 Hmotnostní spektrometrie

Pro identifikaci analyzovaných vzorků byla použita elektrosprejová ionizační hmotnostní spektrometrie (ESI-MS). Hmotnostní spektra pozitivních iontových elektrosprejových ionizací (ESI) byla zaznamenána na kvadrupólovém hmotnostním spektrometru (LCMS 2010, Shimadzu, Japonsko). Vzorek byl vstříkovan do hmotnostního spektrometru s infuzním systémem při konstantní průtokové rychlosti 10 $\mu\text{l} / \text{min}$.

4.1.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie byla použita pro charakterizaci připravených sikativ, sledování kinetiky autooxidačního procesu a určování účinnosti připravených sikativ. Byly použity jak transmisní, tak reflexní metody (ATR).

IR spektrum připravených sloučenin bylo získáno technikou ATR (diamantový krystal, rozlišení 2 cm^{-1}) na spektrofotometru Nicolet iS50. Autooxidace alkydové pryskyřice byla sledována pomocí FTIR spektroskopie na spektrofotometrech Nicolet 6700 a iS50 (32 skenů na spektrum s rozlišením 2 cm^{-1}) v rozmezí 4000-500 cm^{-1} . Směs alkydové pryskyřice s vhodným sikativem byla nanesena na destičku NaCl za použití aplikátoru o šířce štěrby 100 μm . Vzorek byl umístěn do spektrometru a infračervené spektrum bylo zaznamenáváno každých 5 minut při laboratorní teplotě. Shromážděná IČ spektra byla integrována za použití fixní dvoubodové základní linie v oblasti 3014-2997 cm^{-1} (*cis*-C=C-H valenční vibrace). Koeficienty rychlosti ($-k_{\text{CH,max}}$) na začátku autooxidačního procesu byly stanoveny jako nejvyšší směrnice logaritmického grafu integrované oblasti vs. čas. Chyba při stanovení $k_{\text{CH,max}}$ byla menší než 10% (tři nezávislé měření pro každou zkoušku). Intenzita pásu při 989 a 974 cm^{-1} byla považována za absorpenci při těchto vlnotech při použití lineární základní linie fixované při vlnových délkách 1010 a 945 cm^{-1} .

4.1.4 Ramanova spektroskopie

Spektra byla měřena v zatavených skleněných kapilárkách na spektrofotometru Nicolet iS50 s použitím Ramanova modulu v oblasti 4000-100 cm^{-1} . Použitý budící laser Nd:YAG laser emitující záření o vlnové délce 1064 nm.

4.1.5 UV-Vis spektroskopie

Elektronická absorpční spektra (200-1080 nm) byla měřena na konkávním spektrometru Black-Comet C-SR-100. Pro měření kapalných vzorků bylo využito standartní skleněné kyvety s optickou dráhou 1 cm.

4.1.6 NMR spektroskopie

Metoda byla využita především pro charakterizaci meziproduktů a určení jejich čistoty. K měření nukleární magnetické rezonance bylo využito přístroje JNM-ECZ500R firmy Jeol. Pro všechny vzorky byl použit deuterovaný chloroform jako rozpouštědlo. Měření bylo prováděno v NMR kyvetách za laboratorní teploty. Pro charakterizaci meziproduktů byla klíčová měření ^1H a ^{13}C , která byla doplněna ^{13}C -DEPT135 a 2D technikami (^1H - ^1H COSY, HSQC a HMBC) pro přesné přiřazení jednotlivých signálů.

4.1.7 Rentgenostrukturní analýza monokrystalického materiálu

Krystalografická data byla měřena na čtyřkruhovém difraktometru Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100 pomocí $\text{I}\mu\text{S}$ micro-ohniskové zatavené trubice $\text{MoK}\alpha$, ($\lambda = 0,77015 \text{ \AA}$) a teplotě 150(2) K. Struktura byla dořešena přímými metodami (SHELXL 2014/7) s upřesněním pomocí programu čtverců založených na F2 (SHELXL97)¹³⁹ metodou nejmenších čtverců ze všech reflexí.

Monokrystaly byly měřeny na skleněném vlákně v inertním oleji. Struktury byly řešeny přímými metodami Sir92¹⁴⁰ s upřesněním pomocí programu čtverců SHELXL97¹³⁹ metodou nejmenších čtverců ze všech reflexí. Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky. Vodíkové atomy byly lokalizovány na diferenční Fourierově mapě s dořešením krystalové struktury přepočítáním do ideálních pozic podle přiřazených teplotních faktorů. Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu.¹⁴¹ Pro vybrané sloučeniny jsou krystalografická data uvedena v Tabulce 2.

4.1.8 Magnetická susceptibilita

Měření magnetické susceptibility bylo prováděno v kapilárách se vzorky v pevném stavu při pokojové teplotě na Evancových vahách MBS-AUTO. Při vyhodnocení byly použity korelace na diamagnetický příspěvek ligandů.

4.1.9 Bod tání

Body tání byly měřeny pomocí stolního automatického přístroje Stuart SMP-3. Body tání nebyly korigovány. Pevné vzorky pro měření byly zataveny ve skleněných kapilárách.

4.1.10 Doba zasychání filmu

Schopnost zasychání studovaných katalytických systémů byla sledována pomocí B. K. Drying Time Recorder. Toto zařízení umožňuje sledovat zasychání nátěrových hmot již v počátečních fázích. Nejdůležitější částí toho zařízení je série jehel s kulovitým hrotem, které jsou zatíženy závažím (závaží o hmotnosti 5 g). Tyto jehly jsou taženy po celé délce testovaného nátěrového filmu, který je nanesen na skličku za standardních laboratorních podmínek (teplota 23 °C, relativní vzdušná vlhkost 50 %). Skleněný testovací proužek byl připraven tak, že film byl na připravené skličce nanesen tak, aby mokrá tloušťka filmu byla 76 μm. Stopa zůstávající na filmu během zasychání definuje čas zasychání do 1. fáze (τ_1) a celkový čas zasychání (τ_2). V průběhu 1. fáze ($t = 0 - \tau_1$) nanesený nátěr se stéká dohromady a tím začíná polymerační proces. Tímto procesem dochází ke vzniku silné a nepřerušené linie. V průběhu 2. fáze ($t = \tau_1 - \tau_2$) se povrch stává lepkavým a dráha je rozrušena. Následně po celkovém času zasychání τ_2 (3. fáze) se stává nátěr suchým a jehla se pohybuje po povrchu. Tím pak již nedochází k zanechání stopy v nátěru.

4.1.11 Stanovení relativní tvrdosti

Stanovení relativní tvrdosti umožňuje sledovat vlastnosti nátěrových filmů z hlediska povrchové tvrdosti daného nátěrového filmu. Tvrdost nátěrových filmů byla monitorována pomocí kyvadla dle Persoze (váha kyvadla 500 g, délka 425 mm s ocelovými kuličkami o průměru 8 mm) v souladu s ISO 1522. Tato metoda je založena na zaznamenávání útlumu kývání kyvadla z amplitudy 12° na amplitudu 4°, kdy zjištěná hodnota je vztažena ke skleněnému standardu. Větší počet kyvů ukazuje na zvyšující se tvrdost filmu. Skleněná zkušební deska o rozměrech 10 cm x 20 cm byla natřena tenkým filmem o tloušťce 150 μm. Připravený film zaschnul a tvrdnutí filmu bylo měřeno v průběhu 100 dní. Relativní tvrdost filmu byla získána jako poměr kyvů vzorku ke kyvům skleněného standardu. Chyba stanovení povrchové tvrdosti filmu byla odhadnuta na $\pm 0,5\%$.

4.2 Syntéza a charakterizace

4.2.1 Syntéza bispidonového prekurzoru (**pL₁**)

Do baňky s vychlazeným methanolem (50 ml) na 0 °C a dimethyl-1,3-acetondikarboxylátem (4,688 g; 27 mmol) byl po malých dávkách přidáván methylamin (2,94 g; 98 mmol) za vzniku bílé sraženiny. Ke vzniklé sraženině byl za stálého míchání a chlazení na 0 °C pomalu přidáván 2-pyridinkarbaldehyd (5,34 g; 50 mmol). Během přidávku 2-pyridinkarbaldehyd dochází k rozpuštění sraženiny a vzniku oranžovo-žlutého roztoku. Vzniklý roztok byl ponechán při laboratorní teplotě cca 20 min. Následně byla organická rozpouštědla a těkavé látky odpařeny za sníženého tlaku. Získaný pevný zbytek byl rekrystalizován z ethanolu přes noc za nízké teploty (6,4 g; 17 mmol; výtěžek 63 %).

Charakterizace: Elementární analýza (C₂₀H₂₁N₃O₅): C, 62,65; H, 5,52; N, 10,96
Nalezeno: C, 62,77; H, 5,62; N, 13,48 % ¹H NMR (500,16 MHz, CDCl₃, ppm): 2,20 (s, 3H), 3,61 (s, 3H), 3,71 (s, 3H), 4,12 (d, ³J(¹H,¹H) = 9,4 Hz, 1H), 4,34 (d, ³J(¹H,¹H) = 9,4 Hz, 1H), 4,86 (s, 1H), 7,16-7,72 (m, 6H), 8,64 (d, ³J(¹H,¹H) = 4,6 Hz, 1H), 8,47 (d, ³J(¹H,¹H) = 4,6 Hz, 1H), 12,35 (s, 1H). IR (ATR-C, cm⁻¹): 1736 vs (ν_{C=O}, COOMe), 1657 s (δ_{O-H}, enol), 1630 m-s (ν_{C=C}, enol), 1592 s, 1571 s (2×ν_{C=C}, py). Ramanova spektroskopie (skleněné kapiláry, λ_{exc.}=1064 nm, cm⁻¹): 1734 m (ν_{C=O}, COOMe), 1625 s (ν_{C=C}, enol), 1593 s, 1571 s (2×ν_{C=C}, py).

4.2.2 Syntéza bispidonu (**L₁**)

Rekrystalizovaný produkt **pL₁** (4,7 g; 12 mmol) byl rozpuštěn v 50 ml ethanolu a k tomuto roztoku byl přidán 2-pikolyamin (1,59 g; 15 mmol) a 33%-ní vodný roztok formaldehydu (2,6 g; 28 mmol). Reakční směs byla refluxována 2,5 hodiny a následně nechána volně chladnout. Poté byly těkavé látky odpařeny pomocí vakua, kdy byla získána vysoce viskózní kapalina, která byla rozpuštěna v minimálním množství (cca 30 ml) ethanolu. Takto připravený ethanolový roztok byl převrstven malým množstvím dietyléteru a ponechán krystalizovat při teplotě -18°C. Vykrytalizovaná bílá látka byla zfiltrována a vysušena. Získaný produkt byl charakterizován jako **L₁** (3,71 g; 7,2 mmol; výtěžek 60%).

Charakterizace: Elementární analýza (C₂₈H₂₉N₅O₅): C, 65,23; H, 5,67; N, 13,58.
Nalezeno: C, 64,95; H, 5,62; N, 13,48 %. ¹H NMR (500,16 MHz, CDCl₃, ppm) 8,66

(d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4,8$ Hz, 1H), 8,44 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4,6$ Hz, 2H), 7,94 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6$ Hz, 2H) 7,67 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6$ Hz, 1H), 7,53 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9$ Hz, 2H), 7,34 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6$ Hz, 1H). 7,26 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6$ Hz, 1H) 7,12 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9$ Hz, 2H) 4,66 (s, 2H) 3,79 (s, 6H) 3,59 (s, 2H) 3,17 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12,2$ Hz, 2H) 2,71 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12,2$ Hz, 2H), 1,96 (s, 3H). IR (ATR-C, cm^{-1}): 1735 vs, 1717 vs ($2 \times \nu_{\text{C=O}}$, CO, COOMe), 1589 s, 1571 ms ($2 \times \nu_{\text{C=C}}$, py). Ramanova spektroskopie (skleněné kapiláry, $\lambda_{\text{exc.}} = 1064$ nm, cm^{-1}): 1735 m, 1724 m ($2 \times \nu_{\text{C=O}}$, CO, COOMe), 1593 m, 1575m ($2 \times \nu_{\text{C=C}}$, py).

4.2.3 Syntéza Mebispidonového prekurzoru (pL₂)

K vychlazenému roztoku (0°C) dimethyl-1,3-acetondikarboxylátu (4,732 g; 27 mmol) v methanolu (cca 50ml) byl za stálého míchání přikapáván methylamin (2,94 g; 98 mmol). Vzniklá sraženina bílé barvy, byla rozpouštěna postupným přidáváním 6-methyl-2-pyridinkarbaldehyd (6,057 g; 50 mmol). Z výsledného oranžovo-žlutého roztoku byla následně za sníženého tlaku odpařena organická rozpouštědla a těkavé látky. Takto získaný pevný zbytek byl rekrystalizován z ethanolu přes noc za nízké teploty (6,27 g; 15 mmol; výtěžek 56%). Monokrystal vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu byl připraven volným chladnutím ethanolového roztoku z laboratorní teploty na -18 °C.

Charakterizace: Bod tání (bt) 138 °C. Elementární analýza (C₂₂H₂₅N₃O₅): C, 64,22; H, 6,12; N, 10,21. Nalezeno: C, 64,50; H, 6,28; N, 10,05. ¹H NMR (500,16 MHz, CDCl₃, ppm, 4:1 směs 1-enol/1- keto formy, číslování dle Obr. 11) δ pro 1-enol formu: 12,41 (s, 1H, OH), 7,56 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,7$ Hz, 1H, H_{13,19}), 7,42 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,7$ Hz, 1H, H_{13,19}), 7,30 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,7$ Hz, 1H, H_{14,20}), 7,02 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,7$ Hz, 2H, H_{12,14,18,20}), 6,95 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,7$ Hz, 1H, H_{12,14,18,20}), 4,81 (s, 1H, H₃), 4,47 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 9,3$ Hz, 1H, H₄), 4,17 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 9,3$ Hz, 1H, H₅), 3,73 (s, 3H, H_{7,9}), 3,58 (s, 3H, H_{7,9}), 2,56 (s, 3H, H_{15,21}), 2,46 (s, 3H, H_{15,21}), 2,19 (s, 3H, H₂₂); δ pro 1-keto formu: 7,51 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,7$ Hz, 2H, H_{13,19}), 7,08 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,7$ Hz, 2H, H_{12,14,18,20}), 7,03 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,7$ Hz, 2H, H_{12,14,18,20}), 4,51 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,9$ Hz, 2H, H_{3,4}), 4,05 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,9$ Hz, 2H, H_{2,5}), 3,74 (s, 6H, H_{7,9}), 2,48 (s, 6H, H_{15,21}), 2,06 (s, 3H, H₂₂). IR (ATR-C, cm^{-1}): 1726vs ($\nu_{\text{C=O}}$, COOMe), 1650 s ($\delta_{\text{O-H}}$, enol), 1621 m-s ($\nu_{\text{C=C}}$, enol), 1590 s, 1574 s ($2 \times \nu_{\text{C=C}}$, py). Ramanova spektroskopie (skleněné kapiláry, $\lambda_{\text{exc.}} = 1064$ nm, cm^{-1}): 1730 m ($\nu_{\text{C=O}}$,

COOMe), 1623 s ($\nu_{C=C}$, enol), 1592 s, 1577 s ($2 \times \nu_{C=C}$, py). UV-Vis [MeCN, λ_{max} , nm, ϵ , $\log(M^{-1} \cdot cm^{-1})$]: 263 (4,03), 229sh (3,63).

4.2.4 Syntéza Mebispidonu (L_2)

Do baňky s 50 ml ethanolu byl přidán rekrystalizovaný meziproduct pL_2 (4,60 g; 11 mmol). Za stálého míchání byly do roztoku vpraveny zbylé dvě reakční komponenty 2-pykolyamin (1,51g; 14 mmol) a 33%-ní formaldehyd (2,36 g; 26 mmol). Reakční směs byla refluxována 2,5 hodiny a poté nechána volně chladnout. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny těkavé látky a byla získána vysoce viskózní kapalina. Tato oranžová kapalina byla naředěna minimálním množstvím (cca 30ml) ethanolu. Připravený ethanolový roztok byl převrstven malým množstvím dietyléteru a ponechán krystalizovat při teplotě $-18^\circ C$. Vykrystalizovaná bílá krystalická látka byla zfiltrována a vysušena. Získaný produkt byl charakterizován jako L_2 (4,72 g; 8,68 mmol; výtěžek 62 %).

Charakterizace: Bod tání (bt) $223^\circ C$. Elementární analýza ($C_{30}H_{33}N_5O_5$): C, 66,28; H, 6,12; N, 12,88. Nalezeno: C, 66,02; H, 6,37; N, 12,55. 1H NMR (500,16 MHz, $CDCl_3$, číslování dle Obr. 14) δ : 8,62 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 4,5$ Hz, 1H, H_5), 7,75 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 7,5$ Hz, 2H, $H_{8,14}$), 7,66 (td, $^3J(^1H, ^1H) = 7,5$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 1,6$ Hz, 1H, H_3), 7,41 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7,5$ Hz, 2H, $H_{9,15}$), 7,28 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 7,5$ Hz, 1H, H_2), 7,23 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 7,5$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 4,5$ Hz, 1H, H_4), 6,96 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 7,5$ Hz, 2H, $H_{10,16}$), 4,63 (s, 2H, $H_{24,25}$), 3,82 (s, 6H, $H_{27,29}$), 3,54 (s, 2H, H_6), 3,03 (d, $^2J(^1H, ^1H) = 12,0$ Hz, 2H, $H_{19,23}$), 2,62 (d, $^2J(^1H, ^1H) = 12,0$ Hz, 2H, $H_{19,23}$), 2,42 (s, 6H, $H_{12,18}$), 2,03 (s, 3H, H_{30}). IR (ATR-C, cm^{-1}): 1731vs, 1721vs ($2 \times \nu_{C=O}$, CO, COOMe), 1592 s, 1572 s ($2 \times \nu_{C=C}$, py). Ramanova spektroskopie (skleněné kapiláry, $\lambda_{exc.} = 1064$ nm, cm^{-1}): 1734 m, 1724m ($2 \times \nu_{C=O}$, CO, COOMe), 1593 m, 1575m ($2 \times \nu_{C=C}$, py). UV-Vis [MeCN, λ_{max} , nm, ϵ , $\log(M^{-1} \cdot cm^{-1})$]: 265 (3,92), 232sh (3,43).

4.2.5 Syntéza Br-bispidonového prekurzoru (pL_3)

K předem vychlazeným 50 ml methanolu na $0^\circ C$ byl přidán za stálého míchání dimethyl-1,3-acetondikarboxylát (4,30 g; 24 mmol) a po malých dávkách methylamin (2,68 g; 86 mmol). Po přidávku vzniká sraženina bílé barvy, ke které za stálého míchání a chlazení na $0^\circ C$ byl pomalu přidáván 6-bromo-2-pyridinkarbaldehyd (8,18 g; 44 mmol). Po přidávku dochází k rozpuštění sraženiny a vzniku oranžovo-žlutého roztoku. Následně byly organická rozpouštědla

a těkavé látky odpařeny a získaný pevný zbytek byl rekrystalizován z ethanolu přes noc za nízké teploty (6,84 g; 13 mmol; výtěžek 54%).

Charakterizace: ^1H NMR (500,16 MHz, CDCl_3 , ppm) (enol-forma): 2,26 (s, 3H), 3,63 (s, 3H), 3,83 (s, 3H), 4,03 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 9,6$ Hz, 1H), 4,48 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 9,6$ Hz, 1H), 4,79 (s, 1H), 7,26-7,62 (m, 6H), 12,43 (s, 1H). IR (ATR-C, cm^{-1}): 1726 vs ($\nu_{\text{C=O}}$, COOMe), 1649 s ($\delta_{\text{O-H}}$, enol), 1623 m-s ($\nu_{\text{C=C}}$, enol), 1578 s 1551 s ($2\times\nu_{\text{C=C}}$, py). Ramanova spektroskopie (skleněné kapiláry, $\lambda_{\text{exc.}}=1064$ nm, cm^{-1}): 1729 m ($\nu_{\text{C=O}}$, COOMe), 1623 s ($\nu_{\text{C=C}}$, enol), 1579 s, 1553 m ($2\times\nu_{\text{C=C}}$, py).

4.2.6 Syntéza Br-bispidonu (L_3)

Rekrystalizovaný produkt pL_3 (5,3 g; 9,8 mmol) byl rozpuštěn v 50 ml ethanolu a k tomuto roztoku byl přidán 2-pykolyamin (1,34g; 12 mmol) a 33%-ní formaldehyd (2,09 g; 23 mmol). Reakční směs byla refluxována 2,5 hodiny a následně nechána volně chladnout. Poté byly těkavé látky odpařeny, kdy byla získána vysoce viskózní kapalina, která byla rozpuštěna v minimálním množství (50 ml) ethanolu. Takto připravený ethanolový roztok byl převrstven malým množstvím dietyléteru a ponechán krystalizovat při teplotě -18°C . Vykrytalizovaná bílá krystalická látka byla zfiltrována a vysušena. Získaný produkt byl charakterizován jako L_3 (3,75 g; 5,59 mmol; výtěžek 57 %). Opakovanou rekrystalizací za snížené teploty (-18°C) ze směsi ethanol/dietyléter se podařilo získat monokrystalický materiál k RTG analýze.

Charakterizace: ^1H NMR (500,16 MHz, CDCl_3 , ppm): 2,03 (s, 3n), 2,64 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12,5$ Hz, 2n), 2,95 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12,5$ Hz, 2n), 3,50 (s, 2n), 3,87 (s, 6n), 4,68 (s, 2n), 7,19 ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6$ Hz, 1n), 7,25 ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,1$ Hz, 1n), 7,31 ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,8$ Hz, 2n), 7,37 ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,7$ Hz, 2n), 7,65 ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6$ Hz, 1n), 7,93 ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz, 2n), 8,71 ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4,6$ Hz, 2n), IR (ATR-C, cm^{-1}): 1733 vs, 1727 s ($2\times\nu_{\text{C=O}}$, COOMe), 1578 m, 1554 s ($2\times\nu_{\text{C=C}}$, py). Ramanova spektroskopie (skleněné kapiláry, $\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm, cm^{-1}): 1738 s 1724 m ($2\times\nu_{\text{C=O}}$, CO, COOMe), 1577 s, 1556m ($2\times\nu_{\text{C=C}}$, py).

4.2.7 Syntéza 2-ethylhexanoatu železnatého (Fe oct)

K roztoku heptahydrátu síranu železnatého (3,28 g; 11,8 mmol) ve vodě zbavené kyslíku bylo přidáno 10 ml vodného roztoku KOH (1,33 g; 23,7 mmol) a výsledný vodný roztok byl 10 minut míchán při laboratorní teplotě. Následně

k tomuto roztoku byla po kapkách přidávána kyselina 2-ethylhexanová (3,39 g; 23,5 mmol) a reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě přes noc. Výsledná emulze byla čtyřikrát extrahována v toluenu (20 ml), organické fáze byly odděleny a vysušeny přidavkem síranu hořečnatého. Směs byla přefiltrována a odpařením na vakuové odparce byla získána tmavě hnědá krystalická látka (1 g; 4,67 mmol; výtěžek 40 %).

