SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 09.08.90

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 07/392 688, 07/454 554

(32) Dátum priority: 10.08.89, 21.12.89

(33) Krajina priority: US, US

(40) Dátum zverejnenia: 08.11.99

(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

3929-90

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6] :

C 07F 11/00,
C 08F 4/78,
B 01J 31/18,
B01J 31/22,
C 08F 10/00

(71) Prihlasovateľ: Phillips Petroleum Company, Bartlesville, OK, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Reagen William Kevin., Dewey, OK, US;
Conroy Brian Keith, Naperville, IL, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Zlúčeniny chrómu, spôsob ich výroby, látky na ich báze a ich použitie**

(57) Anotácia:
Zlúčeniny chrómu všeobecného vzorca $\{[Crm(C_4H_4N)_n](OC_4H_8)_p[Na]_q\}$, kde m, n, p a q majú v uvedenom poradí význam 5, 10, 4, 0; 1, 4, 0, 0; 1, 4, 2, 2; 1, 5, 1, 0 alebo 1, 5, 5, 2. Látka obsahujúca aspoň jednu už definovanú zlúčeninu chrómu a aktivačnú zlúčeninu, ktorou je alkylkovová zlúčenina, v ktorej kovom je hliník a každý z jej alkylových zvyškov obsahuje 1 až 12 atómov uhlíka a/alebo Lewisovu kyselinu a prípadne nosič, ktorým je anorganický oxid. Spôsob prípravy zlúčenín uvedeného typu, pri ktorom sa nechá reagovať zmes obsahujúca soľ chrómu s halogenidmi chrómu, amidom kovu obsahujúcim pyrolový ligand a rozpúšťadlo, ktoré je donorom elektrónového páru. Použitie zlúčenín chrómu na polymerizáciu a/alebo trimerizáciu olefínov.

Prosím opraviť v celej PV:
polymerácia → polymerizácia
polymeračný → polymerizačný

PV 3929-90
Tlač

Zlúčeniny chrómu, spôsob ich výroby, látky na ich báze a ich použitie

Oblasť techniky

Vynález sa týka určitých zlúčenín chrómu, spôsobu ich výroby, látok na ich báze a použitia týchto látok na polymeráciu a/alebo trimerizáciu olefínov.

Doterajší stav techniky

Nosičové katalyzátory na báze oxidov chrómu sú dôležitým faktorom pri výrobe olefínových polymérov, ako je polyetylén alebo kopolyméry etylénu a hexánu. Tieto katalyzátory sa môžu používať pri rôznych polymeračných postupoch. Väčšina známych zlúčenín chrómu však musí byť nanesená na nosiči, aby bola katalyticky účinná. Okrem toho je väčšina nosičových zlúčenín chrómu účinná len pri polymerácii olefínov. Keď sa má pripraviť kopolymér olefínu, stáva sa polymeračný postup zložitejší, pretože je nutné do polymeračného reaktoru dávkovať dva rôzne monoméry.

Rovnako katalyzátory trimerizácie olefínov sú v tomto odbore známe, ich nevýhodou však obyčajne býva nedostatok selektivity na požadovaný produkt a tiež nízky výťažok produktu. Pokiaľ sa však trimerizácia olefínov vykonáva účinne, môžu sa jej prostredníctvom získať užitočné olefíny, ktoré je možné buď ďalej trimerizovať alebo prípadne zavádzať do polymeračného procesu.

Zlúčeniny chrómu nesúce pyrolový zvyšok sú známe zo Z. Anorg. Allg. Chemie 384, 136 až 146 (1971). V tejto práci D. Tille zhrnul všeobecné znaky prípravy týchto zlúčenín. Spôsob prípravy zlúčenín chrómu refluxovaním soli chrómu v prítomnosti amidu kovu a rozpúšťadla, ktoré je

donorom elektrónového páru, ani ich použitie na trimerizáciu alebo polymerizáciu olefínov tu však nie je opísané.

Trimerizácia etylénu na 1-hexén je opísaná v US patente 4 668 838 a v publikácii John Briggs, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1989), str. 674 až 675. Existuje podstatný rozdiel v účinnosti týchto známych postupov v porovnaní so spôsobom podľa vynálezu, ktorý sa prejavuje v tom, že pri použití hore uvedených známych spôsobov sa získava len 50 až 70 % hmotnostných kvapalného produktu, zatiaľ čo v prípade vynálezu robí tento podiel 70 až 90 % hmotnostných. Okolnosť, že katalyzátory podľa vynálezu uprednostňujú tvorbu kvapalného produktu je nová, prekvapujúca a veľmi významná, čo ospravedlňuje ich patentovateľnosť.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu sú nové zlúčeniny chrómu, spôsoby výroby niektorých z nich, zlepšený spôsob trimerizácie olefínov, spôsob polymerácie olefínov, zlepšené katalyzátory trimerizácie olefínov a katalyzátory polymerácie olefínov.

Nové zlúčeniny obsahujúce chróm podľa tohto vynálezu sa pripravujú z reakčnej zmesi obsahujúcej soľ chrómu, amid kovu a akékoľvek rozpúšťadlo, ktoré je donorom elektrónového páru, napríklad éter.

Prehľad obr. na výkresoch

Na obr. 1 je uvedená počítačová projekcia zjednodušeného priestorového štruktúrneho modelu alebo vzorca molekuly produktu I $Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$ navrhnutá na základe röntgenovej kryštalografie pri použití monokryštálu tejto látky. V modele sú atómy znázornené guľami a väzby

tyčami s výnimkou atómov chrómu, ktoré sú znázornené ako termálne elipsoidy.

Na obr. 2 je znázornená ďalšia projekcia priestorového štruktúrneho modelu rovnakej molekuly ako na obr. 1. Aj v tomto prípade sú atómy chrómu znázornené ako termálne elipsoidy na rozdiel od ostatných atómov, ktoré sú znázornené ako gule.

