



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Manganese Complexes as Drying Catalysts for Alkyd Paints

Gorkum, R. van

### Citation

Gorkum, R. van. (2005, April 27). *Manganese Complexes as Drying Catalysts for Alkyd Paints*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/2309>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/2309>

**Note:** To cite this publication please use the final published version (if applicable).

---

---

## Mangaancomplexen als drogingskatalysatoren voor alkydverven

### *De chemie achter alkydverfdroging*

In het literatuuroverzicht in Hoofdstuk 1 wordt een helder beeld geschetst van de reacties die optreden tijdens het drogen van een vetzuurester, olie of alkydhars (zie Schema 7.1 in Hoofdstuk 7). In alle gevallen is de eerste stap hydroperoxidevorming, met gelijktijdige vorming van geconjugeerde dubbele banden in het geval van vetzuren die een pentadiëen-structuur bevatten. Een metaalcomplex, ook wel “droger” genoemd, katalyseert de afbraak van hydroperoxides. Dit resulteert in de vorming van alkoxy- en alkylperoxy-radicalen. Via recombinitie van deze radicalen worden ether en peroxideverbindingen gevormd en ontstaan er dus dimeren. De structuren met geconjugeerde dubbele banden zijn gevoelig voor radicaal-additiereacties, en in de latere stadia van het drogingsproces is radicaal-additie de voornaamste route voor de vorming van verbindingen (cross-links) tussen moleculen. Alkoxy-radicalen veroorzaken  $\beta$ -scissie-reacties.  $\beta$ -scissie heeft de afbraak van het gevormde polymeernetwerk tot gevolg, en resulteert in de vorming van talloze oxidatieproducten zoals epoxiden, aldehyden en ketonen. De meeste van deze oxidatieproducten worden geoxideerd tot alcoholen en carbonzuren. Naarmate de drogingstijd langer wordt verdwijnt alle onverzadiging, net als de peroxideverbindingen tussen moleculen. Uiteindelijk blijft er waarschijnlijk een netwerk over wat bestaat uit overwegend carbonzuur C<sub>9</sub>-ketens, welke verbonden zijn via ester- en etherbanden.

### *Het testen van nieuwe drogingskatalysatoren gebruik makend van een modelsysteem*

Eerder onderzoek naar alkydverfdrogers is voornamelijk uitgevoerd op een “trial-and-error” basis, ogenschijnlijk met het motief dat wanneer een droger verf droogt er geen verder onderzoek nodig is. Er zijn slechts enkele publicaties die in detail treden over de mechanismen van de werking van drogers. Vervanging van de toxische kobalt-metaalzouten die nu op grote schaal in alkydverf gebruikt worden is echter cruciaal, al is het alleen maar omdat de milieuwetgeving steeds strenger wordt. De ontwikkeling van drogers die niet op kobalt gebaseerd zijn is dus erg belangrijk. Nieuwe drogers zijn ook nodig voor watergedragen alkydverven en de zogenaamde “high-solids” verven.

In Hoofdstuk 2 worden de experimentele methoden en technieken beschreven die gebruikt zijn om snel coördinatieverbindingen te testen als potentiële nieuwe verfdrogers. De vetzuurester ethyllinoleaat (EL) is gebruikt als een modelverbinding voor het bindmiddelhars in een alkydverf. Om snel verschillende metaalcomplexen te testen op

hun activiteit voor de droging van EL is het meten van twee parameters essentieel: 1) de snelheid van de autoxidatiereactie en 2) de mate van netwerkvorming (polymerisatie) die optreedt. Er is gebruik gemaakt van tijdsafhankelijke infrarood-spectroscopie (FTIR) om de kinetiek van EL-oxidatie te bestuderen en van gelpermeatiechromatografie (SEC, scheiding op basis van deeltjesgrootte) om de mate van netwerkvorming te bestuderen.