Charakterizace: IR (ATR-C; cm^{-1}): 2960 m, 2959 m, 2877 m, 2875 m (ν_{CH} , alifatická), 1529 s (ν_{CO} , karboxylát), 1419 s, 1325 m (δ_{CH} , alifatická), 1028 w (ν_{CO}).

4.2.8 Syntéza nesubstituovaného bispidonového komplexu železa (FeL_1oct)

K pevnému 2-ethylhexanoátu železnatému (1,54 g; 4,5 mmol) byla přidána suspenze práškového bispidi (1,55 g; 3,00 mmol) v 50 ml acetonitrilu. Výsledná směs byla míchána při laboratorní teplotě do té doby, dokud nebyl veškerý materiál rozpuštěn za vzniku kanárkově žlutého roztoku. Získaný žlutý roztok byl dále zfiltrován a těkavé látky byly odpařeny za sníženého tlaku. Zbytek byl 3-krát promyt dietyléterem a vysušen vakuem. Získaný pevný podíl byl krystalizován z malého množství acetonitrilu, kdy byl získán čistý FeL_1oct (1,65 g; 1,76 mmol; výtěžek 59 %). Rekrystalizací ze směsi CH_2Cl_2 /dietyléter se podařilo získat monokrystal pro rentgenostrukturní analýzu.

Charakterizace: MW = 856,8 g/mol, Bod tání (bt) 150 °C (rozklad). Elementární analýza ($\text{C}_{44}\text{H}_{61}\text{FeN}_5\text{O}_{10} \cdot 0,75 \text{CH}_2\text{Cl}_2$): C, 57,21; H, 6,71; N, 7,45. Nalezeno: C, 56,84; H, 6,53; N, 7,10. Obsah kovového železa ($5,8 \pm 0,2$ %) byl stanoven atomovou absorpční spektroskopií. Pozitivní-ion MS (MeCN): $m/z = 714$ (100%) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 732 $[\text{M}]^+$. IR (ATR-C; cm^{-1}): 3066 m (ν_{CH} , aromatická), 2955vs, 2927vs, 2871s (ν_{CH} , alifatická), 2654w, 2554m-br (ν_{OH} , H-vazba), 1728vs, 1716vs (ν_{CO} , ester), 1615s, 1599vs (ν_{CO} , karboxylát). UV-vis [CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm, ϵ , $\log(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$]: 430 (3,60), 332 (3,04), 260 (4,24), 235sh (3,87). $\mu_{\text{eff}} = 4,85 \pm 0,02$ B. M. (při 293 K).

4.2.9 Syntéza methyl-substituovaného bispidonového komplexu železa (FeL_2oct)

2-ethylhexanoát železnatý (1,59 g; 4,6 mmol) byl v inertní atmosféře argonu za stálého míchání rozpouštěn suspenzí práškového L_2 (1,568 g; 3,09 mmol) v 50 ml acetonitrilu. Směs byla míchána při laboratorní teplotě, dokud nebyl veškerý materiál

rozpuštěn za vzniku žlutého roztoku. Výsledný žlutý roztok byl zfiltrován a odpařeny všechny těkavé látky za vakua. Pevný zbytek byl 3-krát promyt diethyléterem a vysušen za sníženého tlaku. Vzniklý pevný podíl byl krystalizován ze směsi acetonitril/diethyléter, kdy byl získán čistý **FeL₂oct** (1,71 g; 1,93 mmol; výtěžek 62 %). Monokrystalický materiál sloučeniny **FeL₂oct** · Et₂O vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu byl získán opatrným převrstvením nasyceného acetonitrilového roztoku **FeL₂oct** diethyletherem.

Charakterizace: MW = 884,9 g/mol, Bod tání (bt) 125 °C (rozklad). Elementární analýza (C₄₆H₆₅FeN₅O₁₀·C₄H₁₀O): C, 61,40; H, 7,73; N, 7,15. Nalezeno: C, 61,30; H, 7,52; N, 7,36. Obsah kovového železa (5,6 ± 0,2%, vypočteno 5,71%) byl stanoven atomovou absorpční spektroskopií. Pozitivní-ion MS (MeCN): $m/z = 742$ (100%) [M-H₂O]⁺, 760 [M]⁺. IR (ATR-C, cm⁻¹): 1732 s, 1722vs (2×ν_{C=O}, COOMe), 1626 s (δ_{O-H}, diol), 1602 s, 1572m (2×ν_{C=C}, py). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 1728br-vs (2×ν_{C=O}, COOMe), 1619br-m (δ_{O-H}, diol), 1604 s, 1575m (2×ν_{C=C}, py). Ramanova spektroskopie (skleněné kapiláry, λ_{exc.}= 532 nm, cm⁻¹): 1602 s, 1573m (2×ν_{C=C}, py). μ_{eff}=4,92 ± 0,03B. M. (při 293 K). UV-Vis [MeCN, λ_{max}, nm, ε, log(M⁻¹·cm⁻¹): 400 (3,35), 264 (4,13), 230sh (3,68). (ν_{CO}, ester), 1615s, 1599vs (ν_{CO}, karboxlát). UV-Vis [CH₂Cl₂, λ_{max}, nm, ε, log(M⁻¹·cm⁻¹): 430 (3,60), 332 (3,04), 260 (4,24), 235sh (3,87). μ_{eff} = 4,85 ± 0,02 (B. M. při 293 K).

5 Výsledky a diskuze

V této kapitole jsou shrnuty a diskutovány výsledky, které byly získány v rámci této disertační práce. Obsah uvedených kapitol zabývající se přípravou a charakterizací nových bispidonových komplexů železa využitelných jako sikativa pro alkydové nátěrové hmoty, stanovením jejich sikativační aktivity a studiem probíhajícího autooxidačního procesu pomocí IR spektroskopie, odpovídá vytčeným cílům předkládané práce.

5.1 Syntéza a charakterizace bispidonových komplexů železa

Potřeba zlepšit rozpustnost bispidonových komplexů železa (II) v nepolárních rozpouštědlech nás přivedla k myšlence použití dlouhého rozvětveného alkydového zbytku, jako ligandu. V našem případě jsme se rozhodli pro 2-ethylhexanolátový zbytek, který by obsadil šestou koordinační pozici železa (II) v bispidonových sloučeninách. Příprava 2-ethylhexanoátu železnatého byla v literatuře již dříve popsána.¹⁰⁹ My jsme se rozhodly metodu syntézy modifikovat, protože jsme se chtěli vyhnout potenciálně explozivním chloristanovým anorganickým solím. Náš upravený postup využívá neutralizace *in-situ* připraveného hydroxidu železnatého pomocí kyseliny 2-ethylhexánové (viz. kapitola 4.2.4.) Produkt je na vzduchu nestálý, proto jeho příprava i následné uchování probíhalo pod inertní atmosférou. Identita a čistota produktu byla stanovena pomocí IR spektroskopie. V infračerveném spektru byly nalezeny pásy odpovídající symetrickým s antisymetrickým valenčním vibracím CH₃ a CH₂ skupinám v alifatickém řetězci (2960 cm⁻¹, 2959 cm⁻¹, 2877 cm⁻¹, 2875 cm⁻¹). Dále byl pozorován charakteristický pás pro C-O vibraci karboxylátové skupiny (1529 cm⁻¹). Získané hodnoty charakteristických pásů byly ve shodě s literaturou.¹⁰⁹

Pro reakci s bispidonovými ligandy byl 2-ethylhexanolát železnatý připravován čerstvý nebo maximálně den před syntézou a byl uchováván v Shlenkově zásobníku pod inertní atmosférou argonu.

Substituované i nesubstituované bispidonové ligandy byly připravované dvěma jedнокrokovými kondenzacemi. V prvním kroku reaguje dimethyl-1,3-acetondikarboxylát s methylaminem a dvěma ekvivalenty příslušného

6-R-pyridin-2-karboxaldehydu (R = H, Me, Br) za vzniku prekursoru (**pL₁**, **pL₂**, **pL₃** viz. Schéma 13) příslušného bispidonového ligandu.

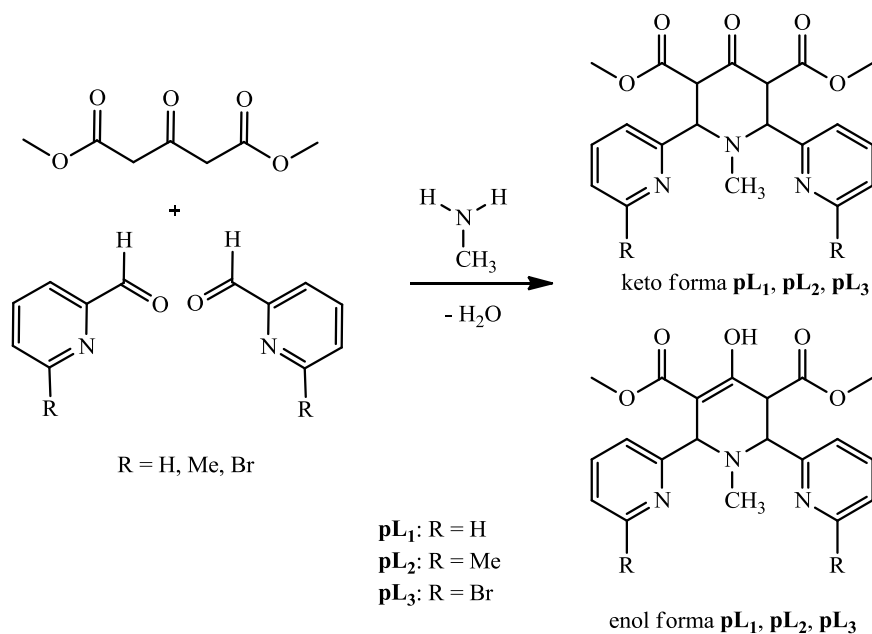


Schéma 13 Přípravy bispidonových prekursorů **pL₁**, **pL₂** a **pL₃**.

Při charakterizaci meziproduktů bylo využíváno NMR, infračervené a Ramanovy spektroskopie. V případě **pL₁** byly v ¹H NMR spektru nalezeny signály, které naznačovaly výskyt jak keto, tak enol formy připraveného meziproduktu. V oblasti 9-18 ppm byl nalezen signál odpovídající -OH skupině (12,35 ppm). U enol formy byly krom viditelného signálu -OH skupiny přiřazeny charakteristické signály pro piperidinovou strukturu singlet při 4,86 ppm a dva dublety 4,34 a 4,12 ppm (³J = 9,4 Hz). Díky vysoké symetrii molekuly v keto formě, čtyři atomy vodíku v piperidinové struktuře poskytují dva dubletové signály při 4,69 a 4,43 ppm (³J = 11 Hz)

Pro další charakterizaci byla využita infračervená a Ramanova spektroskopie. Při detailnější analýze spekter v oblasti 1760 – 1540 cm⁻¹ jsou v infračerveném spektru vidět pásy při vlnočtu 1630 cm⁻¹ odpovídající vibracím enolické C=C skupině a při 1657 cm⁻¹ vibrační pásy odpovídající enolické skupině -OH. V Ramanových spektrech je při 1625 cm⁻¹ zřetelný silný pás enolické skupiny C=C, jenž byl pozorován i v infračerveném spektru. Pro pás v infračerveném spektru při 1657 cm⁻¹ nebyl nalezen korespondující pás v Ramanově spektru. Což potvrzuje, že se jedná o enolickou vibraci -OH skupiny, která není pro Ramanovu spektroskopii

aktivní vibrací. Další analýza oblasti 1760 – 1540 cm⁻¹ ukazuje vibrace skupiny C=O typické pro ester (IR/Ra: 1736/1734 cm⁻¹) a vibrace C=C skupiny v aromatické struktuře pyridinu (IR/Ra: 1592/1593 cm⁻¹, 1571/1571 cm⁻¹)

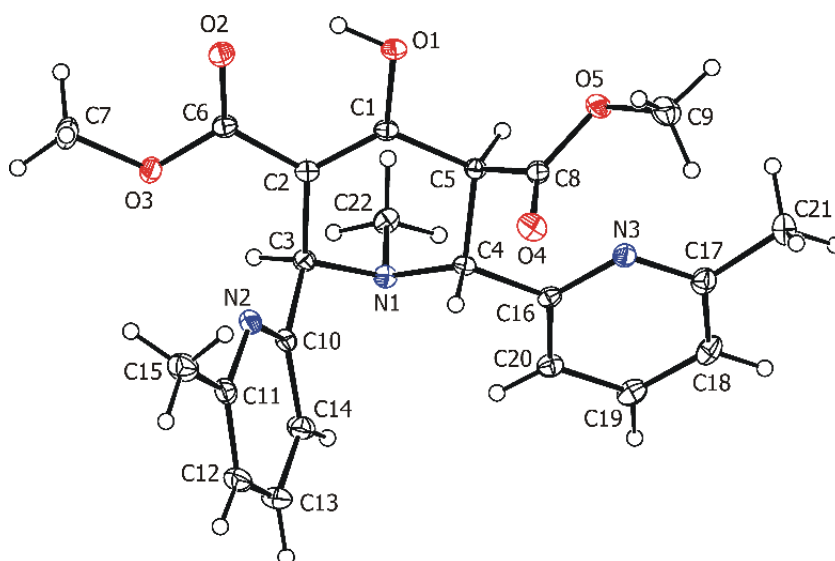
¹H NMR spektrum methylprekurzoru (**pL₂**) v chloroformu ukazuje na přítomnost enol a keto formy, které jsou v přibližném molárním poměru 4:1. U enol formy byl viditelný signál -OH skupiny při 12,41 ppm a charakteristické signály pro piperidinovou strukturu singlet při 4,81 ppm a dva dublety 4,47 a 4,17 ppm (³J = 9,3Hz). V případě keto formy, piperidinová struktura poskytuje dva dubletové signály při 4,51 a 4,05 ppm (³J = 5,9 Hz)

V infračerveném spektru **pL₂** v oblasti 1760 – 1540 cm⁻¹ byly nalezeny pásy při vlnočtu 1621 cm⁻¹ odpovídající vibracím enolické skupině C=C a při 1650 cm⁻¹ vibrační pásy odpovídající enolické skupině -OH. V Ramanových spektrech je při 1623 cm⁻¹ zřetelný silný pás enolické skupiny C=C, jenž byl pozorován i v infračerveném spektru. Pro pás infračervené vibrace při 1650 cm⁻¹ nebyl nalezen korespondující pás v Ramanově spektru. Což potvrzuje, že se jedná o enolickou vibraci -OH skupiny, která není pro Ramanovu spektroskopii viditelnou vibrací. Další analýza oblasti 1760 – 1540 cm⁻¹ ukazuje vibrace skupiny C=O typické pro ester (IR/Ra: 1726/1730 cm⁻¹) a vibrace C=C skupiny v aromatické struktuře pyridinu (IR/Ra: 1590/1592 cm⁻¹, 1574/1577 cm⁻¹)

Monokrystalický materiál byl získán volným chladnutím ethanolového roztoku z laboratorní teploty na -18 °C. Krystal **pL₂** byl charakterizován pomocí rentgenostrukturální analýzy. V piperidonovém skeletu je atom dusíku vzdálen 0,520 (1)Å od planárně uspořádaných atomů uhlíku C1, C2, C3 a C5. Nalezené hodnoty vazebných vzdáleností a uhlů jsou velmi blízké hodnotám nalezeným v literatuře pro nemethylovaný prekurzor **pL₁** (viz. Tabulka 2). Dle NMR analýzy se v roztoku vyskytuje enol i keto forma **pL₂** v určité rovnováze. Na základě RTG byla charakterizována enol forma, která je v pevném stavu stabilnější než keto forma. Zmiňovaný enol tautomer je pravděpodobně stabilnější díky přítomnosti silné intramolekulární vodíkové vazby – O1-H···O2=, která se v keto formě nenachází.

Tabulka 2 Vybrané geometrické parametry sloučenin **pL₂** a **pL₁**.

	Délka vazeb [Å]			Vazebné úhly [°]	
	pL₂	pL₁¹⁴²		pL₂	pL₁¹⁴²
C17-C21	1,500	1,509	C21-C17-N3	115,94	115,35
C17-N3	1,344	1,340	C17-N3-C16	118,97	117,82
N3-C16	1,339	1,342	N3-C16-C4	114,67	114,08
C16-C4	1,519	1,532	C16-C4-N1	112,46	110,14
C4-N1	1,458	1,471	C4-N1-C3	109,38	116,22
			N1-C3-C10	110,62	110,14



Obrázek 11 ORTEP diagram molekuly **pL₂**. Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50 % pravděpodobností.

Z ¹H NMR spektra bromového prekurzoru (**pL₃**) je patrné, že se sloučenina ve vzorku nachází pouze v enol formě. V spektru je viditelný signál -OH skupiny při 12,43 ppm a charakteristické signály pro piperidinovou strukturu singlet při 4,79 ppm a dva dublety 4,48 a 4,03 ppm (³J = 9,6 Hz). Žádné jiné signály v oblasti 4-5 ppm, které by naznačovaly přítomnost keto formy nejsou ve spektru patrné.

Navržené struktury **pL₃** odpovídají i charakteristické pásy nalezené v infračervených a Ramanových spektrech. V infračerveném spektru byly nalezeny charakteristické pásy při vlnočtu 1623 cm⁻¹ odpovídající vibracím enolické skupiny C=C a při 1649 cm⁻¹ vibrační pásy odpovídající enolické skupině -OH. V Ramanových spektrech je při 1623 cm⁻¹ zřetelný silný pás enolické skupiny C=C,

jenž byl pozorován i v infračerveném spektru. Pro pás infračervené vibrace při 1649 cm^{-1} nebyl nalezen korespondující pás v Ramanově spektru. Další analýza oblasti $1760 - 1540\text{ cm}^{-1}$ ukazuje vibrace skupiny C=O typické pro ester (IR/Ra: $1726/1729\text{ cm}^{-1}$) a vibrace C=C v aromatické struktuře pyridinu (IR/Ra: $1578/1579\text{ cm}^{-1}$, $1551/1553\text{ cm}^{-1}$)

V druhém kroku reaguje prekurzor (**pL₁**, **pL₂**, **pL₃**) za zvýšené teploty s 2-pykolyaminem a vodným roztokem formaldehydem za vzniku příslušného bispidonového ligandu (**L₁**, **L₂**, **L₃**, viz. Schéma 14).

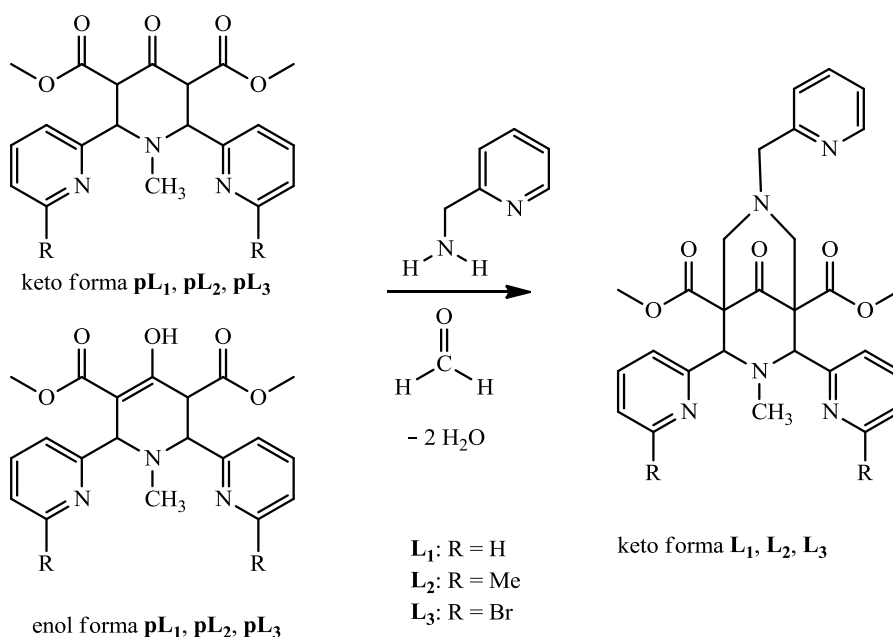


Schéma 14 Přípravy bispidonových ligandů **L₁**, **L₂** a **L₃**.

Charakterizace bispidonových ligandů probíhala obdobně jako u jejich prekurzorů, pomocí NMR, infračervené a Ramanovy spektroskopie.

^1H NMR spektru bispidonového ligandu (**L₁**) lze rozdělit na dvě části. Tři aromatické pyridinové kruhy se nachází v oblasti 9-7 ppm a zbytek molekuly poskytuje signály v oblasti 5-1,9 ppm. Díky symetrii molekuly bispidonu dva pyridinové kruhy dávají pouze jednu sadu signálů o vyšší intenzitě. Dva triplety 7,53 ppm ($^3J = 6,9\text{ Hz}$), 7,12 ppm ($^3J = 6,9\text{ Hz}$) a dva dublety 8,44 ppm ($^3J = 4,6\text{ Hz}$), 7,94 ppm ($^3J = 7,6\text{ Hz}$) Zbývající dva triplety a dva dublety odpovídají třetímu pyridinovému kruhu. Triplety 7,67 ppm ($^3J = 7,6\text{ Hz}$), 7,26 ppm ($^3J = 7,6\text{ Hz}$) a dva dublety 8,66 ppm ($^3J = 4,8\text{ Hz}$), 7,34 ppm ($^3J = 7,6\text{ Hz}$). V druhé části spektra jsou signály vodíků, které nejsou součástí konjugovaného systému molekuly. Methylová

skupina vázaná na dusíku poskytuje singlet při 1,96 ppm. Dvě esterové CH₃ skupiny dávají singlet při 3,79 ppm. Zbývající dva singlety odpovídají CH (4,66 ppm) a CH₂ skupinám (3,59 ppm) vázaným k pyridinovým kruhům. Posledním signálem je dublet dubletu při 3,17 a 2,71 ppm (³J = 12,2 Hz) náležící symetrickým CH₂ skupinám.

Analýza infračervených a Ramanových spekter ligandu **L₁** ukazuje vibrace skupiny C=O typické pro ester (IR/Ra: 1735/1735 cm⁻¹, 1717/1724 cm⁻¹), dále pak vibrace C=C v aromatické struktuře pyridinu (IR/Ra: 1589/1593 cm⁻¹, 1571/1575 cm⁻¹). Oproti prekurzoru **pL₁** pásy odpovídající enolickým vibracím nebyly nalezeny.