Na obr. 3 je uvedená počítačová Ortepova kresba štruktúry zjednodušene znázorňujúca molekulu produktu III chemického vzorca $Cr(NC_4H_4)_4$ na údajov základe röntgenovej kryštalografie pri použití monokryštálu tejto látky.

Na obr. 4 je znázornená ďalšia projekcia priestorového štruktúrneho modelu rovnakej molekuly ako na obr. 3; v tomto prípade je však ukázaná celá kryštálová štruktúra alebo mriežka vzorca $Cr(NC_4H_4)Na_2.2OC_4H_8$. V modele sú atómy znázornené guľami a väzby tyčami s výnimkou atómov chrómu, ktoré sú znázornené ako termálne elipsoidy.

Na obr. 5 je uvedená počítačová Ortepova kresba štruktúry zjednodušene znázorňujúca molekulu produktu IV chemického vzorca $Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)$ na základe údajov röntgenovej kryštalografie pri použití monokryštálu tejto látky.

Na obr. 6 je uvedená ďalšia zjednodušená projekcia priestorového štruktúrneho modelu rovnakej zlúčeniny, ako je na obr. 5, v tomto prípade je však ukázaná celková kryštálová štruktúra alebo mriežka $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_3H_8)][Na]_2.4(OC_4H_8)$. V modele sú atómy znázornené guľami a väzby tyčami s výnimkou atómov chrómu, ktoré sú znázornené ako termálne elipsoidy.

Na obr. 7 je uvedená počítačová Ortepova kresba štruktúry zjednodušene znázorňujúca molekulu produktu V chemického vzorca $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na$, ktorá zahŕňa celú kryštálovú štruktúru alebo mriežku, na základe údajov röntgenovej kryštalografie pri použití monokryštálu tejto látky.

Na obr. 8 je uvedená ďalšia zjednodušená projekcia priestorového modelu rovnakej molekuly ako na obr. 7.

Na obr. 9 je uvedená ďalšia zjednodušená projekcia priestorového štruktúrneho modelu zlúčeniny chemického vzorca $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2$. V modele sú atómy znázornené guľami a väzby tyčami s výnimkou atómov chrómu, ktoré sú znázornené ako termálne elipsoidy. Ide o rovnakú molekulu, ktorá je znázornená na obr. 7 a 8, nie je však ukázaná celá kryštálová štruktúra alebo mriežka.

Zlúčeniny chrómu podľa vynálezu, ktoré je možné prednostne používať na trimerizáciu olefínov a prípadne na polymeráciu olefínov, je možné vyrobiť z reakčnej zmesi obsahujúcej soľ chrómu, amid kovu a akékoľvek rozpúšťadlo, ktoré je donorom elektrónového páru, ako je napríklad éter. V tomto opise sú zlúčeniny chrómu podľa vynálezu označované niekoľkými vzájomne zameniteľnými menami, ako sú zlúčeniny chrómu, komplexy chrómu, chrómpyrolové komplexy, a/alebo pyrolidy chrómu.

Ako soli chrómu sa môže používať jedna alebo viac organických alebo anorganických solí, v ktorých je chróm v oxidačnom stave v rozmedzí od 0 do 6. Do rámca tejto definície solí chrómu spadá aj chróm v kovovom stave. Soli chrómu je možné charakterizovať všeobecným vzorcom CrX_n, kde X predstavuje akýkoľvek organický alebo anorganický zvyšok, pričom jednotlivé zvyšky X sú rovnaké alebo rôzne, a n pred-

stavuje celé číslo s hodnotou od 1 do 6. Organické zvyšky môžu obsahovať asi 1 až asi 20 atómov uhlíka a volia sa zo súboru zahŕňajúceho alkoxyskupiny, esterové skupiny, ketoskupiny a/alebo amnidoskupiny. Organické zvyšky môžu mať priamy alebo rozvetvený reťazoc a môžu byť cyklické alebo acyklické, aromatické alebo alifatické. Môže tiež ísť o zmes alifatických, aromatických a/alebo cykloalifatických skupín. Ako príklady anorganických zvyškov, na ktoré sa však vynález neobmedzuje, je možné uviesť halogenidy, sírany a/alebo oxidy.

Prednostnými soľami chrómu sú halogenidy, ako je napríklad bromid chrómnatý, bromid chromitý, jodid chromnatý, jodid chromitý, fluorid chrómnatý, fluorid chromitý, chlorid chrómnatý, chlorid chromitý a ich zmesi. Najvýhodnejšie soli chrómu sú chloridy, pretože v prípade ich použitia sa jednoducho odstraňujú vedľajšie produkty, ako napríklad chlorid sodný a pretože sú pomerne lacné.

Ako amid kovu sa môže používať akýkoľvek amid kovu, ktorý reaguje so soľou chrómu za vzniku chróm-amidového komplexu. Všeobecne je možné povedať, že amidom kovu môže byť akýkoľvek heteroleptický alebo homoleptický komplex alebo soľ kovu s amidovým zvyškom tvoreným akýmkoľvek zvyškom obsahujúcim dusík. Amid kovu sa môže buď pridať k reakčnej zmesi hotový alebo sa môže vytvoriť in situ. Amid kovu zvyčajne obsahuje asi 1 až asi 20 atómov uhlíka. Ako príklady amidov kovov, na ktoré sa však vynález neobmedzuje, je možné uviesť akékoľvek amidy odvodené od primárnych a/alebo sekundárnych amínov a alkalických kovov a/alebo kovov alkalických zemín (tzn. zo skupiny IA, vrátane vodíka vodíka a zo skupiny IIA periodickej tabuľky). Z uvedenej charakterizácie vyplýva, že na účely vynálezu sa pod pojmom "amidy" zahŕňajú aj amidy "amíny". Uhľovodíkový zvyšok soli kovového amidu je zvolený zo súboru zahŕňajúceho skupiny s priamym alebo rozvetveným reťazcom. Môže ísť o cyklické alebo acyklické, aro-

matické alebo alifatické zvyšky alebo zmesi dvoch alebo viacerých týchto zvyškov. Prednostne sa amid kovu volí zo skupiny amidov prvkov zaradených do skupiny IA periodickej tabuľky, vrátane vodíka alebo IIA periodickej tabuľky, pretože ľahko reagujú s halogenidmi chrómu.