Commercieel EL bevat altijd een bepaalde hoeveelheid hydroperoxiden. Deze hydroperoxiden hebben een grote invloed op vooral de lengte van de inductietijd die vaak optreedt bij autoxidatiereacties (zie de FTIR resultaten beschreven in Hoofdstuk 3). Om de hydroperoxideconcentratie te bepalen in EL, is gebruik gemaakt van twee verschillende technieken (beschreven in Hoofdstuk 2). Eén van deze technieken is gebaseerd op de oxidatie van trifenylfosfaan (TP) naar trifenylfosfaanoxide (TPO) door hydroperoxiden en vervolgens bepaling van de hoeveelheid gevormd TPO met HPLC en UV. De andere methode is gebaseerd op de oxidatie van ijzer(II) naar ijzer(III) in een xylenoloranje-bevattende oplossing, welke gevolgd wordt door de absorptie te meten van het gevormde  $\text{Fe}^{3+}$ -xylenol-oranje-complex in het UV-Vis spectrum. Door EL over een kolom van pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te halen worden alle hydroperoxiden verwijderd, zoals is vastgesteld met de HPLC-methode. Alle metingen die beschreven worden in dit proefschrift zijn gedaan met EL dat gezuiverd is van hydroperoxiden. Het gebruik van gezuiverd EL bevordert de reproduceerbaarheid van oxidatie-experimenten aanzienlijk.

Het is duidelijk uit de in dit proefschrift besproken resultaten dat de oxidatie- en oligomerisatiereacties van EL gevolgd door FTIR en SEC prima voldoen als modelreacties voor het vinden van nieuwe drogingskatalysatoren voor alkydverf.

### ***[Mn(III)(acac)<sub>3</sub>] en [Mn(II)(acac)<sub>2</sub>(bpy)] als potentiële verfdrogingskatalysatoren***

Het is gebleken uit EL-oxidatie-experimenten (beschreven in Hoofdstuk 3) dat  $[\text{Mn(III)(acac)}_3]$  een zeer goede katalysator is voor de oxidatie en oligomerisatie van EL. Ook in een echt alkydverfsysteem werkt  $[\text{Mn(III)(acac)}_3]$  als een goede drogingskatalysator, beter dan conventionele mangaandrogers en vergelijkbaar met, of soms zelfs beter dan, een kobalt-combinatiedroger. Het systeem van  $[\text{Mn(III)(acac)}_3]$  met bpy toegevoegd heeft een *zeer* hoge activiteit voor de oxidatie van EL. *In-situ* vorming van  $[\text{Mn(II)(acac)}_2(\text{bpy})]$  en  $[\text{Mn(III)(acac)}_2(\text{bpy})]^+$  en de hoge reactiviteit van deze twee complexen met ROOH en EL is voorgesteld als reden voor de waargenomen hoge oxidatieactiviteit. Het is gevonden dat er minder oligomerisatie optreedt en er meer vluchtige afbraakproducten gevormd worden in de oxidatie van EL met de  $[\text{Mn(III)(acac)}_3]/\text{bpy}$  katalysator in vergelijking met andere katalysatoren. Dit verschil kan worden verklaard met de veronderstelling dat er voornamelijk alkoxy-radicalen gevormd worden in de afbraak van hydroperoxiden met  $[\text{Mn(III)(acac)}_3]/\text{bpy}$ . Het is dus niet voordelig om bpy toe te voegen aan  $[\text{Mn(III)(acac)}_3]$  in een echt alkydverfsysteem, zoals ook duidelijk is uit de langere drogingstijden die gevonden worden in vergelijking met  $[\text{Mn(III)(acac)}_3]$ , als  $[\text{Mn(III)(acac)}_3]/\text{bpy}$  getest wordt in echte verf.