¹H NMR spektrum Mebispidonového ligandu (**L₂**) v oblasti 9-7 ppm jsou patrné signály pyridinových kruhů. Díky symetrii molekuly dávají pyridinové kruhy s vázanou methylovou skupinou tři signály. Dva dublety 7,74 ppm (³J = 8 Hz), 6,96 ppm (³J = 7,4 Hz) a jeden triplet 7,41 ppm (³J = 7,7 Hz). Třetí pyridinový kruh poskytuje dva dublety 8,62 ppm (³J = 4 Hz), 7,28 ppm (³J = 7,4 Hz) a dva triplety 7,66 ppm (³J = 7,2 Hz), 7,23 ppm (³J = 6,9 Hz). Methylová skupina vázaná na dusíku singlet 2,02 ppm, dvě symetrické skupiny CH₃ vázané k atomům kyslíku, které dávají singlet 3,81 ppm a dvě symetrické skupiny CH₃ vázané na pyridinových kruzích 2,42 ppm. Zbývající dva singlety odpovídají CH skupinám vázaným k symetrickým pyridinovým kruhům 4,62 ppm a CH₂ skupině vázané k třetímu pyridinovému kruhu 3,54 ppm. Posledním signálem je dublet dubletů náležící symetrickým CH₂ skupinám 3,03 a 2,62 ppm (³J = 12 Hz).

V infračervených a Ramanových spektrech sloučeniny **L₂** byly nalezeny vibrace skupiny C=O typické pro ester (IR/Ra: 1731/1734 cm⁻¹, 1721/1724 cm⁻¹), V oblasti 1600-1550 cm⁻¹ byly nalezené pásy přiřazeny vibraci C=C v aromatické struktuře pyridinu (IR/Ra: 1592/1593 cm⁻¹, 1572/1575 cm⁻¹). Oproti prekurzoru **pL₂** nebyly opět nalezeny pásy odpovídající enolickým vibracím.

Z ¹H NMR spektra Br-bispidonového ligandu (**L₃**) je patrné, že se jedná o keto formu. V oblasti 9-7 ppm jsou patrné signály pyridinových kruhů. Díky symetrii molekuly dávají pyridinové kruhy s vázaným atomem bromu tři signály. Dva dublety 7,93 ppm (³J = 7,5 Hz), 7,31 ppm (³J = 7,8 Hz) a jeden triplet 7,37 ppm

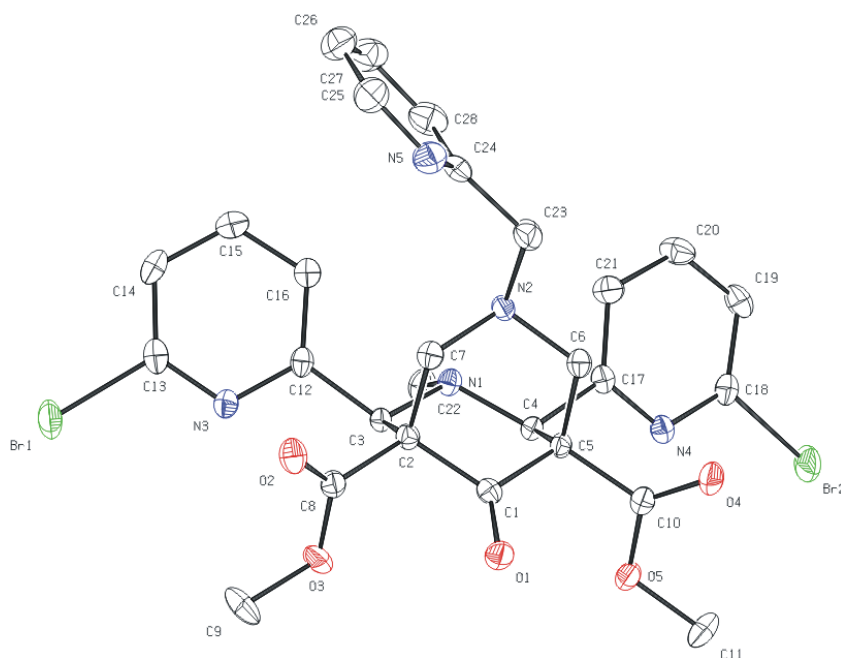
($^3J = 7,7$ Hz). Třetí pyridinový kruh poskytuje dva dublety 8,71 ppm ($^3J = 4,6$ Hz), 7,19 ppm ($^3J = 7,6$ Hz) a dva triplety 7,65 ppm ($^3J = 7,6$ Hz), 7,25 ppm ($^3J = 6,1$ Hz).

V infračerveném spektru ligandu **L₃** jsou zřetelné charakteristické vibrace skupiny C=O typické pro ester 1733 cm⁻¹, 1727 cm⁻¹. Tyto vibrace byly pozorované i v Ramanově spektru při 1738 cm⁻¹ a 1724 cm⁻¹. Další jednoznačně přiřaditelné pásy odpovídající C=C vibraci v aromatické struktuře baly pozorovány v infračerveném spektru při 1578 cm⁻¹, 1554 cm⁻¹ a Ramanově spektru při 1577 cm⁻¹, 1556 cm⁻¹.

K získání monokrystalického materiálu ligandu **L₃**, byl použit nasycený ethanolový roztok. Tento roztok byl za laboratorní teploty převrstven diethyletherem a nechán volně chladnout z laboratorní teploty na -18 °C. Získaný monokrystalický ligand **L₃** byl podroben rengenostukturální analýze. Z výsledků je patrné, že u substituovaného bispidonového ligandu nedochází k výrazným změnám ve vazebných vzdálenostech a úhlech, které byly nalezeny u analogického nesubstituovaného ligandu **L₁** (viz. Tabulka 3). Nepatrná odchylka byla pozorována u vzdálenosti atomů dusíku N1 a N5, kde přítomnost prostorově náročnějších atomů bromu vede k zvětšení vzdálenosti mezi nimi o cca 1,5Å (N1-N5 5,963Å a N1-N5 4,463Å).

Tabulka 3 Vybrané geometrické parametry sloučeniny **L₃** a **L₁**.

	Délka vazeb [Å]			Vazebné úhly [°]	
	L₃	L₁¹⁴³		L₃	L₁¹⁴³
Br2-C18	1,905 (4)		Br2-C18-N4	115,07 (2)	
C18-N4	1,315 (3)	1,341 (2)	C18-N4-C17	116,96 (2)	117,22
N4-C17	1,343 (3)	1,340 (2)	N4-C17-C4	114,81 (2)	115,53
C17-C4	1,515 (4)	1,525 (2)	C17-C4-N1	110,65 (2)	109,92
C4-N1	1,459 (3)	1,467 (2)	C4-N1-C3	113,64 (2)	119,31
N1-C3	1,467 (3)	1,471 (2)	C6-N2-C23	110,51 (2)	110,12
N1-C22	1,471 (3)	1,472 (2)	N2-C23-C24	114,11 (2)	112,76
N1-N2	2,907 (3)	2,935 (2)			
N1-N5	5,963 (3)	4,463 (2)			



Obrázek 12 ORTEP diagram molekuly **L₃**. Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50% pravděpodobností. Pro přehlednost struktury nejsou vykresleny vodíkové atomy.

Syntéza bispidonového komplexu železa (**FeL_xoct**) je založena na reakci připraveného bispidonového ligandu s 2-ethylhexanoátem železnatým. Výsledná molekula bispidonového komplexu je tvořena kationtovou částicí [BispiFe(2-ethylhexanoát)]⁺, která je kompenzována aniontovou částicí [(2-ethylhexanoát)]⁻ (viz. Schéma 15).

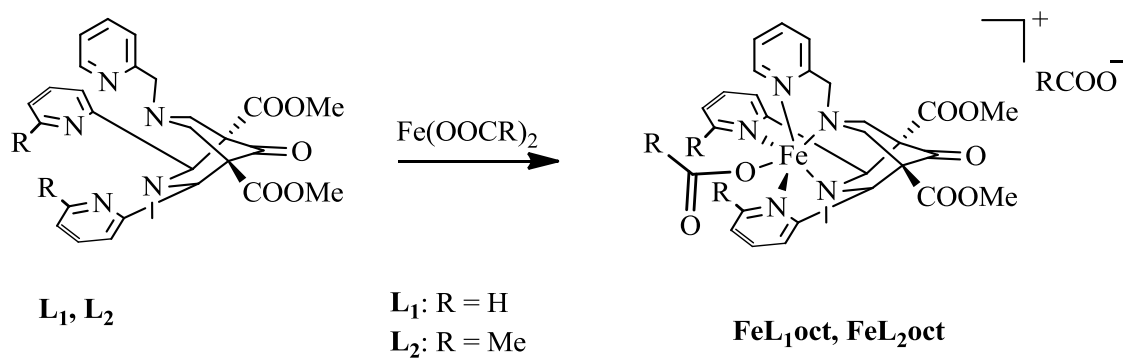


Schéma 15 Přípravy bispidonových komplexů železa prekurzorů **FeL₁oct**, **FeL₂oct**.

V tomto kroku, kde reakcí 2-ethylhexanoátu železnatého se substituovaným či nesubstituovaným bispidonovým ligandem (**L₂**, **L₁**) vzniká bispidonový komplex železa (**FeL_xoct**), bylo zapotřebí reakci provádět v inertní atmosféře. Důvodem je oxidace vznikajícího komplexu a nestálost 2-ethylhexanoátu železnatého na vzduchu. V případě bispidonového komplexu substituovaného bromem za daných reakčních

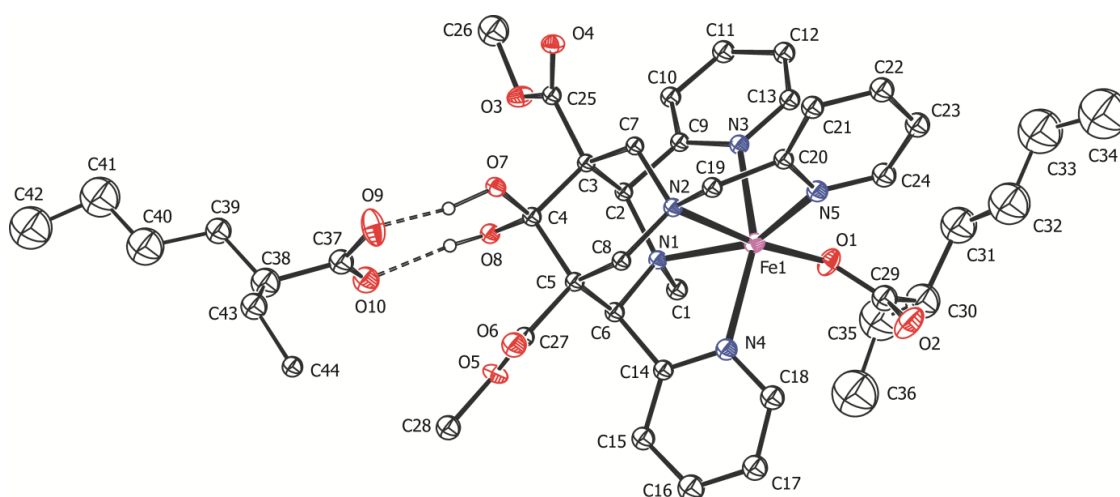
podmínek nedocházelo ke koordinaci, proto se nám nepodařilo železnatý komplex připravit.

Připravené sloučeniny **FeL₁oct**/ **FeL₂oct** jsou na vzduchu stálé, kanárkově žluté pevné látky, která jsou rozpustné v celé řadě rozpouštědel jako je například toluen, aceton, acetonitril, methanol, organické estery a halogenované alkany. Výsledné Fe-bispidonové produkty vzhledem ke svým přirozeným paramagnetickým vlastnostem, nemohly být úspěšně charakterizovány pomocí NMR spektroskopie. Z tohoto důvodu byla pro charakterizaci použita infračervená spektroskopie, hmotnostní spektrometrie a rentgenostrukturní analýza. V MS spektru byl pozorován kationtový komplex Fe(II) a M-H₂O. Pozitivní-ion MS (MeCN) **FeL₁oct**: $m/z = 714$ (100%) [M-H₂O]⁺, 732 [M]⁺. Pozitivní-ion MS (MeCN) **FeL₂oct**: (MeCN): $m/z = 742$ (100%) [M-H₂O]⁺, 760 [M]⁺.

Rekrystalizací **FeL₁oct** z organických rozpouštědel byly získány solvatované molekuly s různým složením. Velmi dobře popsany solvatovaný **FeL₁oct·0.75CH₂Cl₂**, který byl získán ze směsi dichlormethan-diethyl ether, byl potvrzen pomocí CHN analýzou. Obsah železa ($5,7 \pm 0,2$ hm. %) byl stanoven pomocí absorpční atomové spektroskopie. Hodnota pozorovaného magnetického momentu diskutovaného solvátu **FeL₁oct·0.75CH₂Cl₂** ($\mu_{\text{eff}} = 4,85$ B.M.) je velmi blízká hodnotě spinu očekávané u vysoko-spinové železnaté jednotky ($S = 2$) s oktaedrickým okolím a je srovnatelná s hodnotami nalezenými u podobných komplexů.⁵ Absorpční pásy, charakteristické pro přítomnost esterových a karboxylových skupin, byly nalezeny v IR spektrech **FeL₁oct** v oblasti 1730–1600 cm⁻¹. Vedle nich byly nalezeny rozšířené pásy v oblasti 2654 a 2554 cm⁻¹ charakteristické pro přítomnost hydroxylových funkčních skupin se silnou vodíkovou vazbou. Struktura **FeL₁oct·0.75CH₂Cl₂** byla také charakterizována pomocí rentgenové difrakční analýzy. Pentadentátně vázaný dusíkatý ligand **L₁** (viz. Obrázek 13) je doplněn atomem O1 z 2-ethoxyhxanoatového aniontu a tvoří deformované oktaedrální uspořádání okolo atomu železa, přičemž respektuje sp³ hybridizaci atomu dusíku N2. V ekvatoriálních polohách se nachází atomy dusíku N1, N3, N4 a N5. Další atom dusíku N2 a atom kyslíku O1 zaujímají axiální pozice. Rentgenová difrakční analýza dále také ukázala, že bispidonový ligand je hydratován za vzniku geminálního diolu při komplexaci železnatého kationtu. Obě hydroxylové skupiny vázané na atom uhlíku C4 jsou spojeny

vodíkovou vazbou k 2-ethoxyhexanoatovému párovému iontu [$O7 \cdots O9 = 2.638(6)$; $O8 \cdots O10 = 2.551(6)$ Å].

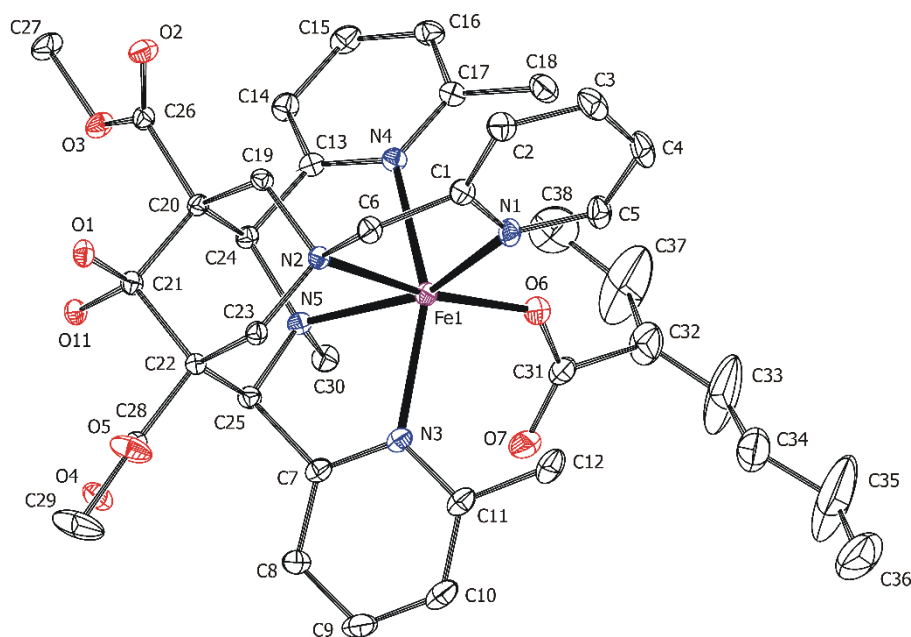
Porovnáním popisovaného komplexu železa **FeL₁oct** se strukturně podobnými sloučeninami uvedenými v literatuře (**(FeL₁Cl)Cl·H₂O** a **(FeL₁SO₄)·2MeOH**¹⁴⁴ bylo zjištěno, že se jedná o sloučeniny, kde centrální atom železa je analogicky heaxakoordinovaný a geometrické okolí atomu železa je možno popsat také jako deformovaný oktaedr. Porovnáním vazebných vzdáleností připraveného bispidonového komplexu železa (**FeL₁oct·0.75CH₂Cl₂**) s komplexy **FeL₁Cl** a **FeL₁SO₄**¹⁴⁴ lze konstatovat, že hodnoty vazebných vzdáleností jsou velmi podobné u všech zmiňovaných komplexů (0,001 – 0,085 Å pro vazby Fe-N). Současně nebyly nalezeny velké odchylky u hodnot vazebných úhlů, pouze v případě úhlu N3-Fe1-N4 lze pozorovat větší shodu s komplexem **FeL₁Cl** (N3-Fe1-N4 151,39° vs. N3-Fe1-N4 151,82 (6)°), což může být způsobeno přítomností stericky náročnější skupiny –OSO₃ ve sloučenině **FeL₁SO₄** (viz. Tabulka 4).



Obrázek 13 ORTEP diagram molekuly **FeL₁oct**. Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50% pravděpodobností. Pro přehlednost struktury nejsou vykresleny atomy rozpouštědla (CH₂Cl₂) a většiny vodíkových atomů.

Monokrystalický materiál sloučeniny **FeL₂oct** vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu byl získán opatrným převrstvením nasyceného acetonitrilového roztoku **FeL₂oct** diethyletherem. Takto připravený monokrystal **FeL₂oct · Et₂O** byl charakterizován pomocí rentgenostrukturní analýzy. Molekulová struktura **FeL₂oct** ukázala na přítomnost šestikoordinovaného atomu železa. Geometrické okolí atomu železa je uspořádáno do deformovaného oktaedru, kde atomy dusíku N1, N3, N4 a N5 se nacházejí v ekvatoriálních polohách, zatímco atom dusíku N2 a atom kyslíku

O6 jsou umístěny v axiálních pozicích. Získaná data o koordinační sféře a geometrickém okolí atomu železa u komplexu **FeL₂oct** jsou velmi podobná s daty získanými z literatury pro podobné komplexy železa. Porovnáním získaných parametrů (vazebných vzdáleností [Å] a vazebných úhlů [°]) z molekulové struktury připraveného **FeL₂oct** s daty získanými pro podobné sloučeniny **FeL₁Cl** a **FeL₁SO₄** popsané v literatuře,¹⁴⁴ bylo zjištěno, že analogicky jako u **FeL₁oct** jsou získané parametry velmi podobné. Hodnoty vazebných vzdáleností nalezených v molekule **FeL₂oct** se liší od hodnot uvedených v literatuře pro analogické sloučeniny jen nepatrně (0,001 – 0,204 Å pro vazby Fe-N). Podobně tomu je i u nalezených hodnot vazebných úhlů, které se skoro neliší od hodnot podobných sloučenin známých z literatury (viz. Tabulka 4). Obdobně jako u **FeL₁oct** byla nalezena nepatrně větší podobnost vazebného úhlu N3-Fe1-N4 s komplexem **FeL₁Cl** popsáním v literatuře (N3-Fe1-N4 151,56° vs. N3-Fe1-N4 151,82 (6)°).¹⁴⁴



Obrázek 14 ORTEP diagram molekuly **FeL₂oct**. Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50% pravděpodobnost. Pro přehlednost struktury nejsou vykresleny atomy kompenzujícího 2-ethylehanového ligandu, vodíkové atomy a atomy diethyletheru.

Tabulka 4 Vybrané geometrické parametry popisující koordinační sféru atomu železa ve sloučeninách $\text{FeL}_1\text{oct}\cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$, FeL_2oct , FeL_1Cl , a FeL_1SO_4 .

	Délka vazeb [Å]			
	FeL_1oct	FeL_2oct	$\text{FeL}_1\text{Cl}^{144}$	$\text{FeL}_1\text{SO}_4^{144}$
Fe1-N1	2,195 (4)	2,195 (5)	2,194 (2)	2,181 (2)
Fe1-N2	2,338 (4)	2,313 (3)	2,362 (2)	2,376 (2)
Fe1-N3	2,172 (5)	2,221 (3)	2,142 (2)	2,192 (2)
Fe1-N4	2,228 (3)	2,347 (4)	2,182 (2)	2,143 (2)
Fe1-N5	2,158 (3)	2,185 (4)	2,134 (2)	2,129 (2)
Fe1-O1	1,981 (4)	1,993 (5)		2,015 (2)
Fe1-Cl1			2,416 (1)	

	Vazebné úhly [°]			
	FeL_1oct	FeL_2oct	$\text{FeL}_1\text{Cl}^{144}$	$\text{FeL}_1\text{SO}_4^{144}$
O1-Fe1-N2	173,15 (2)	167,52 (1)		
N1-Fe1-N2	79,15 (1)	77,32 (1)	78,27 (5)	78,27 (7)
N1-Fe1-N5	153,36 (2)	155,24 (1)		
N2-Fe1-N3	88,02 (1)	87,18 (9)	86,15 (5)	88,82 (8)
N2-Fe1-N4	89,84 (1)	91,57 (9)	94,12 (5)	86,08 (7)
N2-Fe1-N5	77,33 (1)	77,33 (1)	76,00 (5)	78,39 (8)
N3-Fe1-N4	151,39 (2)	151,56 (1)	151,82 (6)	155,55 (9)
N3-Fe1-N5	76,70 (1)	76,15 (1)	76,48 (6)	77,15 (8)

5.2 Vliv FeL_1oct a FeL_2oct na zasychání alkydových pryskyřicích

Dobrá rozpustnost substituovaných i nesubstituovaných oktoátových FeL_xoct komplexů v nepolárních organických rozpouštědlech umožňuje studovat aktivitu zasychání v širokém rozsahu koncentrací. Účinnost komplexů byla studována v rozpouštědlových alkydových pryskyřicích ftalového typu různé olejové délky modifikovaných sójovým olejem (**S40**, **S50** a **S60**). Byly sledovány jak mechanické vlastnosti jako časy zasychání (τ_1 a τ_2) a relativní tvrdost alkydových filmů ($H_{\text{rel};5\text{d}}$ a $H_{\text{rel};100\text{d}}$) pro systémy obsahující různou koncentraci sikativ, tak i mechanismus zasychání pomocí infračervené spektroskopie.