Ako príklady prednostných amidov kovov, na ktorých použitie sa vynález však vynález neobmedzuje, je možné uviesť lítiumdimetylamid, lítiumdietylamid, lítiumdiizopropylamid, lítiumdicyklohexylamid, nátrium bis(trimetylsilyl)amid, nátriumindolid, nátriumpyrolid a zmesi dvoch alebo viacerých týchto látok. Z amidov kovov sa najväčšia prednosť venuje pyrolidu. Na účely tohto opisu je pyrolid definovaný ako zlúčenina obsahujúca päťčlenný heterocyklus obsahujúci dusík, ako je napríklad pyrol, deriváty pyrolu a ich zmesi. Ako konkrétne príklady pyrolidov je možné uviesť pyrolid vodíka (pyrol), lítiumpyrolid, nátriumpyrolid, káliumpyrolid, céziumpyrolid, a/alebo soli substituovaných pyrolidov, pretože majú vysokú reaktivitu voči ostatným reakčným zložkám. Ako príklady substituovaných pyrolidov, na ktoré sa však vynález neobmedzuje, je možné uviesť nátrium 2,5-dimetylpyrolid a/alebo 3,4-dimetylpyrolid. Keď sa ako amid kovu použije pyrolidový ligand, je výslednou zlúčeninou chrómu pyrolid chrómu.

Ako rozpúšťadlo, ktoré je donorom elektrónového páru sa môže použiť akékoľvek rozpúšťadlo tohto typu, v ktorom môže prebehnúť reakcia medzi soľou chrómu a amidom kovu. Vynález nie je obmedzený žiadnymi teóriami, ale predpokladá sa, že rozpúšťadlo, ktoré je donorom elektrónového páru, môže byť ako reakčným rozpúšťadlom, tak možnou reakčnou zložkou. Ako neobmedzujúce príklady elektróndonorných rozpúšťadiel je možné uviesť zlúčeniny obsahujúce dusík, kyslík, fosfor a/alebo zlúčeniny obsahujúce síru a/alebo étery.

Ako neobmedzujúce príklady zlúčenín obsahujúcich dusík je možné uviesť nitrily, ako napríklad acetonitril, amidy, ako napríklad pyridín a/alebo deriváty pyridínu; a/alebo amidy. Ako ďalšie neobmedzujúce príklady dusíkatých zlúčenín je možné uviesť nitrometán, dimetylpyridín, dimetylformamid, N-metylformamid, anilín, nitrobenzén, tetrametyldiaminometán, hexametyldisilazán a/alebo pyrolidón.

Ako neobmedzujúce príklady kyslíkatých zlúčenín je možné uviesť acetón, etylacetát, metylacetát, metanol, etanol, metyletylketón, acetaldehyd, furán a/alebo hexametyldisiloxán.

Ako neobmedzujúce príklady zlúčenín obsahujúcich fosfor je možné uviesť hexametylfosforamid, hexametylfosfortriamid, trietylfosfit, tributylfosfínoxid a/alebo trietylfosfín.

Ako neobmedzujúce príklady zlúčenín obsahujúcich síru je možné uviesť sírouhlík, dimetylsulfoxid, tetrametylénsulfón, tiofén a/alebo dimetylsulfoxid alebo ich zmesi.

Ako éter sa môže v reakčnej zmesi použiť jedna alebo viac éterových zlúčenín umožňujúcich reakciu medzi zlúčeninou chrómu a amidom kovu. Bez toho aby bol vynález viazaný hocijakou teóriou, predpokladá sa, že éter môže byť ako reakčným rozpúšťadlom, tak možnou reakčnou zložkou. Ako éter sa môže použiť akákoľvek alifatická a/alebo aromatická zlúčenina obsahujúca funkčnú skupinu R-O-R, kde skupiny R môžu byť rovnaké alebo rôzne, ale prednostne neide o atómy vodíka. Prednostnými étermi sú alifatické étery s ohľadom na bezpečnosť, pretože aromatické étery sú pre človeka toxické. Okrem toho sa z éterov venuje prednosť tým, ktoré uľahčujú reakciu medzi halogenidom chrómu a pyrolidom kovu zo skupiny

IA alebo IIA a ktoré je tiež možné ľahko odstraňovať z reakčnej zmesi. Ako neobmedzujúce príklady týchto zlúčenín je možné uviesť tetrahydrofurán, dioxán, dietyléter, dimetoxyetán, (glyme), diglyme, triglyme a zmesi dvoch alebo viacerých týchto látok. Najväčšia prednosť sa pritom venuje tetrahydrofuránu, derivátom tetrahydrofuránu a ich zmesiam z hore uvedených dôvodov a potom tiež preto, že prednostné soli amínu sú v týchto éteroch rozpustné.