Uit de kristalstructuurbepaling van  $[\text{Mn(II)(acac)}_2(\text{bpy})]$  is gebleken dat dit complex de relatief zeldzame trigonaal prismatische coördinatiegeometrie heeft in de vaste stof. In Hoofdstuk 6 worden de resultaten gepresenteerd van studies naar de structuur van  $[\text{Mn(II)(acac)}_2(\text{bpy})]$  in de vaste stof en in oplossing. Het complex is bestudeerd met EPR-spectroscopie, magnetische susceptibiliteitsmetingen en XRD. Alleen in de vaste stof heeft het complex de trigonaal prismatische structuur. DFT-

berekeningen zijn uitgevoerd om de vraag te beantwoorden waarom de vergelijkbare complexen  $[\text{Mn(II)(acac)}_2(\text{bpy})]$  (trigonaal prismatische structuur) en  $[\text{Mn(II)(acac)}_2(\text{phen})]$  (octaëdrische structuur) een voorkeur hebben voor een bepaalde coördinatiegeometrie. Gebaseerd op de zeer kleine energiever verschillen tussen de berekende trigonaal prismatische en octaëdrische structuren is geconcludeerd dat de kristalpakking waarschijnlijk een grote bijdrage levert aan de stabilisatie van de trigonaal prismatische geometrie voor  $[\text{Mn(II)(acac)}_2(\text{bpy})]$ .

### **Complexen met tripodale liganden**

In Hoofdstuk 4 wordt de synthese beschreven van nieuwe mangaan- en ijzercomplexen met de algemene formule  $[\text{M}(\text{tripod})\text{L}]_n$  ( $n = 1, 2$ ), waar  $\text{M} = \text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$  of  $\text{Mn(II)}$ , “tripod” is een mono- of dianionisch tetradentaat tripodaal ligand en  $\text{L}$  is een  $\beta$ -diketonaat, acetaat of een chloride als anionisch ligand. De complexen zijn gekarakteriseerd met röntgendiffractie en/of infrarood-spectroscopie, ligandveld-spectroscopie, cyclische voltammetrie en elementanalyse. De motivatie om in dit onderzoek gebruik te maken van tripodale liganden is dat zulke liganden vaak zeer stabiele complexen vormen met mangaan en ijzer. Verder is de synthese van deze liganden eenvoudig, waardoor het gemakkelijk is om de ligandstructuur te variëren. De gesynthetiseerde liganden hebben allen tenminste één, maar vaker twee, (gesubstitueerde) fenolgroepen. Deze liganden kunnen dus coördineren als mono- of dianion. De gesynthetiseerde complexen hebben alle twee eigenschappen gemeen: het zijn verbindingen met minimaal twee *verschillende* liganden en alle liganden zijn anionisch. De reden om alleen anionische liganden te gebruiken is dat de resulterende complexen neutraal zijn, wat de oplosbaarheid in apolaire oplosmiddelen verhoogt. De meeste van de gesynthetiseerde complexen zijn mangaan(III)- of ijzer(III)-coördinatieverbindingen met één tripodaal ligand en één  $\beta$ -diketonaat als ligand. Er zijn echter ook een paar andere verbindingen gemaakt die een chloride, 8-oxyquinoline of een acetaatanion als ligand hebben i.p.v. een  $\beta$ -diketonaat.  $\beta$ -diketonaten zijn gekozen als “secundair” ligand omdat goede oxidatieresultaten verkregen zijn met simpele, homoleptische mangaan  $\beta$ -diketonaat-complexen (zie Hoofdstuk 3).

Met ligandveld-spectroscopie en CV-metingen is aangetoond dat er een duidelijke correlatie bestaat tussen de gebruikte set liganden en de elektronendichtheid op het metaalcentrum. De tripodale liganden zijn significante  $\pi$ -donoren en het is gevonden dat elektronen-zuigende en elektronen-stuwende substituenten op de fenolgroepen een grote invloed hebben op zowel de posities van de d-d-overgangen in de ligandveld-spectra als de posities van de potentiaal-pieken in de CV-metingen. Het “secundaire”  $\beta$ -diketonaat of acetaatligand heeft geen grote invloed op de elektronendichtheid op het metaalcentrum. Het is namelijk gebleken dat complexen met hetzelfde tripodale ligand maar met een verschillend  $\beta$ -diketonaatligand vergelijkbare cyclische voltammogrammen hebben en een vergelijkbare energie voor de waargenomen d-d-overgang.