5.2.1 Mechanické vlastnosti

5.2.1.1 Krátký sójový alkyd

Pro srovnání dosažených výsledků s připravenými substituovanými i nesubstituovanými oktoátovými FeL_xoct komplexy byl použit komerčně dostupný **Co-Nuodex**. V případě **Co-Nuodex** výrobce doporučuje dávkování 0,1 hm% přepočteno na čistý kobalt pro všechny námi použité alkydové pryskyřice (**S40**, **S50**,

S60). V literatuře O. Preininger popisuje rychlejší zasychání krátkého sójového alkydu (S40) při dávkování komerčního sikativu **Co-Nuodex** 0,06 hm%, oproti doporučenému množství dle výrobce. Proto budou výsledky pro krátký alkyd porovnávány i s koncentrací **Co-Nuodex** 0,06 hm%.¹⁴⁵

Z měření dob zasychání krátkého alkydu s použitím různých koncentrací **FeL₁oct** bylo patrné, že námi připravený komplex má velmi dobré sikativační účinky v širokém rozsahu koncentrací. V průběhu testování bylo dosaženo nejkratších časů, jak při zasychání do prvního stupně, tak při celkové době zasychání za použití koncentrace 5×10^{-2} hm.% **FeL₁oct**. Tyto časy jsou výrazně kratší oproti použití optimální koncentrace **Co-Nuodexu**. (τ_1 0,8 h a τ_2 3,1 h **FeL₁oct**, τ_1 2,7 h a τ_2 6,9 h **Co-Nuodex**). Vyšší rychlost zasychání se projevila na relativní tvrdosti filmu, která sice v počátcích zasychání vykazuje vyšší hodnoty (37,2 %) oproti komerčnímu Co sikativu (23,3 %), ale po 100 dnech dosahuje 49,8 % v případě **FeL₁oct** a 58,5 % pro **Co-Nuodex**.

Pokud bychom chtěli nahrazovat komerční Co sikativ za bispidonový sikativ železa, tak aby procesy zasychání byly téměř identické, jeví se jako ideální koncentrace 1×10^{-3} hm%. Použitím uvedené koncentrace bylo dosaženo celkové doby zasychání 6,5 h a 51,1 %-ní relativní tvrdosti po 100 dnech (**Co-Nuodex** 6,9 h a 58,5 %). Z toho je patrné, že lze snížit absolutní množství použitého kovu (sikativa) při zachování téměř stejných finálních mechanických vlastností.

V případě použití substituovaného **FeL₂oct** je zřejmí vliv methylového substituentu na sikativační aktivitu. Zmíněný komplex stále vykazuje katalyzační účinky, ale v menším rozsahu koncentrací a nedosahuje tak dobrých výsledků jako nesubstituovaný analog. Významných výsledků bylo dosaženo pouze v rozmezí koncentrací od 5×10^{-2} do 5×10^{-3} hm.%, kdy u všechny vzorků celková doba zasychání nepřesáhla 10 h. V tomto intervalu studovaných koncentrací stojí za zmínku koncentrace 5×10^{-2} hm.%, u které vzorky vykazují vlastnosti zasychání připomínající výrobcem doporučenou koncentrací **Co-Nuodexu** (0,1 hm%). Zasychání do prvního stupně je sice o něco rychlejší (3 h), ale celková doba zasychání je naprosto shodná (7,6 h) s komerčním Co sikativu ($\tau_1 = 5,5$ h, $\tau_2 = 7,6$ h). Relativní tvrdosti filmu **FeL₂oct** je v porovnání s **Co-Nuodexem** (5 dní 20,1 % a 100 dní 61,2 %) v první fázi zasychání o pár procent vyšší (23,1 %), ale po 100 dnech je o poznání nižší (51,1 %).

Tabulka 5 Doby zasychání a relativní tvrdost zkušebních nátěrů alkydu krátké olejové délky **S40**.

FeL₁oct					FeL₂oct				
Fe konc.	τ_1^a	τ_2^b	$H_{5d}^{rel.c}$	$H_{100d}^{rel.d}$	Fe konc.	τ_1^a	τ_2^b	$H_{5d}^{rel.c}$	$H_{100d}^{rel.d}$
hm. %	(h)	(h)	(%)	(%)	hm. %	(h)	(h)	(%)	(%)
5×10^{-2}	0,8	3,1	37,2	49,8	5×10^{-2}	3,0	7,6	23,1	51,1
1×10^{-2}	3,1	4,2	37,0	48,9	1×10^{-2}	4,2	8,1	24,3	49,9
5×10^{-3}	0,8	3,3	34,2	47,5	5×10^{-3}	6,9	8,6	24,7	50,4
1×10^{-3}	4,6	6,5	39,4	51,1	1×10^{-3}	20,8	>24	24,4	50,4
5×10^{-4}	6,2	6,9	35,2	47,4	5×10^{-4}	>24	>24	24,4	51,1

Komerční sikativa					
	konc. kovu	τ_1^a	τ_2^b	$H_{5d}^{rel.c}$	$H_{100d}^{rel.d}$
	hm. %	(h)	(h)	(%)	(%)
Co Nuodex ¹⁴⁵	1×10^{-1}	5,5	7,6	20,1	61,2
Co Nuodex ¹⁴⁵	6×10^{-2}	2,7	6,9	23,3	58,5
BORCHI@OXY – Coat (Fe)	5×10^{-3}	0,4	9,9	-	-
BORCHI@OXY – Coat (Fe)	1×10^{-3}	0,8	6,7	-	-

[a] Doba zasychání. [b] Celkový čas zasychání. [c] Relativní tvrdost po 5 dnech. [d] Konečná relativní tvrdost měřená po 100 dnech.

Komerční bispidonový sikativ **BORCHI@OXY – Coat (Fe)** dosahuje optimální sikativační účinnosti při koncentraci 1×10^{-3} hm.%. Při této koncentraci systém zaschne za 6,7h, což je prakticky stejný čas dosažený **FeL₁oct** o stejné koncentraci (6,5h). Zvýšením koncentrace sikativa **BORCHI@OXY – Coat (Fe)** v **S40** dojde k přesikativování systému a čas zaschnutí filmu vzroste. Sikativ **FeL₂oct** v porovnání s komerčním sikativem dosahuje horších časů zasychání.

5.2.1.2 Střední sójový alkyd

Vedle výše popsaného krátkého alkydu byl studován čas zasychání středního sójového alkydu. Pro zrychlení zasychání alkydové pryskyřice o střední olejové délce byly opět zvoleny námi připraveny katalyzátory **FeL₁oct** a **FeL₂oct**. Obě tyto sikativa byla použita v širokém intervalu koncentrací. Oproti zasychání krátké alkydové pryskyřice se při použití vyšších koncentrací sikativa viditelně projevil efekt přesikativování. Tento nežádoucí jev obvykle spočívá v tom, že zasychání probíhá na povrchu filmu příliš rychle a již v počátcích zasychání se vytvoří na povrchu filmu kompaktní tenká vrstva tuhého filmu. Tato vrstva razantně zhoršuje difuzi vzduchu (kyslíku) do zbylé části filmu a rychlost zasychání rapidně klesá. Nejvíce se přesikativování projevilo u koncentrace 5×10^{-2} hm.% komplexu **FeL₁oct**, kdy zasychání do prvního stupně proběhlo velmi rychle (0,8 h), ale celkový čas zasychání přesáhl 10 h (11,5 h). Velmi podobné chování bylo pozorováno u **FeL₂oct** při použití koncentrace 1×10^{-1} hm.% ($\tau_1 = 0,7$ h a $\tau_2 = 10$ h). Snižováním množství použitého sikativu bylo dosaženo až optimální koncentrace pro střední alkydovou pryskyřici. V případě **FeL₁oct** se jedná o koncentraci 5×10^{-3} hm.%, při které film zasychal do prvního stupně 0,8 h a celková doba zasychání byla 4,6 h. Optimální koncentrace **FeL₂oct** byla 1×10^{-2} hm.%, kdy film zasychal 0,8 h do prvního stupně a 4,9 h byla jeho celková doba zasychání. Tato studie ukázala, že oba sikativy prokazují vyšší katalytickou aktivitu při výrazně nižší koncentraci, než je známo u komerčně používaného **Co-Nuodex** ($\tau_1 = 5,2$ h a $\tau_2 = 6,7$ h).

V porovnání s komerčně dostupným **BORCHI@OXY – Coat (Fe)** sice námi připravené sikativy **FeL₁oct** a **FeL₂oct** dosahují rychlejšího zasychání do prvního stupně, ale celkový čas zasychání je téměř totožný.

Se snižující se koncentrací studovaných železnatých sikativ lze v počátcích zasychání pozorovat rychleji rostoucí hodnoty relativní tvrdosti, ale po 100 dnech mají všechny zaschlé filmy velmi podobnou relativní tvrdost (**FeL₁oct** $46,7 \pm 2,3$ %, **FeL₂oct** $50,7 \pm 2,1$ %). Literatura uvádí relativní tvrdost filmů při použití sikativu **Co-Nuodex** a koncentraci 0,1 hm.%, která dosahuje 54,1 %.¹⁴⁵

Tabulka 6 Doby zasychání a relativní tvrdost zkušebních nátěrů alkydu střední olejové délky **S50**.

FeL₁oct					FeL₂oct				
Fe konc.	τ_1^a	τ_2^b	$H_{rel. 5d}^c$	$H_{rel. 100d}^d$	Fe konc.	τ_1^a	τ_2^b	$H_{rel. 5d}^c$	$H_{rel. 100d}^d$
hm. %	(h)	(h)	(%)	(%)	hm. %	(h)	(h)	(%)	(%)
5×10^{-2}	0,8	11,5	19,2	46,8	1×10^{-1}	0,7	10,0	18,2	52,8
1×10^{-2}	0,9	5,0	20,1	48,9	5×10^{-2}	0,9	6,2	20,3	52,0
5×10^{-3}	0,8	4,6	19,0	46,7	1×10^{-2}	0,8	4,9	21,0	51,5
1×10^{-3}	1,5	6,2	26,4	46,7	5×10^{-3}	1,7	5,4	26,3	49,9
5×10^{-4}	1,5	6,5	27,1	44,4	1×10^{-3}	2,3	6,9	27,6	48,7
1×10^{-4}	22,3	>24	-	-					

Komerční sikativa					
	konc. kovu	τ_1^a	τ_2^b	$H_{rel. 5d}^c$	$H_{rel. 100d}^d$
	hm. %	(h)	(h)	(%)	(%)
Co Nuodex¹⁴⁵	1×10^{-1}	5,2	6,7	14,7	54,1
BORCHI@OXY – Coat (Fe)	5×10^{-3}	1,0	3,23	-	-
BORCHI@OXY – Coat (Fe)	1×10^{-3}	2,6	7,1	-	-
BORCHI@OXY – Coat (Fe)	5×10^{-4}	4,54	7,9	-	-

[a] Doba zasychání. [b] Celkový čas zasychání. [c] Relativní tvrdost po 5 dnech. [d] Konečná relativní tvrdost měřená po 100 dnech.

5.2.1.3 Dlouhý sójový alkyd

Nakonec byl studován také dlouhý sójový alkyd. U dlouhého alkydu **S60** není zřetelný žádný vliv přesikatívování ani při použití koncentrace 0,1 hm.% Fe. Z výsledků je také patrný trend snižující se sikativační aktivity s klesající koncentrací katalyzátoru. Optimální koncentrace obou Fe sikativ je 1×10^{-1} hm.%, kdy filmy dosahují celkové doby zasychání kratší než 4 h (**FeL₁oct** 3,9 h, **FeL₂oct** 3,1 h). Pro srovnání komerčně dostupný **Co-Nuodex** dosahuje při koncentraci 1×10^{-1} hm.% celkové doby zasychání 4,6 h. V rozmezí koncentrací 1×10^{-1} až 1×10^{-2} hm.% Fe v katalyzátoru lze z celkového času zasychání obou železnatých sikativ usuzovat na mírně vyšší sikativační aktivitu komplexní sloučeniny **FeL₂oct**.

Požítí vyšších koncentrací komerčního **BORCHI@OXY – Coat (Fe)** v systému **S60** bylo omezeno jeho mísitelností s alkydovou pryskyřicí. Vyšší koncentrace než 1×10^{-2} hm.% tvořily jemné emulze na povrchu filmu. I přes horší mísitelnost v alkydové pryskyřici dosahoval **BORCHI@OXY – Coat (Fe)** lepších výsledků se srovnatelnými koncentracemi **FeL₁oct** a **FeL₂oct**. Oproti tomu **FeL₁oct** a **FeL₂oct** bylo možno použít i ve vyšších koncentracích a tím zkrátit dobu zasychání filmu pod 4h.

Vývoj relativní tvrdosti v čase mají zkušební nátěry s obsahem **FeL₁oct** i **FeL₂oct** téměř shodný a dosahují i prakticky stejných finálních hodnot (**FeL₁oct** $27,9 \pm 2,2$ %, **FeL₂oct** $26,6 \pm 3,1$ %). Z literatury je známa relativní tvrdost filmů při katalýze **Co-Nuodexu** o koncentraci 0,1 hm.%, která dosahuje 39,4 %.¹⁴⁵

Tabulka 7 Doby zasychání a relativní tvrdost zkušebních nátěrů alkydu dlouhé olejové délky **S60**.

FeL₁oct					FeL₂oct				
Fe konc.	τ_1^a	τ_2^b	$H_{rel.}^c$ 5d	$H_{rel.}^d$ 100d	Fe konc.	τ_1^a	τ_2^b	$H_{rel.}^c$ 5d	$H_{rel.}^d$ 100d
hm.%	(h)	(h)	(%)	(%)	hm.%	(h)	(h)	(%)	(%)
1×10^{-1}	0,8	3,9	16,7	30,1	1×10^{-1}	1,8	3,1	17,4	30,2
5×10^{-2}	1,5	6,1	16,0	30,0	5×10^{-2}	2,7	5,0	16,3	30,0
1×10^{-2}	5,4	8,5	15,1	28,2	1×10^{-2}	5,4	7,1	14,3	27,9
5×10^{-3}	9,2	10,4	15,4	27,8	5×10^{-3}	6,9	10,8	14,2	26,9
1×10^{-3}	>24	>24	11,0	25,7	1×10^{-3}	23,1	>24	14,1	23,8

Komerční sikativa					
	konc. kovu	τ_1^a	τ_2^b	$H_{rel.}^c$ 5d	$H_{rel.}^d$ 100d
	hm.%	(h)	(h)	(%)	(%)
Co Nuodex ¹⁴⁵	1×10^{-1}	0,8	4,6	9,3	39,4
BORCHI@OXY – Coat (Fe)	1×10^{-2}	0,8	4,6	-	-
BORCHI@OXY – Coat (Fe)	5×10^{-3}	0,8	4,8	-	-

[a] Doba zasychání. [b] Celkový čas zasychání. [c] Relativní tvrdost po 5 dnech. [d] Konečná relativní tvrdost měřená po 100 dnech.

5.2.2 FTIR spektroskopie

Pro monitorování samotného autooxidačního procesu studovaných alkydových pryskyřic byla využita FTIR spektroskopie s časovým rozlišením. Přiřazení pásů charakteristických vibrací je uvedeno v Tabulce 8. Hlavní pozornost byla věnována antisymetrické vibraci CH skupin obsažené v *cis* CH=CH jednotce, která se nachází v oblasti okolo 3008 cm^{-1} . Tato charakteristická vibrace je hlavním nástrojem k monitorování a určení rychlosti autooxidačního procesu.^{87, 113} Integrální plocha pásu vibrace odpovídá koncentraci systému dvou izolovaných dvojných vazeb, které v průběhu autooxidačního procesu vytvářejí konjugovaný systém dvojných vazeb (viz. ROOH ve Schéma 14).¹⁰⁰ Během sledování autooxidačního procesu byly dále pozorovány změny pásů v oblasti kyvadlových vibrací CH skupin. Rostoucí intenzita pásu při 989 cm^{-1} ukazuje na vznik hydroperoxidů obsahující *cis-trans* konjugované dvojně vazby. Intenzita tohoto pásu po určité době dosáhne maxima (v čase t_{konj}) a následně dochází k jeho poklesu. Toto snižování je způsobeno atakem konjugovaných dvojných vazeb radikály, které vznikají v průběhu autooxidačního procesu. Reakce těchto radikálů s reaktivními dvojnými vazbami zbytků mastných kyselin mají za následek jejich vzájemné zesítnění. Současně dochází ke vzniku izolovaných dvojných vazeb v konfiguraci *trans*, kdy jejich koncentrace je definována intenzitou pásu při 974 cm^{-1} .

Tabulka 8 Přiřazení FTIR pásů pro alkydy **S40**, **S50** a **S60**.

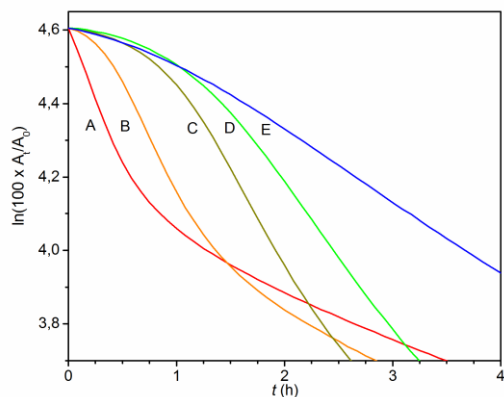
Vlnová délka [cm^{-1}]	Vibrační mód
3520	$\nu(\text{O-H})$ izolovaná
3410	$\nu(\text{O-O-H})$
3300	$\nu(\text{O-H})$ H-vazba
3008	$\nu_{\text{as}}(\text{cis-C=C-H})$
2926	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$
2854	$\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$
1708	$\nu(\text{C=O})$ nasycený aldehyd
1690	$\nu(\text{C=O})$ nenasycený aldehyd
989	<i>cis-trans</i> konjugovaná C=C-H kyvadlová
974	izolovaná <i>trans</i> -C=C-H kyvadlová
712	(<i>cis</i> -C=C-H) deformační v rovině; $-(\text{CH}_2)_n-$ skeletální vibrace řetězce

5.2.2.1 Krátký sójový alkyd

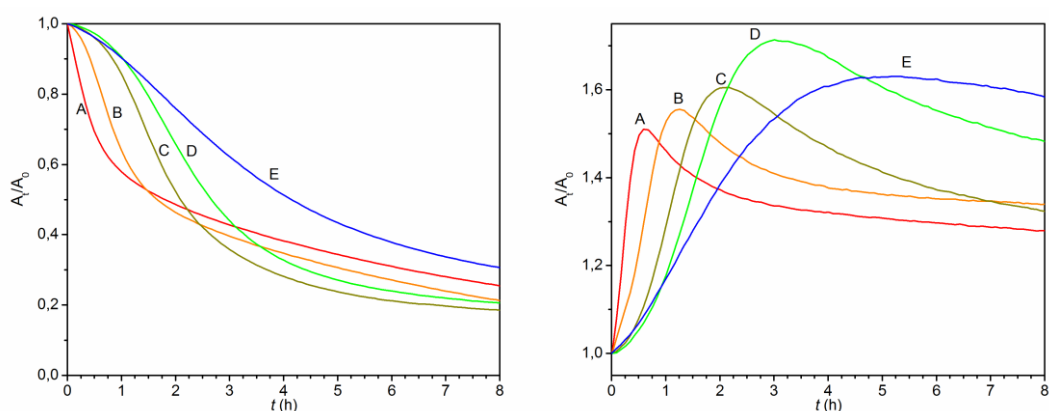
Na příkladu alkydové pryskyřice **S40** je vidět časový vývoj integrální intenzity pásu vibrace při 3008 cm^{-1} v závislosti na rozdílné koncentraci **FeL₁oct** (viz. Graf 2 vlevo). Výrazný pokles intenzity pásu byl pozorován u koncentrací sikativ 1×10^{-2} hm. % (**B**), 5×10^{-3} hm. % (**C**), 1×10^{-3} hm. % (**D**), 5×10^{-4} hm. % (**E**), který má za následek, že polovina substrátu je spotřebována již během několika prvních hodin, což dobře koreluje s krátkým časem zasychání (viz. Tabulka 10). V případě koncentrace 5×10^{-2} hm. % (**A**) je patrné přesikatívování použitím nadměrného množství **FeL₁oct** sikativa. Tím dochází ke zpomalení rychlosti reakce ještě před dosažením konverze 50 (viz. Graf 2 vlevo, křivka **A**). Graf integrální závislosti koncentrace **B** ukazuje na mírné přesikatívování, které pouze lehce deformuje ideální křivku.

Z předchozích kinetických experimentů na modelovém systému ethylinoleátu vyplývá, že počátek autooxidačního procesu může být považován za reakci pseudo-prvního řádu.⁸⁷ Nicméně jako přiblížení lze použít pouze pro kapalné systémy syčené vzdušným kyslíkem. V případě alkydových pojiv jsou tyto podmínky splněny přibližně do konverze 50 % ($t \leq t_{50\%}$), což odpovídá okamžiku, kdy systém tuhne a difúze kyslíku se stává určujícím procesem.

Pro systémy **B-E** je časová závislost v logaritmickém měřítku téměř lineární s velmi krátkou indukční dobou ($IT = 0,11 - 0,56\text{ h}$) (viz. Graf 1). V souladu se získanými dobami zasychání (τ) je patrné, že zvýšení koncentrace vede k vzestupu reakčních koeficientů a zkrácení indukční doby. Při vyšší koncentraci kovů (systém **A**) jsou patrné známky předávkování sikativem a dochází k odchýlení od linearit. Tato odchylka je patrná již při 40% konverzi (viz. Graf 2 vlevo). I když tento systém poskytuje nejvyšší rychlostní konstantu ($-k_{CH,max} = 0,80\text{ h}^{-1}$), autooxidace alkydu začíná být méně účinná, již přibližně po 1,5 hodině, protože spotřeba kyslíku je vyšší než jeho difúze do vrstvy i při nízké konverzi substrátu. Autooxidace na povrchu je pravděpodobně příliš rychlá, což vede k rychlé tvorbě silně zesíťovaného povrchového filmu, který značně zpomaluje difúzi kyslíku.



Graf 1 Graf časové závislosti integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} v logaritmickém měřítku v systému **S40** a různých koncentrací **FeL₁oct**.



Graf 2 Graf časové závislosti relativní integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} (vlevo) a graf časové závislosti relativní absorbance pásu při 989 cm^{-1} (vpravo) v systému **S40** a různých koncentrací **FeL₁oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 9.