Množstvo každého z reaktantov použitých na prípravu jednej alebo viacerých nových zlúčenín chrómu sa môže meniť v závislosti od toho, aká zlúčenina chrómu je požadovaná ako produkt. V záujmu výroby určitého produktu je teda možné použiť akékoľvek množstvo reakčných zložiek. Pri rôznom stechiometrickom pomere sa môžu získať rôzne zlúčeniny chrómu. Tak napríklad pri reakcii asi jedného molu soli dvojmocného chrómu s asi dvoma molmi nátriumpyrolidu sa môže získať iný produkt ako pri reakcii asi jedného molu chrómnatej soli s prebytkom nátriumpyrolidu. Okrem toho, ako už to bolo uvedené hore, keď sa zvoli odlišné, aj keď podobné zložky, môžu sa získať odlišné produkty. Tak napríklad pri použití tetrahydrofuránu alebo dimetoxyetánu môže vzniknúť odlišný produkt.

Tri reakčné zložky sa môžu zmiešať akýmkoľvek spôsobom za podmienok vhodných na získanie roztoku obsahujúceho jednu alebo viac zlúčenín chrómu podľa vynálezu. Reakcia prednostne prebieha v neprítomnosti kyslíka, teda pod inertnou atmosférou, napríklad pod atmosférou dusíka a/alebo argónu. Reakcia sa môže vykonávať za akéhokoľvek tlaku, ktorý dostačuje na udržanie reakčných zložiek v kvapalnom stave. Vhodný tlak zvyčajne leží v rozmedzí od asi atmosferického tlaku do asi 0,3 MPa. Pre jednoduchosť realizácie sa zvyčajne používa atmosferický tlak.

Ako reakčná teplota prichádza do úvahy akákoľvek teplota, pri ktorej sú étery zachované v kvapalnej forme. Aby reakcia prebiehala účinnejšie, majú prednosť teploty v blízkosti teploty varu použitého éteru. Najvýhodnejšie sa reakcia realizuje pri teplote varu éteru tak, že sa reakčná zmes určitý čas varí pod spätných chladičom.

Pod pojmom reakčný čas sa rozumie čas potrebný na vykonanie reakcie. Tento čas môže byť ľubovoľný. V závislosti od reakčných zložiek a reakčnej teploty a tlaku bude reakčný čas kolísať od asi 1 minúty do asi 1 týždňa. Obyčajne leží reakčný čas v rozmedzí od asi 3 hodín do asi 5 dní. Za optimálnych podmienok môže byť reakčný čas v rozmedzí od asi 3 do asi 48 hodín.

Keď je reakcia skončená, môže sa pevný reakčný produkt izolovať hocijakým spôsobom známym v tomto odbore. Nie je to síce nevyhnuteľné, ale prednostne sa reakčná zmes najskôr filtruje, aby sa odstránili všetky prípadné vedľajšie produkty, ako napríklad soli, ako je chlorid sodný. Až potom sa vykonáva ďalšie spracovanie. Odstraňovanie prípadných vedľajších produktov síce nie je nezbytné, ale prednostne sa vykonáva preto, aby sa uľahčilo ďalšie čistenie chrómového produktu. Ako príklad jednej metódy izolácie pevného produktu z reakčnej zmesi po filtrácii je možné uviesť odstraňovanie prebytku éteru. Prebytok rozpúšťadla schopného poskytnúť elektrónový pár, ako napríklad éteru, sa môže odstrániť akýmkoľvek spôsobom známym v odbore. Ako neobmedzujúce príklady vhodných spôsobov odstraňovania prebytku éteru je možné uviesť pomalé odparovanie za vákua a/alebo preplachovanie dusíkom.

Môžu sa použiť aj iné spôsoby odstraňovania elektrón-donorného rozpúšťadla, ako napríklad éteru, a to samotných alebo vo vzájomnej kombinácii. Tak napríklad sa reakčná zmes

môže prefiltrovať a potom za vákua vysušiť. Prednostne sa nadbytok elektróndonorného rozpúšťadla, ako napríklad éteru, odstraňuje tak, že sa reakčná zmes pomaly zahrieva na teplotu v rozmedzí od asi 10 do 300°C, s výhodou od asi 25 do asi 200°C, pre istotu za vákua, a udržuje sa pri tejto teplote. Výsledný reakčný produkt je tvorený jednou alebo viacerými zlúčeninami chrómu podľa vynálezu.

Alternatívne sa reakčná zmes môže prefiltrovať, aby sa odstránili prípadné pevné vedľajšie produkty a prefiltrovaná reakčná zmes sa môže uviesť do styku s nepolárnym organickým rozpúšťadlom. Prídavok nepolárneho organického rozpúšťadla má za následok, že jedna alebo viac zlúčenín chrómu vytvorí pevnú zrazeninu. Ako príklady nepolárnych organických rozpúšťadiel, na ktoré sa však spôsob podľa vynálezu neobmedzuje, je možné uviesť pentán, hexán, cyklohexán, heptán a ich zmesi. S výhodou sa na tento účel používa pentán, pretože je ľahko dostupný a jednoducho sa s ním pracuje.

Vyzrážané zlúčeniny chrómu podľa vynálezu sa môžu izolovať akýmkoľvek spôsobom známym v tomto odbore. Najjednoduchší postup pre izoláciu vyzrážaných zlúčenín chrómu podľa vynálezu je filtrácia.

Reakčná zmes a výsledné pevné reakčné produkty sa, ako už bolo uvedené, vždy uchovávajú pod atmosférou bez kyslíka. S ohľadom na dostupnosť a jednoduchosť realizácie sa neprítomnosť kyslíka zaisťuje pomocou inertnej atmosféry, ako napríklad dusíka.

Spôsobom podľa vynálezu je možné pripravovať početné zlúčeniny chrómu tým, že sa menia reakčné zložky a/alebo ich množstvo. Izolované nové zlúčeniny chrómu alebo izolovaných nových zlúčenín chrómu je možné používať pri trimerizá-

cii olefínov a/alebo polymerácii olefínov bez ďalšieho čistenia.