In Hoofdstuk 5 wordt de autoxidatie-activiteit van verschillende tripodaal-ligand-complexen beschreven. De autoxidatie van EL is gevolgd met FTIR en de mate van oligomerisatie is gemeten met SEC, volgens de methoden beschreven in Hoofdstuk 2. Alle geteste complexen vertoonden dezelfde trend in de autoxidatie van EL: na een korte inductietijd start de reactie met een relatief hoge, constante reactiesnelheid. Na verloop van tijd wordt de reactiesnelheid lager, maar blijft constant en gemiddeld ook *hetzelfde*

voor alle gemeten complexen. De observatie dat de reactiesnelheid uiteindelijk hetzelfde wordt voor alle complexen wordt verklaard met de aanname dat er een katalytische actief deeltje gevormd wordt dat structureel gezien grote overeenkomsten vertoont voor alle complexen.

Om inzicht te verkrijgen in de reactiemechanismen volgens welke de complexen van het type [Mn(tripod)( $\beta$ -diketonaat)] met peroxiden reageren, zijn de reacties van [Mn(pppy)(dpm)] met alkylhydroperoxiden bestudeerd met ligandveld- en EPR-spectroscopie. Gebaseerd op de resultaten van die studies is voorgesteld dat het complex [Mn(III)(pppy)(OH)( $t$ BuOO $\cdot$ )] gevormd wordt. Er is gepostuleerd dat de vorming van dit complex via reductie naar Mn(II) verloopt, en in analogie met deze reactie is voorgesteld dat in de directe reactie van EL met een [Mn(III)(tripod)( $\beta$ -diketonaat)] complex, de verbinding [Mn(II)(tripod)( $\beta$ -diketon)] gevormd wordt. Het neutrale  $\beta$ -diketon-ligand kan van het complex dissociëren en het [Mn(II)(tripod)]-fragment wat overblijft kan het katalytische deeltje vormen wat structureel soortgelijk is voor elk complex.

Aangezien *alle* tripodaal-ligand-complexen een zeer overeenkomende autoxidatie-activiteit vertonen, zijn waarschijnlijk al deze complexen potentiële verfdrogers. Wanneer echter parameters zoals oplosbaarheid en synthese van het complex beschouwd worden, dan is het te verwachten dat het complex [Mn(tbppy)(dpm)] waarschijnlijk de beste keuze zal zijn.

### **Conclusie en vooruitzicht**

De in dit proefschrift gepresenteerde resultaten tonen aan dat het in principe mogelijk is om de kobaltdrogers die nu in veel alkydverven gebruikt worden te vervangen door mangaancomplexen, zonder dat dit resulteert in een significant langere drogingstijd van de verflaag. Er zijn nog wel problemen die eerst opgelost moeten worden, zoals bijvoorbeeld de nadelige invloed van mangaancomplexen op de kleur van witte of licht gekleurde verf, voordat mangaan écht kobalt kan vervangen in verf. Verdere productontwikkeling is echter een taak voor de industrie.

Het zou interessant zijn om de als verfdroger geteste complexen ook te testen in oxidatiereacties met andere substraten. Vooral de katalysator [Mn(acac)<sub>3</sub>]/bpy, welke zéér actief bleek voor de oxidatie van EL, kan heel goed ook actief zijn in de oxidatie van andere substraten met geactiveerde C-H banden. Dezelfde redenering gaat op voor de complexen met tripodale liganden.

De coatingsindustrie zal waarschijnlijk geen gebruik gaan maken van mangaandrogers op korte termijn, tenzij er een noodzaak zal ontstaan om de kobaltdrogers te vervangen. Helaas voor de industrie zal het gebruik van kobalt in alkydverf in de nabije toekomst waarschijnlijk verboden worden. In die situatie zijn verbindingen zoals [Mn(acac)<sub>3</sub>] een goed alternatief.