Jak již bylo zmíněno výše, během autooxidace dochází k přeměně izolovaných dvojných vazeb na konjugované dvojně vazby. V Grafu 2 (vpravo) je vidět, jak zpočátku autooxidačního procesu narůstá koncentrace konjugovaných dvojných vazeb. V momentě dostatečného množství těchto reaktivních míst, je radikály začnou atakovat. S rostoucím časem těchto ataků přibývá, až se počet adičních reakcí vyrovná reakcím produkujícím konjugované vazby a intenzita pásu 989 cm^{-1} dosáhne svého maxima (t_{konj}). Od tohoto bodu již převládají adiční reakce a pás CH vibrace konjugovaného systému dvojných vazeb začne ztrácet na intenzitě.

Nejkratšího času potřebného k dosažení maxima pásu při 989 cm^{-1} bylo dosaženo u koncentrace **A** za 0,59 h, oproti tomu nejvyšší intenzity pásu dosáhla koncentrace **D** až o přibližně 2,5 hodiny později. Z toho lze usuzovat, že v krátkém alkydu **FeL₁oct** podporuje nejen rozklad peroxidických vazeb, ale i síťující reakce. Tabulka 6 ukazuje trend narůstajících rychlostí reakce ($-k_{\text{CH,max}}$) se zvyšující se

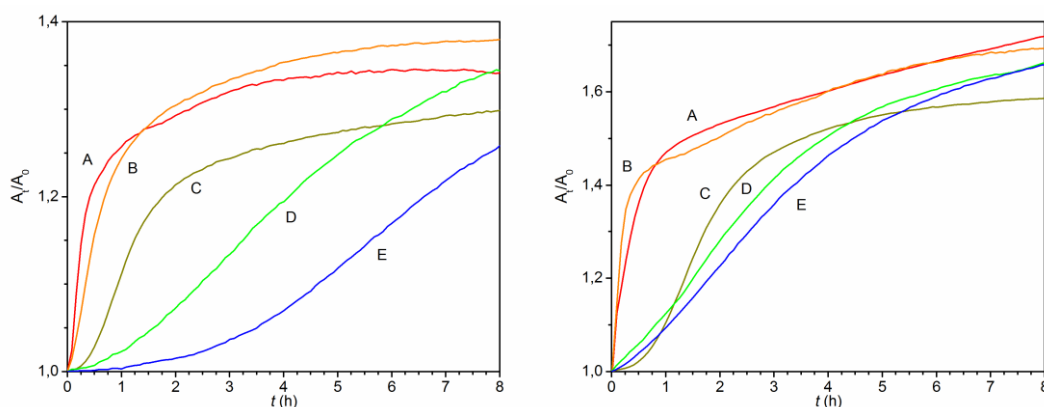
koncentrací sikativu a zároveň zkracování času potřebného k dosažení maxima koncentrace konjugovaných vazeb. Množství sikativa také stejným způsobem ovlivňuje indukční periodu. Indukční perioda je definována jako čas, než autooxidační proces započne.

Tabulka 9 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici **S40** s různými koncentracemi sikativa **FeL₁oct**.

		FeL₁oct							
	Fe konc.	$-k_{CH, max}^e$	t_{max}^e	$t_{5\%}^f$	$t_{90\%}^f$	$t_{konj.}^g$	$t_{50\%}^f$	IP	τ_2^b
	hm. %	(h ⁻¹)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)
A	5×10^{-2}	0,80	0,17	0,05	25,7	0,59	1,9	0,05	3,1
B	1×10^{-2}	0,63	0,75	0,25	11,6	1,26	1,65	0,11	4,2
C	5×10^{-3}	0,54	1,67	0,61	22	2,17	2,1	0,43	3,3
D	1×10^{-3}	0,42	2,1	0,67	69,7	3,01	2,66	0,53	6,5
E	5×10^{-4}	0,21	2,59	0,68	71	5,26	4,1	0,56	6,9

^b Celkový čas zasychání, ^e maximální rychlostní konstanta ($k_{CH, max}$) nalezena v čase t_{max} , ^f $t_{5\%}$, $t_{50\%}$ a $t_{90\%}$ označují čas kdy je spotřebováno 5, 50 a 90% aktivních CH vazeb, ^g Čas při dosažení maxima pásu při 989 cm⁻¹, IP Indukční perioda.

Adice radikálů na konjugované dvojně vazby má za následek zesílení mastných kyselin a vytvoření filmu. Při tomto procesu vznikají izolované dvojně vazby a jejich stoupající množství odpovídá rostoucí intenzitě pásu při 974 cm⁻¹. Graf 3 (vlevo) znázorňuje vývoj vzniku izolovaných dvojných vazeb s časem při použití různých koncentrací sikativa **FeL₁oct**.

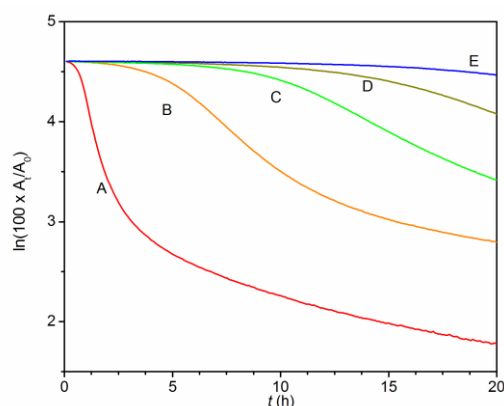


Graf 3 Graf časové závislosti relativní integrální plochy pásu při 974 cm⁻¹ (vlevo) a graf znázorňující vývoj OH vibrací hydroxy a peroxy skupin v čase (vpravo) v systému **S40** a různých koncentrací **FeL₁oct**. Koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 9.

Poslední studovanou částí infračerveného spektra byla oblast 3650-3125 cm⁻¹. Jelikož každá alkydová pryskyřice obsahuje zbytky nezreagovaných karboxylových

kyselin nebo alkoholových skupin OH, nalézá se ve sledované oblasti široký pás. Vrchol pásu se nachází přibližně při 3520 cm^{-1} . V průběhu autooxidačního procesu vznikají hydroperoxidické a alkoholové skupiny. Vibrace jejich OH skupin se ve spektru objevují při 3410 cm^{-1} (hydroperoxidická), 3520 a 3300 cm^{-1} (volných a vázaných skupin OH). Tyto vibrace se přičítají k původnímu pásu, který díky tomu v průběhu času narůstá s novým maximem při 3436 cm^{-1} . Graf 3 (vpravo) znázorňuje nárůst integrální plochy tohoto širokého pásu s časem pro různé koncentrace sikativu **FeL₁oct**.

Pomocí alkydové pryskyřice krátké olejové délky (**S40**) byl testován i potencionální sikativ **FeL₂oct**. Bylo zjištěno, že použitím koncentrace 5×10^{-2} hm.% (**A**) není systém přisikativován a je dosahováno vyšší rychlostní konstanty ($-k_{\text{CH}} = 1,21\text{ h}^{-1}$) než při použití **FeL₁oct**. I přesto nanesený film systému **FeL₂oct/S40** o koncentraci **A** zasychá pomaleji než v případě **FeL₁oct**. To je způsobeno delší inhibiční periodou (**IP**). Tato inhibiční perioda se zvyšuje s klesající koncentrací sikativu **FeL₂oct** v **S40** (viz. Graf 4). Což má za následek prodlužování doby zaschnutí filmu (viz. Tabulka 10).



Graf 4 Graf časové závislosti integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} v logaritmicke měřítku v systému **S40** a různých koncentracích **FeL₂oct**.

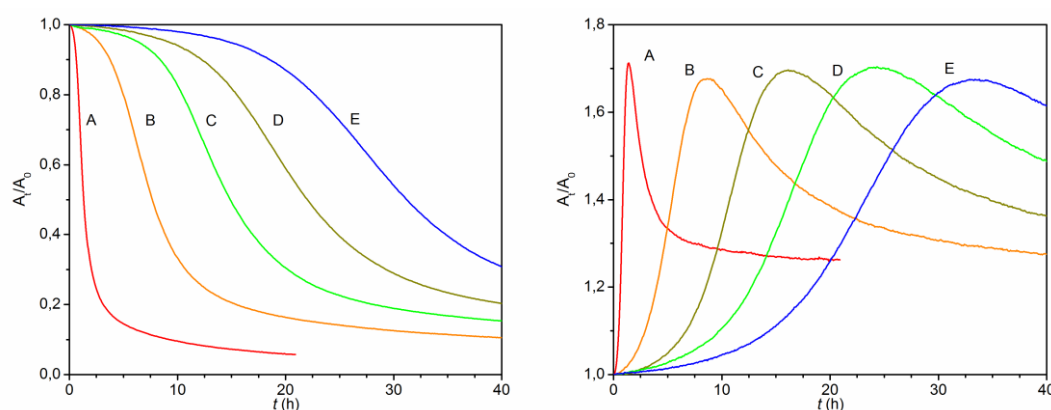
Sledováním systému **FeL₂oct/S40** o různých koncentracích jsme získaly téměř modelové výsledky kinematiky zasychání. Všechny použité koncentrace 5×10^{-2} hm.% (**A**), 1×10^{-2} hm. % (**B**), 5×10^{-3} hm.% (**C**), 1×10^{-3} hm.% (**D**), 5×10^{-4} hm.% (**E**) mají velmi podobné průběhy změn integrální plochy pásu odpovídající sledované aktivní C-H vibrace (3008 cm^{-1}) viz. Graf 5. Dále je u koncentrací **B-E** vidět téměř stejná rychlostní konstanta pro všechny systémy, ale rostoucí **IP** v závislosti na klesající koncentraci kovu v systému (Graf 4).

Tabulka 10 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici **S40** s různými koncentracemi sikativa **FeL₂oct**.

FeL₂oct									
	Fe konc.	$-k_{CH, max}^e$	t_{max}^e	$t_{5\%}^f$	$t_{90\%}^f$	$t_{konj.}^g$	$t_{50\%}^f$	IP	τ_2^b
	hm. %	(h ⁻¹)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)
A	5×10^{-2}	1,21	1,10	0,50	9,30	1,43	1,37	0,17	7,6
B	1×10^{-2}	0,21	7,52	2,78	41	8,69	7,77	1,12	8,1
C	5×10^{-3}	0,13	13,64	6,40	70	16,142	14,88	4,65	8,6
D	1×10^{-3}	0,09	21,89	9,26	>70	24,29	21,00	8,24	>24
E	5×10^{-4}	0,08	29,80	14,80	>70	33,382	31,24	11,83	>24

^b Celkový čas zasychání, ^e maximální rychlostní konstanta ($k_{CH, max}$) nalezena v čase t_{max} , ^f $t_{5\%}$, $t_{50\%}$ a $t_{90\%}$ označují čas kdy je spotřebováno 5, 50 a 90% aktivních CH vazeb, ^g Čas při dosažení maxima pásu při 989 cm^{-1} , IP Indukční perioda.

U systému **FeL₁oct/S40** při použití různých koncentrací sikativa **FeL₁oct** přeměna izolovaných dvojných vazeb na konjugované dvojně vazby probíhá různě intenzivně v závislosti na koncentraci **FeL₁oct**. Oproti tomu při použití koncentrací **A-E** sikativa **FeL₂oct** dosahuje integrální intenzita pásu při 989 cm^{-1} téměř stejného maxima v různých časech ($t_{konj.}$) v závislosti na **IP** (viz. Graf 5 vpravo). Systém **FeL₂oct/S40** o koncentraci **A** potřeboval k dosažení nejvyšší hodnoty 1,42 h. V případě dvou nejnižších koncentrací (**D** a **E**) bylo maxima intenzity pásu dosaženo až po více než 24 h (viz. Graf 5 vpravo).

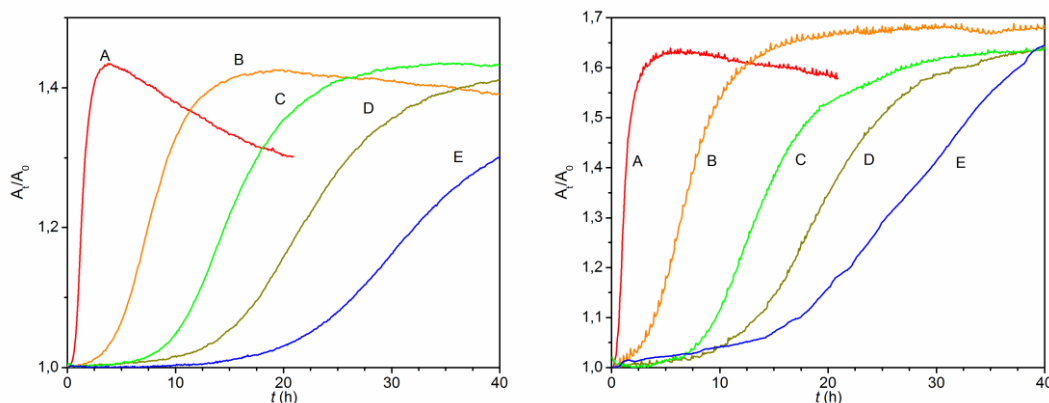


Graf 5 Graf časové závislosti relativní integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} (vlevo) a graf časové závislosti relativní absorbance pásu při 989 cm^{-1} (vpravo) v systému **S40** a různých koncentrací **FeL₂oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 10.

Vývoj intenzity pásu při 974 cm^{-1} odpovídající vzniku izolovaných dvojných vazeb pro koncentrace **A-E** systému **FeL₂oct/S40** je znázorněn na Grafu 6 (vlevo).

Tento proces, jak již bylo popsáno výše, přispívá k zesílení zbytků mastných kyselin a vývoji filmu.

V oblasti odpovídající vibracím OH ($3650-3125\text{ cm}^{-1}$) je vidět u koncentrace **A** velký nárůst integrální plochy pásu, již v prvních hodinách zasychání. Tento jev lze přičíst vysoké koncentraci sikaiva **FeL₂oct**, které generuje hydroperoxydy a produkty jejich rozkladu ve velkém množství. Se snižující se koncentrací sikaiva **FeL₂oct** (**B-E**) je nárůst intenzity pásu pozvolnější a je potřeba více času (>10h) k dosažení maxima viz. Graf 6 vpravo. Nižší koncentrace sikaiva generuje menší počet hydroperoxidů v čase, které jsou prvním krokem autooxidační reakcí. Proto zasychání probíhá pomaleji, oproti sikaivu **FeL₁oct**, u kterého prudký nárůst širokého pásu v oblasti $3650-3125\text{ cm}^{-1}$ probíhá v prvních hodinách (viz. Graf 3 vpravo).

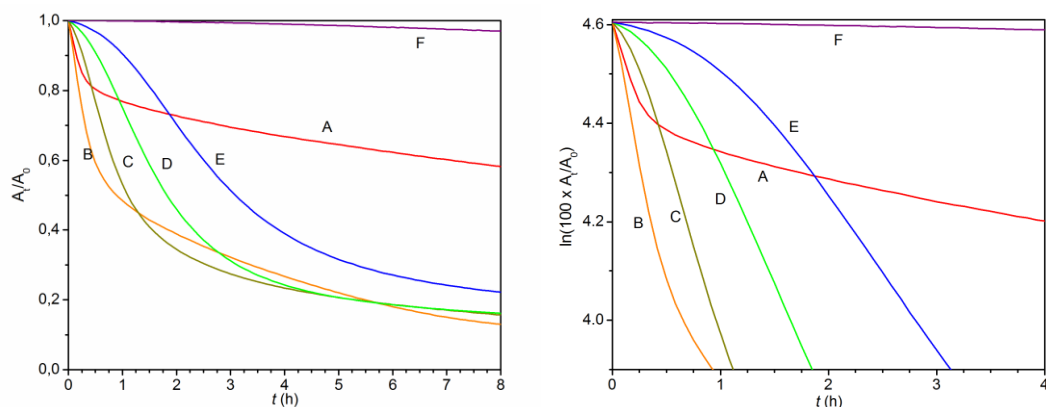


Graf 6 Graf časové závislosti relativní integrální plochy pásu při 974 cm^{-1} (vlevo) a graf znázorňující vývoj OH vibrací hydroxy a peroxy skupin v čase (vpravo) v systému **S40** a různých koncentrací **FeL₂oct**. Koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 10.

5.2.2.2 Střední sójový alkyd

Pro koncentrace $5 \times 10^{-3}\text{ hm.}\%$ (**C**), $1 \times 10^{-3}\text{ hm.}\%$ (**D**), $5 \times 10^{-4}\text{ hm.}\%$ (**E**) je časová závislost v logaritmickém měřítku téměř lineární s velmi krátkou indukční dobou ($IT = 0,2 - 0,6\text{ h}$) (viz. Graf 7 vpravo). V souladu se získanými dobami zasychání (τ) je patrné, že zvýšení koncentrace vede k vzestupu reakčních koeficientů a zkrácení indukční doby. Při vyšší koncentraci kovů ($1 \times 10^{-2}\text{ hm.}\%$, systém **B**), kde první známky předávkování byly doloženy pomocí mechanických zkoušek, dochází k odchýlení od linearity. Tato odchylka je patrná již při 40% konverzi (viz. Graf 7 vlevo). I když tento systém poskytuje nejvyšší rychlostní konstantu ($-k_{CH,max} = 1,24\text{ h}^{-1}$), alkydová autooxidace je méně účinná, protože spotřeba kyslíku je vyšší než jeho difúze do vrstvy i při nízké konverzi substrátu.

Další zvýšení koncentrace kovů (5×10^{-2} hm.%, systém **A**) má za následek nižší hodnotu rychlostní konstanty ($-k_{\text{CH,max}} = 0,7 \text{ h}^{-1}$) a zpomalení katalytického procesu již při konverzi okolo 20%. Autooxidace na povrchu je pravděpodobně příliš rychlá a tvoří se tak příliš rychle film na povrchu, což značně zpomaluje difúzi kyslíku.



Graf 7 Graf časové integrální závislosti (vlevo) a graf časové integrální závislosti v logaritmickém měřítku (vpravo) pásu při 3008 cm^{-1} systému **S50** a **FeL₁oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 11.

Zde aplikovaný postup popisuje pouze začátek autooxidačního procesu a samozřejmě nemůže popsat jeho celý složitý mechanismus. Přesto však dobře koreluje s celkovou účinností zasychání účinkem **FeL₁oct**. To je proto, že **FeL₁oct** stejně jako mnoho jiných alkydových sikativ nekatalyzuje přímé oxidace RH na ROOH, ale hlavně rozkládá ROOH přítomné v komerčních alkydech.²⁴ Účinkem peroxy radikálů pak zahajuje řetězovou reakci vzniku hydroperoxydů (viz. Schéma 16). Rychlá spotřeba substrátu (RH) na začátku autooxidační reakce ukazuje na to, že reverzibilní redox systém $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ je dostatečně silný, aby mohl generovat radikály schopné tvořit ROOH, tak i zajistit zesíťovací reakce (tj. rekombinaci radikálů a dodání radikálů konjugovaných dvojným vazbám). I když síťování tvořené rekombinací radikálů jsou velmi obtížně sledovatelné pomocí infračervené spektroskopie, tato metoda umožňuje sledovat navázání radikálů do konjugovaných systémů dvojných vazeb (viz. Schéma 17).

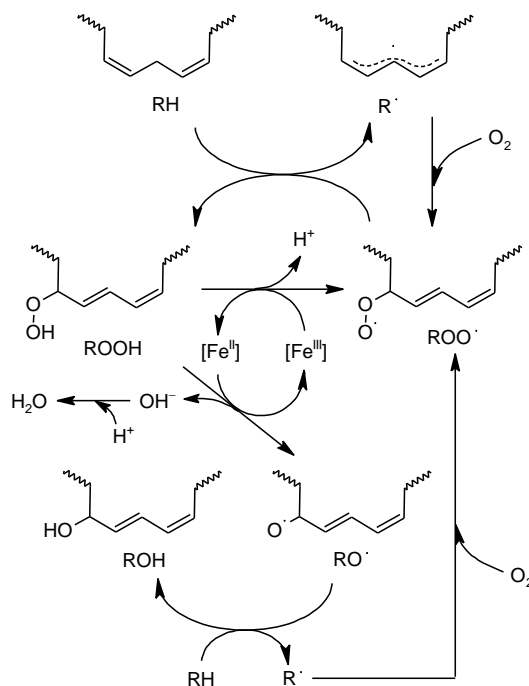


Schéma 16 Schéma autooxidačního procesu s použitím železnatého sikaiva.

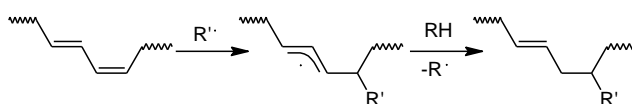
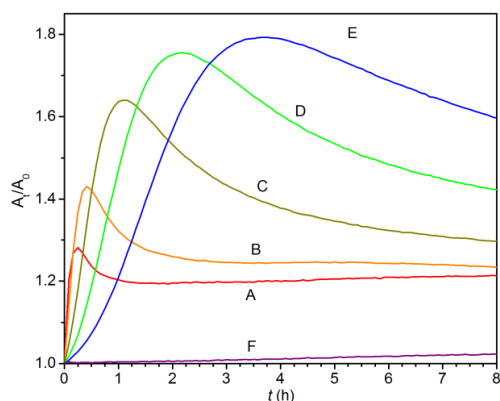


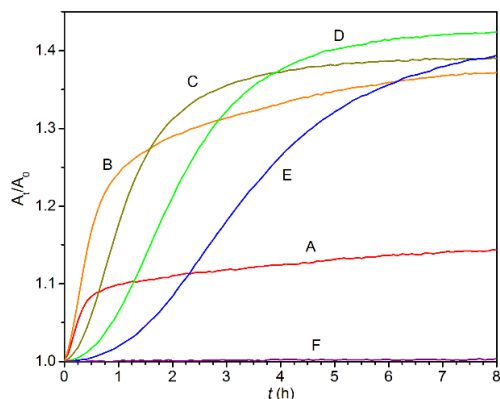
Schéma 17 Schéma navázání radikálů do systémů dvojných konjugovaných vazeb.

Z tohoto důvodu pás nalezený v oblasti 989 cm^{-1} přiřazený C-H deformační vibraci *cis-trans* konjugovanému systému dvojných vazeb stoupá na počátku autooxidačního procesu, kdy se tvoří hydroperoxydy (viz. Graf 8). Jejich následný rozklad a rekombinace poskytuje ROOR, ROR a RR zesílené vazby, které nemají vliv na intenzitu pásu z toho důvodu, že konjugovaný systém dvojných vazeb zůstává nedotčený.



Graf 8 Graf časové závislosti relativní absorbance pásu při 989 cm^{-1} v systému **S50** a různých koncentrací **FeL₁oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 11.