Zlúčeniny chrómu sa prípadne čistia akýmikoľvek metódami známymi v tomto odbore. Tak napríklad jedným z najjednoduchších čistiacich postupov je premývanie získanej pevnej látky, nepolárnym organickým rozpúšťadlom, ako napríklad toluénom. Na dosiahnutie najlepších výsledkov sa prednostne môžu používať nepolárne alifatické organické rozpúšťadlá. Ako neobmedzujúce príklady premývacích rozpúšťadiel je možné uviesť pentán, hexán, cyklohexán, heptán a ich zmesi. Najväčšia prednosť sa z premývacích rozpúšťadiel venuje pentánu.

Zlúčeniny chrómu podľa vynálezu sa môžu používať ako nosičové a/alebo nenosičové katalyzátory trimerizácie a/alebo polymerácie olefínov. Nosičové katalyzátory na báze chrómu sa môžu pripravovať akýmikoľvek spôsobmi známymi v tomto odbore. Môžu sa používať všetky nosiče, ktoré sú užitočné ako nosiče chrómových katalyzátorov. Ako neobmedzujúce príklady vhodných nosičov je možné uviesť anorganické oxidy, ktoré sa používajú samotné alebo v kombinácii, fosfátované anorganické oxidy a ich zmesi. Osobitná prednosť sa z týchto nosičov venuje oxidu kremičitému, silika-alumínu, alumínu, fluoridovanému alumínu, silanizovanému alumínu, oxidu toričitému, aluminofosfátom, fosforečnanu hlinitému, fosfátovanému oxidu kremičitému, fosfátovanému oxidu hlinitému, zmesi oxidu kremičitého a oxidu titaničitému (silika-titánia), spoločne zrážanému produktu silika-titánia a ich zmesiam. V súčasnosti sa hlavná prednosť venuje fluoridovanému a silanizovanému alumínu, môžu sa však používať aj akékoľvek iné nosiče, ktoré môžu obsahovať chróm. Vôbec najvýhodnejším nosičom je podľa súčasných názorov aluminofosfát, pretože vykazuje najvyššiu trimerizačnú aktivitu (pozri US patent č. 3 364 855 [1982]).

Nosičový katalytický systém na báze chrómu sa môže pripravovať hocijakým spôsobom známym v tomto odbore. Tak napríklad sa môže reakčná zmes, ktorá sa prednostne vopred filtruje, aby sa z nej odstránili všetky časticové vedľajšie reakčné produkty, a ktorá obsahuje jednu alebo viac nových chrómpyrolidových zlúčenín, zmieša a dôkladne premieša s nosičom katalyzátoru. Prebytok elektróndonorného rozpúšťadla, ako napríklad éteru sa pred kontaktovaním s nosičom katalyzátoru nemusí odstraňovať. Pevná chrómpyrolidová zlúčenina sa naopak prípadne môže opäť rozpustiť v rozpúšťadle schopnom poskytnúť elektrónový pár, ako napríklad v étere. Roztok chrómpyrolidu v étere má zvyčajne modré alebo modrozelené zafarbenie, hoci je možné niekedy pozorovať aj inú farbu.

Nosič katalyzátoru je obyčajne nerozpustný v roztoku chrómpyrolidového komplexu v étere. Pri kontaktovaní sa môže používať chrómpyrolid v ľubovoľnom prebytku voči nosiči katalyzátoru. Zvyčajne však postačuje použitie aspoň asi 5 g chrómpyrolidovej zlúčeniny na 1 g nosiča katalyzátoru. Na dosiahnutie najlepšieho uloženia katalyzátoru na nosiči a na najúčinnejšie využitie reakčných činidiel sa prednostne využíva asi 0,001 až asi 1 g chrómpyrolidovej zlúčeniny na 1 g nosiča a najúčelnejšie asi 0,01 až asi 0,5 g chrómpyrolidu na 1 g nosiča. Zmes je možné kontaktovať a miešať v akýkoľvek čas pri akejkoľvek teplote a tlaku tak, aby sa chrómpyrolidová zlúčenina uviedla do dôkladného styku s nosičom. Pre jednoduchosť realizácie sa prednostne pracuje pri teplote a tlaku okolia. Čas miešania môže robiť až asi 24 hodín, s výhodou je od asi 5 sekúnd do asi 10 hodín a najvýhodnejšie od asi 5 sekúnd do asi 8 hodín. Pri dlhších časoch sa obyčajne nedosiahne žiaden ďalší úžitok a kratšie časy môžu byť pre dôkladný kontakt nedostatočné.

Po pridaní nosiča a jeho dôkladnom premiešaní s pyrolidom chrómu sa produkt odfiltruje, za vákua vysuší, potom sa k zmesi nosiča a chrómpyrolidu pridá aktivačná zlúčenina, obyčajne roztok jednej alebo viacerých Lewisových kyselín a/alebo alkylovaných zlúčenín v uhľovodíkovom rozpúšťadle. Lewisova kyselina je pre účely tohto opisu definovaná ako akákoľvek zlúčenina, ktorá je akceptorom elektrónov. Prednostne sa ako aktivačná zlúčenina používa taká zlúčenina, ktorú je možné považovať ako za Lewisovu kyselinu, tak za alkylovú zlúčeninu. Ako príklady prednostných aktivačných zlúčenín, ktoré sú ako Lewisovými kyselinami, tak alkylovými zlúčeninami je možné uviesť alkylhlinité zlúčeniny, deriváty alkylhlinitých zlúčenín, halogénované alkylhlinité zlúčeniny a ich zmesi. Ako neobmedzujúce príklady takých zlúčenín je možné uviesť trietylalumínium, dietylalumínium, etylalumíniumseskvichlorid a ich zmesi. Najvýhodnejšou alkylhlinitou zlúčeninou je trietylalumínium, pretože poskytuje katalyzátor s najlepšou aktivitou.