Nicméně, nárůst koncentrace konjugovaných dvojných vazeb zvyšuje pravděpodobnost adicí radikálů. Postupně se objevují konjugované dvojně vazby, které jsou spotřebovány tvorbou jednotek s izolovanou *trans*-dvojnou vazbou. Nárůst koncentrace těchto jednotek je úměrný intenzitě pásu 974 cm^{-1} (C=C-H deformační vibraci). V případě, kdy radikálová adice převládá nad peroxidací substrátu, intenzita pásu 989 cm^{-1} začne klesat, což se projeví jako maximum pozorované v čase t_{konj} (viz. Graf 8).

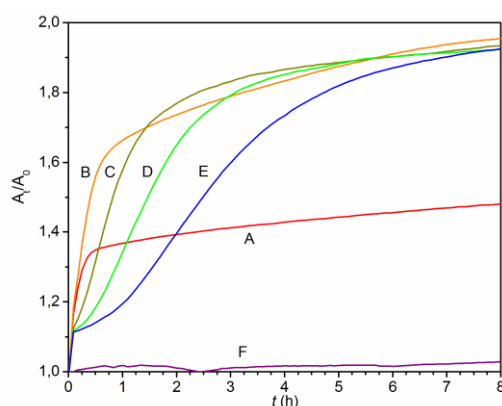


Graf 9 Graf časové závislosti relativní absorbance pásu při 974 cm^{-1} systému **S50** a **FeL₁oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 11.

Jako příklad lze uvést alkydovou pryskyřici **S50**, kde vysoká koncentrace sikativa vede ke zkrácení času t_{konj} (viz. Tabulka 11). Zajímavostí je, že hodnota není ovlivněna nadměrnou dávkou a je silně v rozporu s kinetickými parametry související s tvorbou hydroperoxidů (např. $-k_{\text{CH,max}}$, t_{max} , $t_{1/2}$). Tento fakt by mohl souviset s pomalejším vznikem ROOH, který je doprovázen jejich rychlejším rozkladem, což vede k významnému zkrácení času t_{konj} při nadměrné koncentraci (**A** a **B**). Podobné chování bylo pozorováno také u alkydové pryskyřice **S40** s použitím sikativu **FeL₁oct**, kde nadměrná dávka převyšuje koncentraci $1 \times 10^{-2}\text{ hm\%}$ (viz. Tabulka 9).

Tabulka 11 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici **S50** s různými koncentracemi sikativa **FeL₁oct**.

FeL ₁ oct									
	Fe konc.	-k _{CH,max} ^c	t _{max} ^c	t _{5%} ^f	t _{90%} ^f	t _{konj.} ^g	t _{50%} ^f	IP	τ ₂ ^b
	hm. %	(h ⁻¹)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)
A	5 x 10 ⁻²	0,7	0,18	0,18	>40	0,34	13,1	0,093	11,5
B	1 x 10 ⁻²	1,24	0,25	0,09	12,4	0,51	0,98	0,095	5,0
C	5 x 10 ⁻³	0,78	0,76	0,26	18,2	1,18	1,21	0,17	4,6
D	1 x 10 ⁻³	0,51	1,68	0,43	37	1,84	1,89	0,29	6,2
E	5 x 10 ⁻⁴	0,32	2,76	0,76	40	3,85	3,17	0,63	6,5
F	1 x 10 ⁻⁴	0,02	64	33	>90	>90			>24



Graf 10 Graf znázorňující vývoj OH vibrací hydroxy a peroxy skupin v čase v systému **S50** a různých koncentracích **FeL₁oct**. Koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 11.

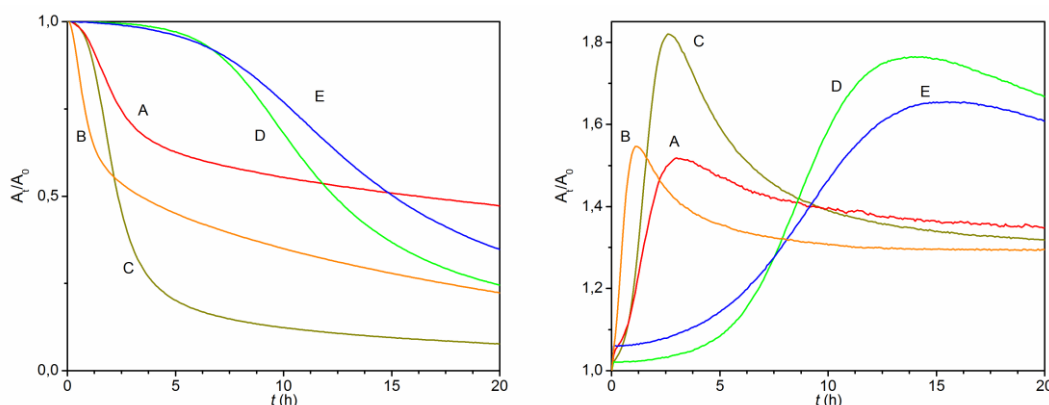
Experimenty **FeL₂oct** jako sikativu pro alkydové pryskyřice střední olejové délce (**S50**) ukázaly nutnost použití vyšší koncentrace sikativu k dosažení velmi podobných hodnot zasychání filmů v porovnání s nesubstituovaným sikativem **FeL₁oct**. Katalytickou aktivitu vykazovaly všechny zvolené **FeL₂oct** koncentrace 1x10⁻¹ (**A**), 5x10⁻² (**B**), 1x10⁻² (**C**), 5x10⁻³ (**D**), 1x10⁻³ (**E**) hm. %. Jako optimální koncentrace **FeL₂oct** pro účinnost zasychání v alkydové pryskyřici **S50** se projevila 1 × 10⁻² hm. % (**C**). Pro tuto koncentraci byla také zjištěna nejvyšší rychlostní konstanta (-k_{CH,max} = 0,58 h⁻¹) a nejkratší celkový čas zasychání (τ₂ = 4,9 h). Použití nižších koncentrací vedlo k prodloužení procesu zasychání. U koncentrací vyšších než 1 × 10⁻² hm. % (**A** a **B**) byl pozorován efekt přesikativování stejně jako u systému **FeL₁oct/S50**.

U sikativu **FeL₂oct** v alkydové pryskyřici o střední olejové délce, nebyl pozorován „modelový“ průběh zasychání, jako v případě **S40**. Časová závislost

integrální plochy pásu 989 cm^{-1} dosahuje pro každou koncentraci sikativu jiného maxima. Nejrychleji dosáhne svého maxima u koncentrace **B** ($t_{\text{konj}} = 1,55\text{ h}$), ale nejvyšší intenzity dosáhne koncentrace **C** ($t_{\text{konj}} = 1,82\text{ h}$). Z důvodu již zmíněné přesikativace koncentrace **A** a **B** sice dosahují rychle maxima integrální plochy, ale přesikativace zároveň způsobuje urychlení radikálových adicí. Což vede k tomu, že adiční reakce rychle převládnu nad peroxidací substrátu a intenzita pásu 989 cm^{-1} je nižší oproti ostatním koncentracím (Graf 11 vpravo). Vyšší časy potřebné k dosažení maxim pásů u koncentrací **D** a **E** jsou způsobeny nízkou koncentrací sikativa **FeL₂oct**.

Tabulka 12 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici **S50** s různými koncentracemi sikativa **FeL₂oct**.

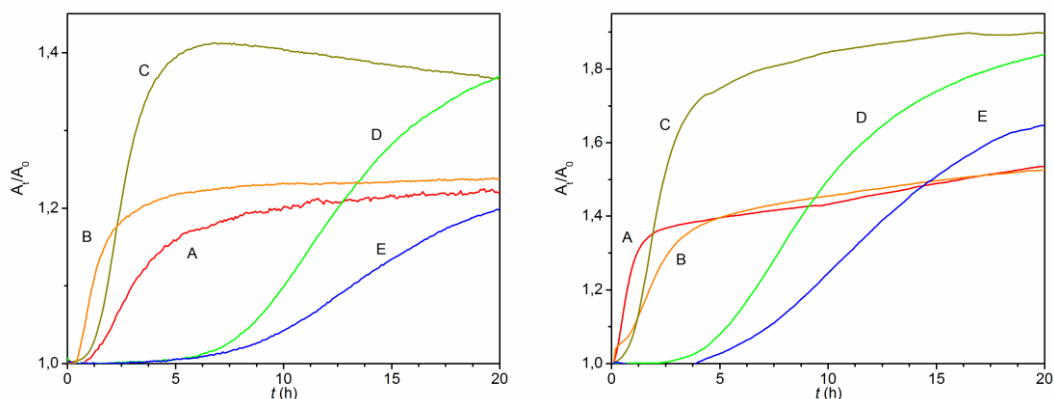
FeL₂oct									
Fe konc.	$-k_{\text{CH. max}}^e$	t_{max}^e	$t_{5\%}^f$	$t_{90\%}^f$	$t_{\text{konj.}}^g$	$t_{50\%}^f$	IP	τ_2^b	
hm. %	(h^{-1})	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)
A	1×10^{-1}	0,18	1,81	0,97	>90(130)	3,01	19	0,2	10,0
B	5×10^{-2}	0,50	0,68	0,31	36,52	1,55	3,35	0,7	6,2
C	1×10^{-2}	0,58	2,18	0,82	14,2	1,82	2,30	1,2	4,9
D	5×10^{-3}	0,14	9,19	3,6	59	11,6	10,1	3,5	5,4
E	1×10^{-3}	0,10	13,36	5,55	88	15,53	15,00	5,0	6,9



Graf 11 Graf časové závislosti relativní integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} (vlevo) a graf časové závislosti relativní absorbance pásu při 989 cm^{-1} (vpravo) v systému **S50** a různých koncentrací **FeL₂oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 12.

Na grafu vývoje OH vibrací hydroxy a peroxy skupin v čase je vidět u koncentrací **A** a **B** velký nárůst OH vibrací v prvních hodinách zasychání. Poté se intenzity pásů sice rostou, ale pomaleji. To je opět způsobeno přesikativováním systému, kdy reakcí substrátu se vzdušným kyslíkem se začnou rychle tvořit peroxy

radikály (strmý vzestup intenzity pásu) a film začne na povrchu velmi rychle zasychat. Ve chvíli vytvoření pevného film na povrchu substrátu se razantně omezí difuze kyslíku po hmoty a proces vzniku peroxy skupin je zpomalen (pozvolný nárůst pásu) viz. Graf 12 vpravo. U ostatních koncentrací (**B-E**) se na povrchu nátěru netvoří tuhý film tak rychle, proto vznikne více peroxy/hydroxy skupin, což se projeví ve spektru vyšší intenzitou pásu odpovídajícího peroxy a hydroxy vibracím.



Graf 12 Graf časové závislosti absorbance pásu při 973 cm^{-1} (vlevo) a graf znázorňující vývoj OH vibrací hydroxy a peroxy skupin v čase (vpravo) v systému **S50** a **FeL₂oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 12.

5.2.2.3 Dlouhý sójový alkyd

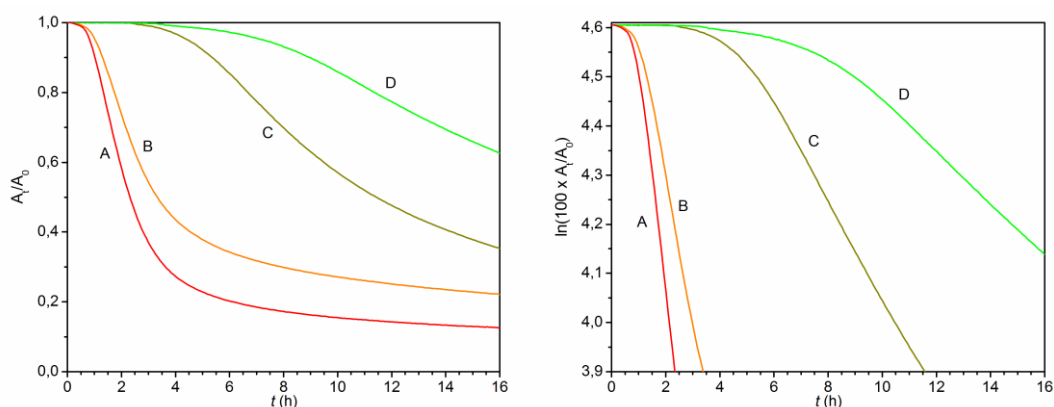
Kinetická data získaná pro systémy **FeL_xoct /S60** objasnila, že relativně nízká efektivita sikativ stanovená mechanickým testem, není výsledkem nízké rozpustnosti v alkydových pryskyřicích, ale jeho nízkou katalytickou aktivitou v alkydových mediích. Hodnota $-k_{\text{CH,max}}$ narůstá se vzrůstající koncentrací kovu v celé skupině dat, kdy lze vyloučit ztrátu aktivity vlivem nadměrné dávky nebo v závislosti na přítomnosti nerozpuštěného sikativa. Ačkoli studované alkydové pryskyřice jsou strukturně podobné a obsahují identické aktivní substráty, vyšší obsah mastné kyseliny v alkydové pryskyřici **S60** dramaticky snižuje jeho polaritu. V našem případě to pravděpodobně stěžuje přechod mezi dvěma oxidačními stavy v redoxním systému $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ a zpomalí štěpení ROOH, což je proces nezbytný pro autooxidaci pojiva.

V případě alkydové pryskyřice o dlouhé olejové délce **S60**, je nezbytné k dosažení podobných výsledků zasychání, použití vyšší koncentrace sikativa oproti **S40** a **S50**. Vhodné doby zasychání (8h) bylo dosaženo v případě použití sikativa **FeL₁oct** při koncentracích 1×10^{-1} (**A**), 5×10^{-2} (**B**), 1×10^{-2} hm.% (**C**)

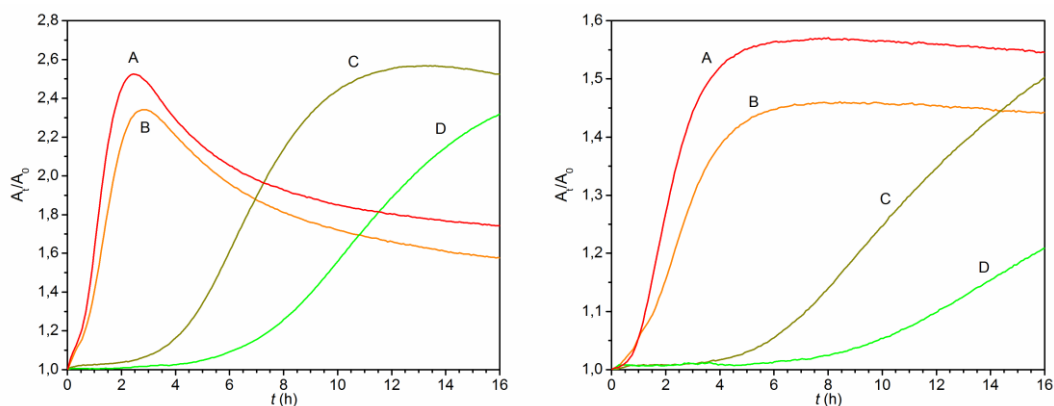
(Tabulka 13). Další snižování koncentrace sikativa vedlo k výraznému snížení sikativační aktivity (Graf 13 vlevo). Koncentrace **A** a **B** vykazují poměrně nízkou inhibiční periodu (0,8-1,1h). Zároveň dosáhnou maxima konjugovaných dvojných vazeb téměř ve stejnou chvíli (2,52/2,76h, graf 14 vlevo) a i ostatní kinetické výsledky zasychání jsou si téměř identické. Ani u jedné koncentrace zde nejsou vidět náznaky přesikativování systém. Oproti tomu u koncentrací **C** (1×10^{-2} hm. %) a **D** (5×10^{-3} hm. %) je vidět značný pokles sikativační aktivity v důsledku nízkého množství sikativa v systému. Přesto že koncentrace **C** dosahuje totálního času zaschnutí 8,5h, maxima konjugovaných dvojných vazeb dosáhne až po 13,77h. U koncentrace **D** je prodloužení času ještě markantnější.

Tabulka 13 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici **S60** s různými koncentracemi sikativa **FeL₁oct**.

FeL₁oct									
	Fe konc.	$-k_{CH,max}^e$	t_{max}^e	$t_{5\%}^f$	$t_{90\%}^f$	$t_{konj.}^g$	$t_{50\%}^i$	IP	τ_2^b
	hm.%	(h ⁻¹)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)
A	1×10^{-1}	0,49	2,01	1	40,7	2,52	2,37	0,81	3,9
B	5×10^{-2}	0,33	2,09	1,7	65	2,76	3,47	1,1	6,1
C	1×10^{-2}	0,11	8,44	4,68	65	13,77	11,8	4,5	8,5
D	5×10^{-3}	0,06	14,00	7,6	>70	22,89	20,79	6,5	10,4



Graf 13 Graf časové závislosti integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} (vlevo) a graf časové závislosti integrální plochy v logaritmickém měřítku (vpravo) pásu při 3008 cm^{-1} systému **S60** a **FeL₁oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 13.



Graf 14 Graf časové závislosti absorbance pásu při 989 cm^{-1} (vlevo) a 973 cm^{-1} (vpravo) systému **S60** a **FeL₁oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 13.

Použitím **FeL₂oct** jako sikativa pro alkydovou pryskyřici **S60** bylo dosaženo velmi podobných výsledků jako u sikativa **FeL₁oct**.

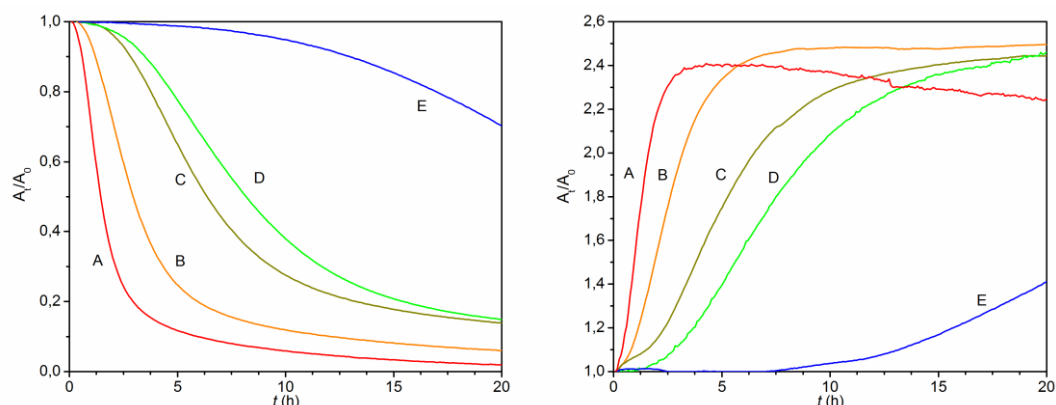
Při použití **FeL₂oct** jako sikativa pro dlouhý alkyd (**S60**), bylo dosaženo dobrých sikativačních aktivit pro koncentrace 1×10^{-1} (**A**), 5×10^{-2} (**B**), 1×10^{-2} hm.% (**C**) (Tabulka 14). Dalším snižování koncentrace sikativa (5×10^{-3} **D**, 1×10^{-3} hm.% **E**) vedlo k prodloužení totálního času zasychání přes 8h (Tabulka 14). Přestože rychlostní konstanty koncentrací **A**, **B** a **C** sikativu **FeL₂oct** jsou vyšší než rychlostní konstanty odpovídajících koncentrací sikativu **FeL₁oct**, totální časy zasychání jsou téměř totožné.

Tabulka 14 Kinetická data autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici **S60** s různými koncentracemi sikativa **FeL₂oct**.

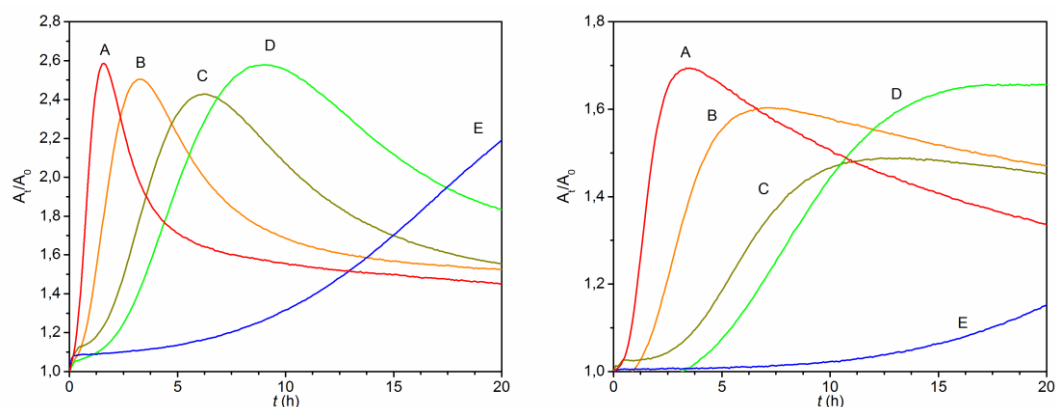
FeL₂oct									
	Fe konc.	$-k_{\text{CH. max}}^e$	t_{max}^e	$t_{5\%}^f$	$t_{90\%}^f$	$t_{\text{conj.}}^g$	$t_{50\%}^f$	IP	τ_2^b
	hm.%	(h^{-1})	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)
A	1×10^{-1}	0,82	1,35	0,43	5,91	1,6	1,43	0,71	3,1
B	5×10^{-2}	0,40	3,1	0,91	11,97	3,18	2,96	1,20	5,0
C	1×10^{-2}	0,20	6,02	2,21	29,17	6,27	6,41	2,31	7,1
D	5×10^{-3}	0,16	8,45	2,65	30,60	9,11	8,14	3,52	10,8
E	1×10^{-3}	0,09	31,55	9,81	71,05	27,12	25,85	7,85	>24

Průběhy časových závislostí integrálních ploch pásů 3008 cm^{-1} a pásu odpovídajícímu OH vibracím (graf 15 vlevo a vpravo) svým průběhem a tvarem odpovídají snižujícím se koncentracím sikativu **FeL₂oct** v systému. V případě Grafů 16 vlevo a vpravo, odpovídajícím konjugovaným a izolovaným dvojným vazbám,

je vidět odchylka u koncentrace **D**. Oproti tendenci snižování maxima pásu konjugovaných vazeb s klesající koncentrací sikativa, koncentrace **D** dosahuje podobného maxima jako koncentrace **A**. To může být způsobeno nedostatečným množstvím sikativa u koncentrace **D**, kdy film zůstává na povrchu déle „otevřen“ pro difuzi kyslíku a následnému vzniku konjugovaných dvojných vazeb. Sikativ také katalyzuje adiční reakce na tyto dvojně vazby, proto se jeho nedostatek současně projeví i v navýšení maxima pásu při 989 cm^{-1} . Tento jev je vidět pouze u dlouhého alkydu, z důvodu nízké rychlosti zasychání celého systému.



Graf 15 Graf časové závislosti integrální plochy pásu při 3008 cm^{-1} (vlevo) a graf časové závislosti integrální plochy pásu OH vibrací hydroxy a peroxy skupin (vpravo) systému **S60** a **FeL₂oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 14.