Ako uhľovodíkové rozpúšťadlo sa môže použiť akýkoľvek uhľovodík, ktorý rozpúšťa Lewisove kyseliny. Ako neobmedzujúce príklady uhľovodíkov je možné uviesť aromatické zlúčeniny obsahujúce asi 6 až asi 50 atómov uhlíka v molekule. Najväčšia prednosť sa z uhľovodíkových rozpúšťadiel venuje toluénu, pretože sa ľahko odstraňuje a minimálne interferuje s výsledným katalyzátorom.

Na aktiváciu chrómpyrolidového katalyzátoru a/alebo na reakciu s ním sa môže používať hocijaké množstvo aktivačnej zlúčeniny, ako alkylkovovej zlúčeniny a/alebo Lewisovej kyseliny. Zvyčajne sa používa asi 200 g Lewisovej kyseliny na gram chrómu. Prednostne sa používa asi 1 až asi 100 g aktivačnej zlúčeniny, ako alkylkovovej zlúčeniny a/alebo Lewisovej zlúčeniny na gram chrómpyrolidu. Aby sa dosiahla

najlepšia aktivita katalyzátoru, býva najvýhodnejšie používať aktivačné zlúčeniny, ako alkylkovové zlúčeniny A/alebo Lewisove kyseliny v množstve od asi 5 do asi 30 g na gram chrómpyrolidu. Množstvo použitej Lewisovej kyseliny však môže kolísať v závislosti od použitého katalytického nosiča. Tak napríklad, keď sa ako nosič použije oxid kremičitý a/ alebo oxid hlinitý, môže mať príliš veľké množstvo Lewisovej kyseliny za následok pokles aktivity katalyzátoru. Naopak vysoké množstvo aktivačnej zlúčeniny, ako alkylkovovej zlúčeniny a/alebo Lewisovej kyseliny použitej v spojení s alumíniumfosfátovým nosičom nemá vždy za následok podstatný pokles aktivity katalyzátoru.

Ako už bolo uvedené, zmes chrómpyrolidu, nosiča katalyzátoru a aktivačnej zlúčeniny, ako alkylkovu a/alebo Lewisovej kyseliny sa spolu mieša a/alebo kontaktuje vždy pod suchou inertnou atmosférou. Behom kontaktovania sa môže používať akýkoľvek tlak. Pokiaľ sa týka teploty, je možné kontaktovanie vykonávať pri ľubovoľnej teplote, pre jednoduchosť sa prednosť venuje práci pri teplote miestnosti alebo okolia. Behom miešania je nutné venovať určitú starostlivosť tomu, aby nedošlo k porušeniu fyzikálnej celistvosti chrómpyrolidu, nosiča katalyzátoru a výsledného nosičového katalyzátoru. Zložky trojzložkovej zmesi sa spolu môžu uvádzať do styku v priebehu akéhokoľvek času, ktorý postačuje na prípravu a aktiváciu chrómového katalyzátoru. Obyčajne postačuje čas v rozmedzí od asi 1 minúty do asi 1 týždňa.

Prednostne sa používa čas v rozmedzí od asi 30 minút do asi 24 hodín a najvýhodnejší čas leží v rozmedzí od asi jednej hodiny do asi 12 hodín. Príliš krátky čas miešania môže mať za následok nedostatočný kontakt medzi zložkami a príliš dlhý čas miešania neprináša žiadny prídavný úžitok, pokiaľ sa týka kvality katalyzátoru.

Alternatívna metóda výroby nosičového katalyzátoru, ktorej sa v súčasnosti venuje prednosť, spočíva v tom, že sa zmieša aspoň jedna pevná chrómpyrolidová zlúčenina podľa vynálezu s uhľovodíkovým rozpúšťadlom, uvedeným hore, ako napríklad toluénom a aktivačnou zlúčeninou, ako alkylkovovou zlúčeninou a/alebo Lewisovou kyselinou, charakterizovanou hore, napríklad trietylalumíniom. Zmes sa môže miešať hocijaký čas, ktorý postačuje na rozpustenie chrómpyrolidovej zlúčeniny. Tlak a teplota aj pri tejto operácii môžu mať akúkoľvek hodnotu. Zvyčajne sa používa čas v rozmedzí od asi 1 minúty do 1 týždňa, s výhodou od asi 1 hodiny do asi 24 hodín a najvýhodnejšie od asi 3 hodín do asi 12 hodín. Pre jednoduchosť realizácie sa pracuje pri teplote a tlaku okolia. Obyčajne má získaný roztok hnedú farbu.

Po dostatočnom premiešaní sa k roztoku pridá nosič a zmes sa mieša, aby sa nosič uviedol do dôkladného styku s roztokom. Nosič sa používa v ľubovoľnom množstve, ktoré je schopné niesť chrómpyrolidovú zlúčeninu. Zvyčajne je potrebné množstvo nosiča rovnaké, ako množstvo uvedené pri predchádzajúcej príkladne uvedenej alternatíve prípravy. Môže sa pracovať za hocijakého tlaku a pri hocijakej teplote, aj keď sa pre jednoduchosť realizácie venuje prednosť teplote a tlaku okolitého prostredia. Čas miešania a/alebo kontaktovania leží v rozmedzí od asi 30 minút do asi 1 týždňa, s výhodou od asi 3 hodín do asi 48 hodín. Najvýhodnejší čas miešania a/alebo kontaktovania leží v rozmedzí od asi 5 hodín do asi 24 hodín. Pri tomto čase sa dosiahne maximálna účinnosť a získa sa dôkladne kontaktovaný nosič.

Roztok sa potom môže odfiltrovať, aby sa získal pevný katalytický produkt. Podobne ako reakčné zložky a reakčné zmesi sa tiež katalytický produkt prednostne udržiava pod inertnou atmosférou, aby sa zachovala jeho chemická stálosť.

Pokiaľ sa izoluje samotná zlúčenina chrómu, ako napríklad chrómpyrolid a má sa používať bez uloženia na nosiči ako trimerizačný a/alebo polymerizačný katalyzátor, vykonáva sa trimerizácia alebo polymerizácia olefínov v homogénnom prostredí v prítomnosti aspoň jednej zo zlúčenín chrómu podľa vynálezu, nasýteného uhľovodíka, ako riedidla a Lewisovej kyseliny. Na urýchlenie reakcie sa do reaktoru prípadne môže tiež zavádzať vodík.

Ako reakčné činidlá na použitie pri polymerizácii v prítomnosti katalyzátorov podľa vynálezu sa môžu používať olefínické zlúčeniny, ktoré sú schopné polymerizácie, tzn. reakcie so sebou samým alebo s inými olefínickými zlúčeninami. Katalyzátory podľa vynálezu sa môžu používať na polymerizáciu aspoň jedného lineárneho alebo rozvetveného mono-1-olefínu obsahujúceho asi 2 až asi 8 atómov uhlíka. Ako neobmedzujúce príklady týchto zlúčenín je možné uviesť etylén, propylén, 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 1-oktén a ich zmesi.

Ako reakčné činidlá použiteľné pre postup trimerizácie podľa vynálezu je možné uviesť kombináciu akýchkoľvek až troch olefínov, ktoré môžu a) reagovať so sebou samými, tzn. ktoré môžu trimerizovať za vzniku užitočných produktov (ako príklad je možné uviesť autoreakciu etylénu, ktorou vzniká hexén), b) reagovať s inými olefínickými zlúčeninami, tzn. ktoré môžu kotrimerizovať za vzniku užitočných produktov. Tak napríklad kotrimerizáciou etylénu a hexénu sa môže získať jedna molekula decénu a/alebo 1-tetradecénu, kotrimerizáciou etylénu a 1-buténu sa môže získať oktén a kotrimerizáciou 1-decénu a etylénu sa môže získať 1-tetradecén a/alebo 1-dokosén. Pod pojmom trimerizácie, ako sa používa v tomto opise sa rozumie aj hore definovaná kotrimerizácia.

Vhodnými trimerizovateľnými olefínickými zlúčeninami sú zlúčeniny obsahujúce od asi 2 do asi 30 atómov uhlíka v molekule, ktoré majú aspoň dvojnú väzbu. Ako neobmedzujúce príklady takých zlúčenín je možné uviesť acyklické a cyklické olefíny, ako napríklad etylén, propylén, 1-butén, 2-butén, izobutylén, 1-pentén, 2-pentén, 1hexén, 2-hexén, 3-hexén, 1-heptén, 2-heptén, 3-heptén, štyri normálne oktény, štyri normálne nonény a zmesi dvoch alebo viacerých týchto látok. Pri použití rozvetvených a/alebo cyklických olefínov, ako reakčných činidiel, môže trimerizácii zabraňovať stérická zábrana. T tohto dôvodu by mali byť rozvetvené a/alebo cyklické časti molekuly olefínu vzdialené od dvojnej väzby uhlík-uhlík. Hore uvedená teória nemá pre vynález obmedzujúci charakter.

Reakčné produkty, tzn. triméry a/alebo polyméry sa môžu pri použití katalytických systémov podľa vynálezu pripravovať postupom v roztoku, suspenzii a/alebo plynnej fáze pri použití konvenčných postupov kontaktovania a za riadenia. Kontaktovanie monoméru alebo monomérov s katalytickým systémom sa môže vykonávať akýmkoľvek postupom, ktorý je v odbore katalytických procesov s pevnými katalyzátormi známy. Jedna vhodná metóda spočíva v tom, že sa katalytický systém suspenduje v organickom prostredí a vzniknutá zmes sa mieša, aby sa katalytický systém udržal behom trimerizačného a/alebo polymerizačného postupu v suspenzii. Rovnako sa môžu použiť iné spôsoby kontaktovania, ako je kontaktovanie vo fluidnom lôžku, gravitačnom lôžku a pevnom lôžku. Na urýchlenie reakcie sa do reaktoru môže prípadne zavádzať vodík.

Katalytické systémy podľa tohto vynálezu sú osobitne vhodné na použitie pri suspenznej trimerizácii a/alebo polymerizácii. Suspenzný postup sa zvyčajne vykonáva v inertnom riedidle (médiu), ako je parafín, cykloparafín, alebo

aromatický uhľovodík. Ako príklad jedného reakčného riedidla je možné uviesť izobután. Keď sa ako reakčné činidlo používa prevážne etylén, pracuje sa pri teplote v rozmedzí od asi 60 do asi 110°C.

Olefínové a/alebo polymérne produkty podľa vynálezu sú užitočné pri najrôznejších aplikáciách. Tak napríklad sa môžu používať ako monoméry pri príprave homopolymérov, kopolymérov a/alebo terpolymérov. Polymérne produkty pripravené podľa vynálezu nachádzajú široké použitie v najrôznejších aplikáciách tam, kde sa napríklad používa polyetylén.

Vynález je lepšie objasnený v nasledujúcich príkladoch rozpracovania. Príklady majú výhradne ilustratívny charakter a rozsah vynálezu v žiadnom ohľade neobmedzujú. Ako jednotky dĺžky v kryštalografických údajoch je v príkladoch s ohľadom na údaje o smerodajných odchýlkach apod. používaná jednotka Å, ktorá je 10x menšia ako nm.