Graf 16 Graf časové závislosti integrální plochy pásu při 989 cm^{-1} (vlevo) a 973 cm^{-1} (vpravo) systému **S60** a **FeL₂oct**. Použitá koncentrace kovu je uvedena v Tabulce 14.

5.2.3 2D korelační analýza

Pro získání podrobnějších informací ohledně katalytické funkce **FeL₁oct** v alkydové pryskyřici bylo infračervené spektrum s časovým rozlišením, analyzováno pomocí dvojrozměrné (2D) korelační analýzy. Tento přístup umožňuje zjednodušení složitého spektra skládajícího se z mnoha pásů, které se překrývají. Zvýšení spektrálního rozlišení je dosaženo pomocí rozložení pásů do druhé dimenze

a stanovení pořadí jednotlivých procesů, které v systému probíhají, což vede k získání důležitých informací o chemických procesech a struktuře polymerů. Teoretické základy 2D korelací jsou uvedeny v příslušné literatuře.¹³⁸ Zjednodušeně se dá říci, že se jedná o vzájemné korelace změny intenzity infračervených pásů o vlnočtech ν_1 , ν_2 poskytující synchronní (Φ) a asynchronní (Ψ) 2D infračervená spektra. Posloupnost změn intenzity pásů při vlnočtech ν_1 , ν_2 může být odvozeno z cross-píků za použití tzv. Nodových pravidel:

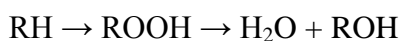
- 1) Pokud $\Phi(\nu_1, \nu_2) > 0$, $\Psi(\nu_1, \nu_2) > 0$ nebo $\Phi(\nu_1, \nu_2) < 0$, $\Psi(\nu_1, \nu_2) < 0$, tak změna ν_1 předchází ν_2 ($\nu_1 \rightarrow \nu_2$).
- 2) Pokud $\Phi(\nu_1, \nu_2) > 0$, $\Psi(\nu_1, \nu_2) < 0$ nebo $\Phi(\nu_1, \nu_2) < 0$, $\Psi(\nu_1, \nu_2) > 0$, tak změna ν_1 následuje po ν_2 ($\nu_1 \leftarrow \nu_2$).
- 3) Pokud $\Phi(\nu_1, \nu_2) > 0$, $\Psi(\nu_1, \nu_2) = 0$ nebo $\Phi(\nu_1, \nu_2) < 0$, $\Psi(\nu_1, \nu_2) = 0$, tak změny ν_1 a ν_2 jsou souběžné ($\nu_1 \approx \nu_2$).
- 4) Pokud $\Phi(\nu_1, \nu_2) = 0$, tak pořadí změn nelze z 2D spekter určit.

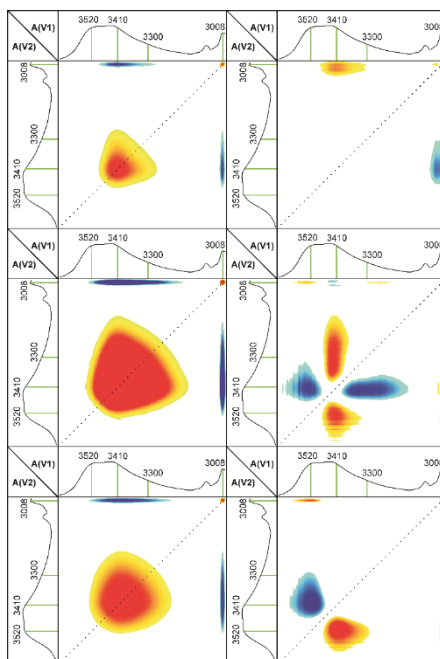
2D korelační analýzy infračervených spekter byly zaměřeny hlavně na oblast pásů valenčních vibrací O-H ($3650 - 3100 \text{ cm}^{-1}$). Pásky v této oblasti jsou charakteristické pro stericky bráněné karboxylové funkční skupiny a sekundární hydroxy skupiny alkydových pryskyřic a vznikají vlivem neúplné esterifikace při výrobě alkydu. Nicméně naše hlavní pozornost byla věnována takovým skupinám, které se tvoří při oxidaci alkydu, jako jsou hydroperoxidové funkční skupiny, voda a hydroxylové skupiny (viz. Schéma 16). Jako vhodný systém pro 2D analýzy se ukázal **FeL₁oct /S50** s koncentrací $5 \times 10^{-4} \text{ hm\%}$ (**E**), protože v tomto případě je autooxidační proces dostatečně pomalý pro zachycení jednotlivých důležitých stupňů. Cross-píky, které se objevují v asynchronním korelačním spektru uvedeným na Obrázku 15, odhalují přítomnost tří narůstajících pásů 3520 , 3410 a 3300 cm^{-1} , což by bylo jen stěží možno pozorovat běžnými nástroji vzhledem k tomu, že překrývají a nelze je od sebe snadno odlišit. Za účelem stanovit detailní sekvenční pořadí následných reakcí v autooxidačním procesu, byla analyzovaná časová stupnice rozdělena na tři periody. 2D analýza spektra měřeného během prvních 50 minut odhalila nárůst pásu při 3410 cm^{-1} , který lze přiřadit valenční vibraci vazby

O-H hydroperoxidové funkční skupiny.¹¹³ Tento pás ukazuje na silnou korelaci s valenční vibrací CH vazby z cis-CH=CH fragmentu (3008 cm⁻¹). Jelikož cross – píky odpovídající synchronní a asynchronní mají v levé (horní) polovině 2D korelačního spektra opačná znaménka, vyplývá z uplatňováním Nodových pravidel, že k nárůstu pásu při 3410 cm⁻¹ dochází až po poklesu intenzity základního pásu 3008 cm⁻¹ (3410←3008). Toto pozorování naznačuje, že autooxidace je zahájena katalytickým rozkladem hydroperoxidů přítomných v alkydových pryskyřicích (viz. Schéma 16). Spotřeba ROOH spojená s iniciací řetězové reakce produkující ROOH z RH se neprojevuje poklesem intenzity pásu, ale pouze pomalejším nárůstem jeho intenzity. Analýza druhé periody (t = 50 – 150 minut) ukazuje vznik vody a alkoholů, což jsou produkty rozkladných reakcí hydroperoxidů. Valenční vibrace OH skupin těchto jednotek poskytuje dva široké absorpční pásy 3520 cm⁻¹ a 3300 cm⁻¹, které byly přiřazeny volným OH skupinám a OH skupinám vázaným vodíkovými vazbami. Cross-píky nalezené v korelačních spektrech naznačují, že oba tyto pásy narůstají současně až po pásu přiřazenému ROOH:

$\Phi(3520, 3300) > 0$, $\Psi(3520, 3300) = 0$ značeno (3520 \approx 3300); $\Phi(3410, 3520) > 0$, $\Psi(3410, 3520) > 0$ značeno (3410 \rightarrow 3520); $\Phi(3410, 3300) > 0$, $\Psi(3410, 3300) > 0$ značeno (3410 \rightarrow 3300).

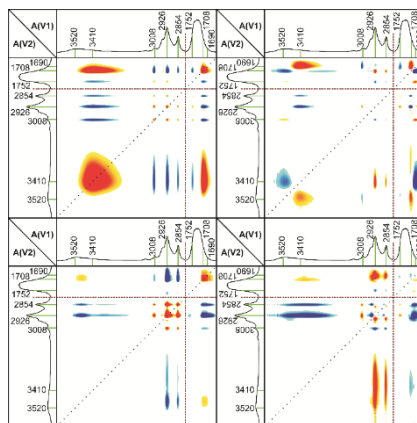
V poslední periodě vhodné pro 2D korelační analýzu (150 – 300 min.) se nárůst pásu 3300 cm⁻¹ téměř zastaví, což nasvědčuje nasycení přítomných funkčních skupin na alkydovém řetězci, které jsou vhodné pro tvorbu vodíkových vazeb. Analogicky jako v předešlé periodě vývoj pásu přiřazeného hydroperoxidům předchází změně pásu při 3520 cm⁻¹ (3410 \rightarrow 3520). Ve výsledku sekvenční pořadí pásů 3008, 3410, 3300 a 3520 cm⁻¹ může být jednoznačně přiřazeno následné reakci:





Obrázek 15 Vývoj synchronní a asynchronní korelace oblasti 4000-3000 cm^{-1} v závislosti na čase.

Toto pozorování je ve shodě s navrhovanou katalytickou funkcí **FeL₁oct** v alkydových pojivech (viz. Schéma 15). Detailní prozkoumání 2D korelačních spekter odhalilo jisté změny absorbancí při 2926, 2854, 1752, 1708, 1690 a 712 cm^{-1} . Na základě předchozích studií byl pás při 712 cm^{-1} určen jako deformační vibrační mód *cis*-C=C-H jednotky, který je načtený na pás skeletálního vibračního modu $-(\text{CH}_2)_n-$ řetězce mastné kyseliny.¹⁴⁶ Toto tvrzení bylo potvrzeno pomocí 2D korelační analýzy, kde intenzita pásu se synchronně snižuje s pásem rozpínání CH skupiny [$\Phi(712, 3008) > 0$, $\Psi(712, 3008) = 0$] v průběhu celého měření. Kromě toho byly pásy 2926 a 2854 cm^{-1} přiřazeny valenčním vibracím CH vazby methylenových skupin řetězců mastných kyselin (viz. Tabulka 8). Malé snížení intenzity pásu spojené s posunem k vyšším vlnovým délkám je zjevné z typického tvaru cross-píku asynchronního spektra (viz. Obrázek 16).¹⁴⁷ Toto snížení intenzity by mohlo být připsáno změnám v blízkosti CH_2 skupin během autooxidace, což má za následek změnu extinkčního koeficientu a energie vibračních módů.



Obrázek 16 Vývoj synchronní a asynchronní korelace oblasti 4000-1600 cm^{-1} v závislosti na čase.

Analýza spektra v oblasti pásů valenčních vibrací vazby C=O je obtížná vzhledem k velmi širokému a intenzivnímu pásu polyesterového řetězce a volných karboxylových skupin. Malé snížení raménka pásu 1752 cm^{-1} není doposud úplně objasněno, ale zvýšení absorpance v oblasti 1708 a 1690 cm^{-1} odpovídá tvorbě nasycených a nenasycených aldehydů. Tyto produkty autooxidačního procesu jsou tvořeny především β -štěpením alkoxy radikálů (viz. Schéma 18).¹⁴⁸ 2D korelační analýza ověřila, že pás nenasyceného aldehydu koreluje s pásem 3520 cm^{-1} spojeným s rozkladem ROOH. Aplikace Nodových pravidel dále odhalila rozdíly v kinetice vývoje pásu přiřazenému nasyceným aldehydům. Tento poznatek může být přisuzován snadné oxidaci těchto jednotek během samotné autooxidace.⁸³

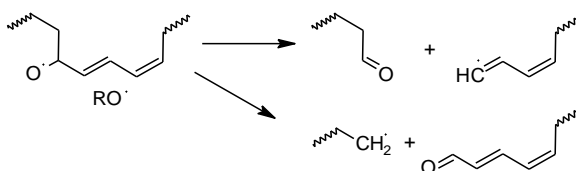


Schéma 18 Schéma β -štěpení alkoxy radikálů.

6 Závěr

V současné době se k urychlení zasychání alkydových pryskyřic používají sikativa na bázi přechodných kovů. Nejrozšířenějšími sikativy jsou organické kobaltnaté soli (např. 2-ethylhexanolát kobaltnatý), které jsou nyní klasifikovány jako reprotoxické (CMR2). Toto zařazení by mohlo být v budoucnu překlasifikováno do skupiny karcinogenů třídy 1B, což by vedlo k zákazu používání. Proto lze již nyní v některých případech nahradit kobaltnatá sikativa například komerčně dostupnými sikativy na bázi železa a manganu.

Při naší snaze nahradit kobaltnatá sikativa jsme se inspirovali sikativem na bázi bispidonového komplexu železa, vyráběné společností Borchers (**BORCHI@OXY – Coat**). V první fázi jsme se zaměřili na přípravu bispidonových komplexů železa bez chloridových iontů způsobujících korozi a zvýšení jejich rozpustnosti v méně polárních rozpouštědlech. Připravili jsme 3 různě substituované bispidonové ligandy (**L₁**, **L₂**, **L₃**), které jsme použily na přípravu železnatých sikativ. Z těchto ligandů se nám povedlo připravit dvě nové komplexní sloučeniny **FeL₁oct** a **FeL₂oct** vodné pro sikativační testy. Bohužel se za námi zvolených podmínek nepovedl připravit železnatý komplex s ligandem **L₃**.

Získané **FeL₁oct** a **FeL₂oct** jsou komplexní sloučeniny dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech. Díky své žluté barvě jsou použitelné i do světlých odstínů nátěrových hmot a neobsahují žádné ionty podporující korozi. Rentgenostrukturní analýza ukázala, že v obou případech prostorové uspořádání okolo centrálního atomu železa odpovídá deformovanému oktaedru. Pomocí měření magnetické susceptibility bylo zjištěno, že se jedná o vysoko-spinové komplexy.

Sledování sikativační aktivity **FeL₁oct** a **FeL₂oct** bylo prováděno na alkydových pryskyřicích modifikovaných sójovým olejem o různých olejových délkách (**S40**, **S50**, **S60**). Dále jsme sledovali sikativační aktivitu připravených komplexů v alkydových pryskyřicích různé olejové délky a vliv substituentu na pyridinovém kruhu na zasychání.

Porovnáme-li sikativa **FeL₁oct** a **FeL₂oct** mezi sebou, zjistíme vyšší sikativační aktivitu komplexu **FeL₁oct** v systémech **S40** a **S50**. V systému **S60** dosahují oba komplex téměř shodné sikativační aktivity. Při srovnávání **FeL₁oct** a **FeL₂oct** s komerčními sikativy je nutné si uvědomit, že pro komerční použití nelze

sledovat pouze maximální rychlost zasychání, ale také poměr mezi rychlostí a množstvím sikativa, tedy cenou. Proto za optimální koncentraci pro komerční použití považujeme nejnižší koncentraci sikativa, při které systém zaschne do 8,5h (jedné pracovní směny). Poté, když porovnáme **FeL₁oct** a **FeL₂oct** s komerčním **Co-Nuodexem** zjistíme, že k optimálnímu zasychání všech studovaných alkydových pryskyřic je potřeba mnohem méně sikativ **FeL₁oct** a **FeL₂oct** oproti **Co-Nuodex**. V porovnání s komerčním sikativem **BORCHI®OXY – Coat** námi připravené komplexy **FeL₁oct** a **FeL₂oct** dosahují srovnatelných výsledků. Jejich výhodou může být již zmíněná lepší rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech a z toho vyplývající možnost přípravy koncentrovanějších zásobních roztoků.

Ze získaných výsledků je patrné, že komplexy **FeL₁oct** a **FeL₂oct** mají větší koncentrační rozpětí a nejsou tak citlivé na přesikativování systému, jako v případě komerčního **Co-Nuodex**. Při porovnání s komerčním bispidonovým sikativem **BORCHI®OXY – Coat** bylo dosaženo velmi podobných výsledků u všech alkydových pryskyřic. Velký rozdíl byl znatelný pouze v systému **S60**, kdy při vyšších koncentracích komerčního **BORCHI®OXY – Coat** zůstávala na povrchu natřeného filmu jemná emulze alkydové pryskyřice a sikativu. U námi připravených sikativ **FeL₁oct** a **FeL₂oct** tento problém nenastával, proto bylo možné sledovat autooxidační proces v širším rozmezí koncentrací.

7 Literatura

1. Sward, G.; Koleske, J., Paint and coating testing manual 15th edition of the Gardner-Sward handbook. *ASTM International West Conshohocken PA* **2012**, 1026.
2. Geurink, P., A total picture of the environmental aspects of the new generation decorative paints. *Surface coatings international* **1993**, 76, 353-358.
3. Lison, D.; De Boeck, M.; Verougstraete, V.; Kirsch-Volders, M., Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. *Occup Environ Med* **2001**, 58, 619-25.
4. De Boeck, M.; Kirsch-Volders, M.; Lison, D., Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* **2003**, 533, 135-152.
5. Kauffman, B. G., In *Organic Coatings: Their Origin and Development*, R.B. Seymour, H. F. M. E., Ed. Elsevier: New York, **1990**; p 155.
6. Carothers, W. H., Polymers and polyfunctionality. *Transactions of the Faraday Society* **1936**, 32, 39-49.
7. Flory, P. J., Principles of polymer chemistry. Cornell University Press: Ithaca N.Y., **1953**.
8. Stockmayer, W. H., Molecular distribution in condensation polymers. *Journal of Polymer Science* **1952**, 9, 69-71.
9. Gordon, M., Good's Theory of Cascade Processes Applied to the Statistics of Polymer Distributions. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1962**, 268, 240-256.
10. Burrell, R. W.; Deonier, C. C.; Wisecup, C. B., The nonspreading of larvicidal oils on Florida waters. *Mosq News* **1947**, 7, 11-3.
11. Wangsness, I. L., Nomograph for alkyd resin formulation. *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.* **1954**, 26, 1062.
12. Jones, F. N., Alkyd Resins. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag: Weinheim, **2003**.
13. Patton, T. C., Unique alkyd constant for designing assessing alkyd formulations. *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.* **1960**, 32, 1544.
14. Patton, T. C., *Alkyd Resin Technology: Formulating Techniques and Allied Calculations*. John Wiley: New York, **1962**.

15. Misev, T., The comparison of two methods of formulation calculation in the synthesis of alkyd resins and saturated polyesters. *Hemijska industrija* **1980**, 34, 164-167.

16. Tysall, L.; Association, P. R., *Calculation Techniques in the Formulation of Alkyds and Related Resins: A Text Book Developing Calculation Expertise Side by Side with the Technology of the Alkyd and Polymer Resins*. Paint Research Association: London, **1986**.

17. Misev, T. A., Calculating technique for formulating alkyd resins. *Progress in Organic Coatings* **1992**, 21, 79-99.

18. Hofland, A., Making Paint from Alkyd Emulsions. In *Technology for Waterborne Coatings*, American Chemical Society **1997**; Vol. 663, pp 183-195.

19. Hofland, A., Water as the only solvent. *Polym. Paint Colour J* **1992**, 182, 119.

20. Hofland, A. S., F. J., Alkyd emulsions for high gloss paint systems; old properties in new particles. *Färg och Lack* **1990**, 36 (9), 182-188.

21. Holmberg, K., Use of a middle phase microemulsion for enzymatic lipid hydrolysis. In *XVIIth Int. Conf. in Org. Coat. Sci. and Techn.*, Luzern: Luzern, **1991**; p 169.

22. Holmberg, K., Polymerizable surfactants. *Progress in organic coatings* **1992**, 20, 325-337.

23. K.G.A.A. Henkel, G., Manfred; Eicken, Ulrich; Fischer, Herbert; Stork, Norbert; Gress, Wolfgang Aqueous alkyd resin dispersions as binders for acid-curable coatings. DE 3932-375-A, DE-932375, **1989, 1990**.

24. A.G. Bayer, B., Harald; Meixner, Juergen; Schreckenberger, Manfred; Fleiter, Lothar; Wellner, Wolfgang Preparation of aqueous, oxidatively drying alkyd resins for coatings. EP 379007 A2 19900725, **1989, 1990**.

25. BASF AG, C. F. P., CHARLES ABRAHAM BALL Vorrichtung zum Trennen von Blechpaketen in Einzelbleche. DE 543359 (C), **1987**.

26. Hofland, A., Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings* **2012**, 73, 274-282.

27. Hofland, A., Making Alkyd Emulsion Paints: A Report on the Experiences at DSM Resins' Laboratories. *Pigment & Resin Technology* **1994**, 23, 7-11.

28. Hofland, A., ECO at all costs? An ecological balance of some water-based paints. *JCT, Journal of coatings technology* **1995**, 67, 113-119.
29. Hofland, A., High glos paints from alkyd emulsions. *European polymers paint colour journal* **1994**, 184, 261-261.
30. Hofland, A., ECO at all costs? A comparative study. In *Eurocoat '94: Barcelona*, **1994**.
31. Östberg, G.; Bergenståhl, B.; Sörensen, K., Distribution of driers between the alkyd and aqueous phase in alkyd emulsions and its relation to drying properties. *JCT, Journal of coatings technology* **1992**, 64, 33-43.
32. Ostberg, G., Mechanical stability of alkyd emulsions part 1: influence of emulsion droplet size and the emulsifier. *Journal of coatings technology* **1994**, 66, 37-46.
33. Ostberg, G.; Bergenstahl, B., Mechanical stability of alkyd emulsions. II: Influence of alkyd properties. *JCT, Journal of coatings technology* **1994**, 66, 37-41.
34. Rodsrud, G.; Sutcliffe, J., Alkyd emulsions--properties and application. Results from comparative investigations of penetration and aging of alkyds, alkyd emulsions and acrylic dispersions. *Surface coatings international: JOCCA, journal of the Oil and Colour Chemists' Association* **1994**, 77, 7-16.
35. Nussbaum, R., Penetration of water-borne alkyd emulsions and solvent-borne alkyds into wood. *Holz als Roh-und Werkstoff* **1994**, 52, 389-393.
36. G. Hardeman, J. B., Life cycle analysis of alkyd emulsion based paint. In *14th Intern. Conf., Coatings, Community & Care: Copenhagen*, **1994**; Vol. paper 17, pp 1-10.
37. E. Ophus, V. D., Life-cycle assessment of an alkyd emulsion; improvements in environmental performance. In *4th Intern. Conf., Coatings, Community & Care: Copenhagen*, **1994**; pp 1-13.
38. Holmberg, K., *High solids alkyd resins*. CRC Press **1987**.
39. Kangas, S.; Jones, F., Binders for higher-solids coatings. II: Properties of model alkyd resins. *JCT, Journal of coatings technology* **1987**, 59, 99-103.
40. Hill, L. W.; Wicks, Z. W., Design considerations for high solids coatings. *Progress in Organic Coatings* **1982**, 10, 55-89.

41. Agbenyega, J. K.; Claybourn, M.; Ellis, G., A study of the autoxidation of some unsaturated fatty acid methyl esters using Fourier transform Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1991**, *47*, 1375-1388.
42. H.B. Yokelson, K. R. L., L.C. Satek, R.T. Behrends, P.A. Shope, M.A. Wilhemi., Waterborne & High-solids and Powder Coating Symposium. In *Congress Book*; New Orleans, **1995**.
43. Tomalia, D.; Taylor, A.; Goddard III, W., Starburst dendrimers: Control of size, shape, surface, chemistry, and topology. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* **1990**, *102*, 119-157.
44. Wood, T. In *Dispersion of Powders in Liquids*, PRA's Fifteenth International Conference, Brussels **1995**: Brussels; p 38.
45. Travers, M., Developments in drier systems for high solid alkyd coatings. *Surface Coatings Australia* **1993**, *30*, 6-10.
46. Linert, J. G., J.N. Chasman, Applications of fluorochemical surfactants in high-solids and water-borne coatings. *Proceedings of the Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium* **1993**, 462-476.
47. Dimmers, M., Sustaining resources. *Polymers paint colour journal (Redhill, Surrey, England)* **2007**, *197*, 22-24.
48. Patel, A.; Patel, C.; Patel, M. G.; Patel, M.; Dighe, A., Fatty acid modified polyurethane dispersion for surface coatings: Effect of fatty acid content and ionic content. *Progress in Organic Coatings* **2010**, *67*, 255-263.
49. Vianova Kunstharze GmbH, B. Z. Aqueous emulsions of air-drying and oven-drying alkyd resins. US 4333865, **1980**.
50. Solutia Austria GmbH, Z., Bertram; Awad, Rami-Raimund; Weger, Walter Water-thinned coatings containing water-soluble alkyd resins. US 6489398, **2002**.
51. Wang, S. T.; Schork, F. J.; Poehlein, G. W.; Goch, J. W., Emulsion and miniemulsion copolymerization of acrylic monomers in the presence of alkyd resin. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *60*, 2069-2076.
52. Dziczkowski, J.; Soucek, M. D., A new class of acrylated alkyds. *Journal of Coatings Technology and Research* **2010**, *7*, 587-602.
53. Akbarinezhad, E.; Ebrahimi, M.; Kassiriha, S. M.; Khorasani, M., Synthesis and evaluation of water-reducible acrylic-alkyd resins with high hydrolytic stability. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *65*, 217-221.

54. Guo, J., Hybrid miniemulsion polymerisation of acrylate/oil and acrylate/fatty acid systems. *PMSE Preprints* **2008**, 99, 754-755.
55. J.G. Tsavalas, e. a. In *Dynamic modelling of the particle packing and deformation stages of film formation for latex blends and structured latex particles*, Proc. NPCA/FSCT CoatingsTech Conference, Indianapolis **2009**: Indianapolis.
56. K. Landfester, e. a., Advances in miniemulsions, PT 09/17/055. In *Proc. European Coatings Congress: Nuremberg*, **2009**; p 9.
57. Overbeek, A., Polymer heterogeneity in waterborne coatings. *Journal of Coatings Technology and Research* **2009**, 7, 1-21.
58. Link, G.; Edelmann, D. Coating containing oxocarboxylic acids or derivatives thereof as anti-skinning agents; improve drying of resulting coatings (lacquer films). US5985018A **1999**.
59. Nowak, M.; Gurariy, L. Anti-skinning composition for oil based coating material. US 20100224099 A1 20100909, **2010**.
60. Dutta, N.; Karak, N.; Dolui, S. K., Stoving paint from Mesua ferrea L. seed oil based short oil polyester and MF resins blend. *Progress in Organic Coatings* **2007**, 58, 40-45.
61. Stenberg, C.; Svensson, M.; Johansson, M., A study of the drying of linseed oils with different fatty acid patterns using RTIR-spectroscopy and chemiluminescence (CL). *Industrial Crops and Products* **2005**, 21, 263-272.
62. Eren, T.; Neren Ökte, A., Polymerization of methacryl and triethoxysilane functionalized stearate ester: Titanium dioxide composite films and their photocatalytic degradations. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 105, 1426-1436.
63. Solomon, D. H., *The chemistry of organic film formers. 2nd Ed.* Wiley New York, **1977**.
64. Mallécol, J.; Gardette, J.-L.; Lemaire, J., Long-term behavior of oil-based varnishes and paints I. Spectroscopic analysis of curing drying oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1999**, 76, 967-976.
65. Coxon, D. T.; Price, K. R.; Chan, H. W. S., Formation, isolation and structure determination of methyl linolenate diperoxides. *Chemistry and Physics of Lipids* **1981**, 28, 365-378.
66. Frankel, E. N., Lipid oxidation. *Progress in Lipid Research* **1980**, 19, 1-22.

67. Porter, N. A.; Caldwell, S. E.; Mills, K. A., Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids* **1995**, *30*, 277-290.
68. Hancock, R. A.; Leeves, N. J.; Nicks, P. F., Studies in autoxidation. *Progress in Organic Coatings* **1989**, *17*, 337-347.
69. Skalský, J., Preparation and application of drying agents in paints. *Progress in Organic Coatings* **1976**, *4*, 137-160.
70. Heiskanen, N.; Jämsä, S.; Paajanen, L.; Koskimies, S., Synthesis and performance of alkyd-acrylic hybrid binders. *Progress in Organic Coatings* **2010**, *67*, 329-338.
71. Heaton, F. W., The aerobic oxidation of unsaturated fatty acids and their esters: cobalt stearate-catalyzed oxidation of linoleic acid. *Journal of lipid research* **1961**, *2*, 152-160.
72. Hellgren, A. C.; Wallin, M.; Weissenborn, P. K.; McDonald, P. J.; Glover, P. M.; Keddie, J. L., New techniques for determining the extent of crosslinking in coatings. *Progress in Organic Coatings* **2001**, *43*, 85-98.
73. Chalk, A. J.; Smith, J. F., Catalysis of cyclohexene autoxidation by trace metals in non-polar media. Part 1.-Metal salts. *Transactions of the Faraday Society* **1957**, *53*, 1214-1234.
74. Kamiya, Y.; Beaton, S.; Lafortune, A.; Ingold, K., The metal-catalyzed autoxidation of tetralin: II. The cobalt-catalyzed autoxidation of undiluted tetralin and of tetralin in chlorobenzene. *Canadian Journal of Chemistry* **1963**, *41*, 2034-2053.
75. Black, J. F., Metal-catalyzed autoxidation. The unrecognized consequences of metal-hydroperoxide complex formation. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 527-535.
76. Schaich, K. M., Metals and lipid oxidation. Contemporary issues. *Lipids* **1992**, *27*, 209-218.
77. Porter, N. A.; Weber, B. A.; Weenen, H.; Khan, J. A., Autoxidation of polyunsaturated lipids. Factors controlling the stereochemistry of product hydroperoxides. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 5597-5601.
78. Porter, N. A.; Lehman, L. S.; Weber, B. A.; Smith, K. J., Unified mechanism for polyunsaturated fatty acid autoxidation. Competition of peroxy radical hydrogen atom abstraction, .beta.-scission, and cyclization. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 6447-6455.

79. Porter, N. A.; Wujek, D. G., Autoxidation of polyunsaturated fatty acids, an expanded mechanistic study. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 2626-2629.
80. Frankel, E. N., Volatile lipid oxidation products. *Progress in Lipid Research* **1983**, *22*, 1-33.
81. Frankel, E. N.; Selke, E.; Neff, W. E.; Miyashita, K., Autoxidation of polyunsaturated triacylglycerols. IV. Volatile decomposition products from triacylglycerols containing linoleate and linolenate. *Lipids* **1992**, *27*, 442-446.
82. Fjällström, P.; Andersson, B.; Nilsson, C.; Andersson, K., Drying of linseed oil paints: a laboratory study of aldehyde emissions. *Industrial Crops and Products* **2002**, *16*, 173-184.
83. Lazzari, M.; Chiantore, O., Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability* **1999**, *65*, 303-313.
84. Gardner, H. W., Oxygen radical chemistry of polyunsaturated fatty acids. *Free Radical Biology and Medicine* **1989**, *7*, 65-86.
85. Russell, G. A., Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Alkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 3871-3877.
86. Simendinger, W., Chemical reactivity of sulphur dioxide with unsaturated drying oils. *Journal of coatings technology* **1994**, *66*, 39-45.
87. Warzeska, S. T.; Zonneveld, M.; van Gorkum, R.; Muizebelt, W. J.; Bouwman, E.; Reedijk, J., The influence of bipyridine on the drying of alkyd paints: a model study. *Progress in Organic Coatings* **2002**, *44*, 243-248.
88. Odetoeye, T. E.; Ogunniyi, D. S.; Olatunji, G. A., Preparation and evaluation of *Jatropha curcas* Linnaeus seed oil alkyd resins. *Industrial Crops and Products* **2010**, *32*, 225-230.
89. Fox, N. J.; Stachowiak, G. W., Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation. *Tribology International* **2007**, *40*, 1035-1046.
90. Soucek, M. D.; Khattab, T.; Wu, J., Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings* **2012**, *73*, 435-454.
91. Lindeboom, J., Air-drying high solids alkyd paints for decorative coatings. *Progress in Organic Coatings* **1998**, *34*, 147-151.

92. Rakoff, H., Drier composition and yellowing of linseed oil films. *Journal of coatings technology* **1978**, *50*, 51-55.
93. Wheeler, G. K.; Canty, W. H.; Myers, R. R., Drier Catalyst Activity of 1,10-Phenanthroline in Organic Coatings. Lowering of the Activation Energy. *I&EC Product Research and Development* **1962**, *1*, 52-56.
94. Girard, T. A.; Beispiel, M.; Bricker, C. E., The mechanism of cobalt drier action. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1965**, *42*, 828-833.
95. Lande, S. S.; Falk, C. D.; Kochi, J. K., Cobalt(III) acetate from the ozonation of cobaltous acetate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1971**, *33*, 4101-4109.
96. Ballard, R. L.; Williams, J. P.; Njus, J. M.; Kiland, B. R.; Soucek, M. D., Inorganic-organic hybrid coatings with mixed metal oxides. *European Polymer Journal* **2001**, *37*, 381-398.
97. Tracton, A. A., *Coatings technology handbook*. CRC press: Boca Raton, **2005**; p 936.
98. Wicks Jr, Z. W.; Jones, F. N.; Pappas, S. P.; Wicks, D. A., *Organic coatings: science and technology*. John Wiley & Sons **2007**.
99. Fischer, A.; Hanan, S. E., Driers based on tall oil—A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1965**, *42*, 109-111.
100. van Gorkum, R.; Bouwman, E., The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1709-1728.
101. Raquez, J. M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P., Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 487-509.
102. Ploeger, R.; Scalarone, D.; Chiantore, O., Thermal analytical study of the oxidative stability of artists' alkyd paints. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 2036-2041.
103. Mallégo, J.; Lemaire, J.; Gardette, J.-L., Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings* **2000**, *39*, 107-113.
104. Chakraborty, R.; Thatte, M.; Soucek, M. D., A new approach to graft siloxanes to alkyds. *Journal of Coatings Technology and Research* **2009**, *6*, 471-481.
105. Derksen, J. T. P.; Petrus Cuperus, F.; Kolster, P., Renewable resources in coatings technology: a review. *Progress in Organic Coatings* **1996**, *27*, 45-53.

106. Bieleman, J. H., Progress in the development of cobalt-free drier systems. *Macromolecular Symposia* **2002**, *187*, 811-822.
107. Oyman, Z. O.; Ming, W.; Micciché, F.; Oostveen, E.; van Haveren, J.; van der Linde, R., A promising environmentally-friendly manganese-based catalyst for alkyd emulsion coatings. *Polymer* **2004**, *45*, 7431-7436.
108. 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* **2008**, *37*, 67-72.
109. Micciché, F.; van Haveren, J.; Oostveen, E.; Ming, W.; van der Linde, R., Oxidation and oligomerization of ethyl linoleate under the influence of the combination of ascorbic acid 6-palmitate/iron-2-ethylhexanoate. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *297*, 174-181.
110. Micciché, F.; van Straten, M. A.; Ming, W.; Oostveen, E.; van Haveren, J.; van der Linde, R.; Reedijk, J., Identification of mixed-valence metal clusters in drier solutions for alkyd-based paints by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). *International Journal of Mass Spectrometry* **2005**, *246*, 80-83.
111. Micciché, F.; van Haveren, J.; Oostveen, E.; Laven, J.; Ming, W.; Okan Oyman, Z.; van der Linde, R., Oxidation of methyl linoleate in micellar solutions induced by the combination of iron(II)/ascorbic acid and iron(II)/H₂O₂. *Archives of Biochemistry and Biophysics* **2005**, *443*, 45-52.
112. van Haveren, J.; Oostveen, E. A.; Micciché, F.; Noordover, B. A. J.; Koning, C. E.; van Benthem, R. A. T. M.; Frissen, A. E.; Weijnen, J. G. J., Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources. *Journal of Coatings Technology and Research* **2007**, *4*, 177-186.
113. Micciché, F.; Oostveen, E.; Haveren, J. v.; Linde, R. v. d., The combination of reducing agents/iron as environmentally friendlier alternatives for Co-based driers in the drying of alkyd paints. *Progress in Organic Coatings* **2005**, *53*, 99-105.
114. Erben, M.; Veselý, D.; Vinklársek, J.; Honzíček, J., Acyl-substituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *353-354*, 13-21.
115. Hage, R.; Wesenhagen, P. V. Bispidon-derivated ligands and complex for catalytically bleaching a substrate Classifications. DE602004017771D1, AU2004285647B2, US7501389B2, **2005**.
116. Ducros, P., Organo rare earths: The newcomers in the organometallic world. *Journal of the Less Common Metals* **1985**, *111*, 37-42.

117. Hein, R. W., Driers for high-solids coatings. *Journal of Coatings Technology* **1999**, *71*, 21-25.
118. Muizebelt, W. J.; Hubert, J. C.; Venderbosch, R. A. M.; Lansbergen, A. J. H.; Klaasen, R. P.; Zabel, K. H., Aluminum compounds as additional crosslinkers for air-drying high-solids alkyd paints. *Journal of Coatings Technology* **1998**, *70*, 53-59.
119. Tumosa, C. S.; Mecklenburg, M. F., The influence of lead ions on the drying of oils. *Studies in Conservation* **2013**, *50*, 39-47.
120. Oldring, P., A Manual for Resins for Surface Coatings, Vol. 3. *SITA Technology, London* **1987**.
121. Wicks, D. A.; Wicks Jr, Z. W., Autoxidizable urethane resins. *Progress in Organic Coatings* **2005**, *54*, 141-149.
122. Black, M.; Rawlins, J. W., Thiol-ene UV-curable coatings using vegetable oil macromonomers. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 1433-1441.
123. Bellettiere, S. J., Multi-metallic complexes: the next generation of driers. *Journal of coatings technology* **1987**, *59*, 101-108.
124. Mallécol, J.; Barry, A. M.; Ciampi, E.; Glover, P. M.; McDonald, P. J.; Keddie, J. L.; Wallin, M.; Motiejauskaite, A.; Weissenborn, P. K., Influence of drier combination on through-drying in waterborne alkyd emulsion coatings observed with magnetic resonance profiling. *Journal of Coatings Technology* **2002**, *74*, 113-124.
125. Bucher, J. R.; Hailey, J. R.; Roycroft, J. R.; Haseman, J. K.; Sills, R. C.; Grumbein, S. L.; Mellick, P. W.; Chou, B. J., Inhalation toxicity and carcinogenicity studies of cobalt sulfate. *Toxicological Sciences* **1999**, *49*, 56-67.
126. Harris, P. G.; Houghton, R. P.; Taylor, P. L., Role of the ligand in the cobalt(II)-catalysed decomposition of tert-butyl hydroperoxide. Evidence for the participation of bridged dicobalt complexes. *Polyhedron* **1997**, *16*, 2651-2658.
127. Erich, S. J. F.; Laven, J.; Pel, L.; Huinink, H. P.; Kopinga, K., Influence of catalyst type on the curing process and network structure of alkyd coatings. *Polymer* **2006**, *47*, 1141-1149.
128. DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J., Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *233-234*, 351-371.
129. Bouwman, E.; van Gorkum, R., A study of new manganese complexes as potential driers for alkyd paints. *Journal of Coatings Technology and Research* **2007**, *4*, 491-503.

130. Štáva, V.; Erben, M.; Veselý, D.; Kalenda, P., Properties of metallocene complexes during the oxidative crosslinking of air drying coatings. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, *68*, 799-802.
131. Nimbalkar, R. V.; Athawale, V. D., Polyurethane Dispersions Based on Interesterification Product of Fish and Linseed Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2010**, *87*, 1035-1045.
132. Kauppinen, J. K.; Moffatt, D. J.; Mantsch, H. H.; Cameron, D. G., Fourier Self-Deconvolution: A Method for Resolving Intrinsically Overlapped Bands. *Appl. Spectrosc.* **1981**, *35*, 271-276.
133. Cameron, D.; Moffatt, D., Deconvolution, Derivation, and Smoothing of Spectra Using Fourier Transforms. *Journal of Testing and Evaluation* **1984**, *12*, 78-85.
134. Noda, I., Potential of two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy in studies of pre-melting behavior of nylon 12. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1986**, *31* 520–524.
135. Noda, I., Two-dimensional infrared spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8116-8118.
136. Noda, I., Generalized Two-Dimensional Correlation Method Applicable to Infrared, Raman, and Other Types of Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1329-1336.
137. Noda, I., Two-dimensional infrared (2D IR) spectroscopy. A new tool for interpreting infrared spectra. In *Abstract of Papers in the Second International Symposium on Advanced Infrared Spectroscopy*: Durham NC, **1996**.
138. Noda, I., Two-Dimensional Infrared (2D IR) Spectroscopy: Theory and Applications. *Appl. Spectrosc.* **1990**, *44*, 550-561.
139. Sheldrick, G. M., Program for the solution of crystal structures. *SHELXL-97*. **1997**.
140. Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M., SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. *Journal of Applied Crystallography* **1994**, *27*, 435.
141. Coppens, P., *Crystallographic Computing*. Munksgaard, **1970**.
142. Börzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Katsichtis, C.; Pritzkow, H., A Copper(I) Oxygenation Precursor in the Entatic State: Two Isomers of a Copper(I) Compound of a Rigid Tetradentate Ligand. *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 914-919.

143. Legdali, T.; Roux, A.; Platas-Iglesias, C.; Camerel, F.; Nonat, A. M.; Charbonnière, L. J., Substitution-Assisted Stereochemical Control of Bispidone-Based Ligands. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 11167-11176.
144. Börzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Lampeka, Y. D.; Lienke, A.; Linti, G.; Merz, M.; Pritzkow, H.; Tsymbal, L. V., Iron coordination chemistry with tetra-, penta- and hexadentate bispidine-type ligands. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *337*, 407-419.
145. 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*, 479-487.
146. Okan Oyman, Z.; Ming, W.; van der Linde, R., Oxidation of model compound emulsions for alkyd paints under the influence of cobalt drier. *Progress in Organic Coatings* **2003**, *48*, 80-91.
147. Morita, S.; Shinzawa, H.; Noda, I.; Ozaki, Y., Effect of band position shift on moving-window two-dimensional correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* **2006**, *799*, 16-22.
148. Nawar, W. W., Chemical changes in lipids produced by thermal processing. *Journal of Chemical Education* **1984**, *61*, 299.

8 Přílohy

Tabulka 15: Vybrané krystalografické parametry sloučenin **pL₁** a **pL₃**

<i>Sloučenina</i>	pL₂	pL₃
<i>Empirický vzorec</i>	C ₂₂ H ₂₅ N ₃ O ₅	C ₂₈ H ₂₇ Br ₂ N ₅ O ₅
<i>Barva</i>	bezbarvá	bezbarvá
<i>Prostorová grupa</i>	P 2 ₁	P 2 ₁ /c
<i>a(Å)</i>	8,7171(9)	11,3210(9)
<i>b(Å)</i>	10,3910(8)	24,759(2)
<i>c(Å)</i>	11,5961(13)	10,5440(8)
<i>α (°)</i>	90	90
<i>β (°)</i>	101,797(10)	110,469(5)
<i>γ (°)</i>	90	90
<i>Z</i>	2	4
<i>μ (mm⁻¹)</i>	0,095	2,976
<i>D_x (mg.m⁻³)</i>	1,329	1,615
<i>Rozměry krystalu</i> <i>(mm)</i>	0,32 x 0,19 x 0,08	0,59 x 0,24 x 0,10
<i>Tvar krystalu</i>	destička	destička
<i>Rozmezí Θ (°)</i>	1 – 27,5	1 – 27,5
<i>Změřené reflexe</i>	10273	34159
<i>nezávislé (R_{int})</i>	4320	6286
<i>pozorované</i> <i>(I > 2σ(I))</i>	3916	4759
<i>Počet</i> <i>dopřesňovaných</i> <i>parametrů</i>	271	361
<i>R - faktor</i>	0,0379	0,0376

^a Úprava SORTAV programem.

Tabulka 16: Vybrané krystalografické parametry sloučenin **FeL₂oct** a **FeL₁oct**

<i>Sloučenina</i>	FeL₂oct	FeL₁oct
<i>Empirický vzorec</i>	C ₅₀ H ₇₅ FeN ₅ O ₁₁	C _{44,75} H _{62,5} Cl _{1,5} FeN ₅ O ₁₀
<i>Barva</i>	žlutá	žlutá
<i>Prostorová grupa</i>	P 1	P 1
<i>a(Å)</i>	12,3330(7)	9,4819(3)
<i>b(Å)</i>	13,7130(9)	16,4816(7)
<i>c(Å)</i>	16,6081(11)	17,6373(7)
<i>α (°)</i>	99,852(7)	65,640(2)
<i>β (°)</i>	92,308(6)	74,659(2)
<i>γ (°)</i>	114,379(4)	89,115(2)
<i>Z</i>	2	2
<i>μ (mm⁻¹)</i>	0,365	0,456
<i>D_x(mg.m⁻³)</i>	1,299	1,296
<i>Rozměry krystalu (mm)</i>	0,24 x 0,23 x 0,19	0,40 x 0,21 x 0,15
<i>Tvar krystalu</i>	kvádr	hranol
<i>Rozmezí Θ (°)</i>	1 – 27,5	2,46– 25,85
<i>Změřené reflexe</i>	47837	27216
<i>nezávislé (R_{int})</i>	11323	9504
<i>pozorované (I > 2σ(I))</i>	8254	6884
<i>Počet dopřesňovaných parametrů</i>	604	514
<i>R - faktor</i>	0,0676	0,0878

^a Úprava SORTAV programem.

Seznam publikací týkajících se tématu disertační práce a publikovaných během doktorského studia:

Křížan Martin, Vinklárek Jaromír, Erben Milan, Císařová Ivana, Honzíček Jan
Autoxidation of alkyd resins catalyzed by iron (II) bispidine complex: Drying performance and in-depth infrared study, *Progress in Organic Coatings*, **2017**, *111*, 361-370

Křížan Martin, Vinklárek Jaromír, Erben Milan, Zdeňka Růžičková, Honzíček Jan, Iron (II) complex with modified bispidine ligand: Synthesis and catalytic alkyd drying, *Inorganica Chimica Acta* **2019**, *486*, 636-641