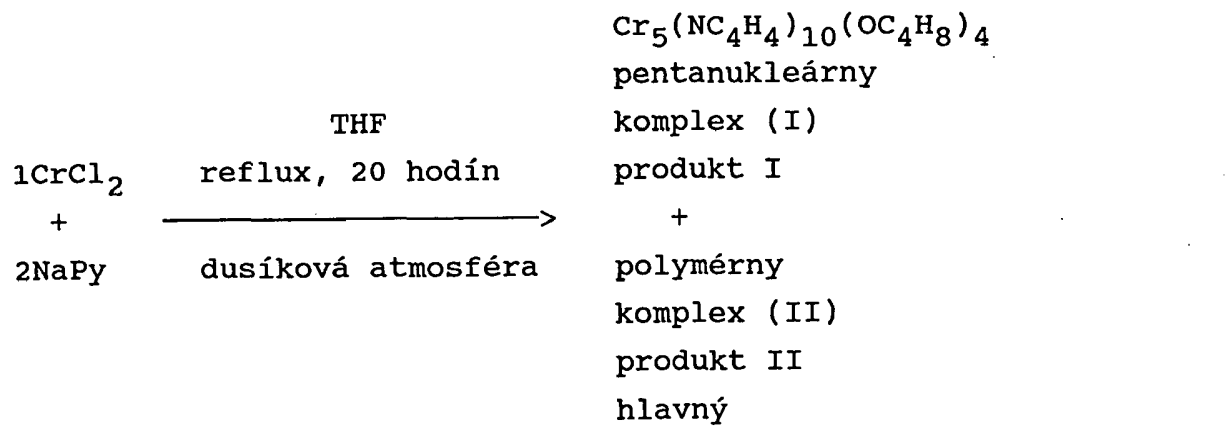
Príprava zlúčenín obsahujúcich chróm

Manipulácia s všetkými reakčnými činidlami sa vykonáva buď v suchej skrini pod atmosférou dusíka alebo sklenenej aparatúre za vákua alebo pod atmosférou dusíka. Tetrahydrofurán (THF), toluén, benzén, dietylbenzén (Aldrich, 97% zmes 1,2-, 1,3- a 1,4-izomérov) a pentán sa čistia destiláciou nad nátriumbenzofenónketylom pod atmosférou dusíka a potom sa ešte prebubláva dusíkom. Dimetoxyetán (DME) (Aldrich, bezvodý) sa zbaví plynov prefúknutím dusíkom a používa sa bez ďalšieho čistenia. Pyrol (Aldrich, 98%) sa predestiluje za vákua nad sodíkom a potom odplynuje prefúknutím dusíkom. 2,5-dimetylpyrol sa vysuší síranom vápenatým a potom za vákua predestiluje. Nátrium 2,5-dimetylpyrolid (NaC_5H_3N) sa pripraví reakciou 2,5-dimetylpyrolu s prebytkom sodíka (hmotnostne 40% disperzie v lakovom

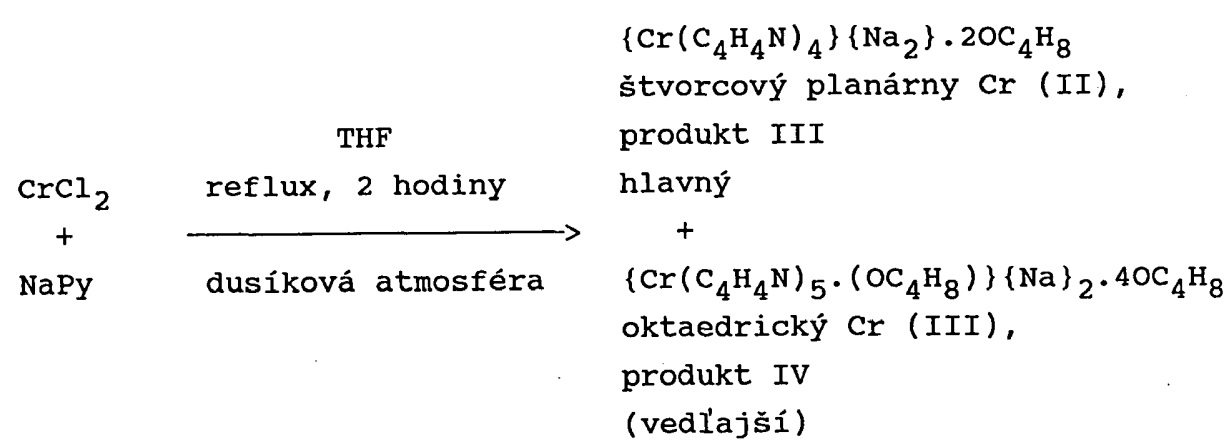
benzíne) v refluxujúcom tetrahydrofuráne pod dusíkom. Nátriumpyrolid sa pripraví reakciou pyrolu s ekvivalentným molárnym množstvom (1 : 1) nátriumhydridu (Aldrich, 60 % hmotnostných v minerálnom oleji) alebo sodíka (disperzia v lakom benzíne s koncentráciou 40 % hmotnostných) pod dusíkom v dimetoxyetáne alebo tetrahydrofuráne pri teplote okolia. Trietylalumínium (TEA) (Aldrich, 1,0M hexánov a 1,9M toluénu) sa používa bez ďalšej úpravy. Ako nosiče na prípravu katalyzátorov sa používajú obchodne dostupné alumíny (Al_2O_3) Ketjen Grade B a siliky (SiO_2) Davison 952. Fluoridovaný alumín (F/Al_2O_3, 15 % hmotnostných F) sa pripraví pridaním roztoku NH_4HF_2 v metanole k alumínu Ketjen Grade B. Fosfátovaná silika (P/SiO_2, molárny pomer P/Si = 0,1) sa pripraví pridaním roztoku kyseliny ortofosforečnej v metanole k silike Davison 952. Aluminofosfát ($AlPO_4$ - ortofosforečnan hlinitý) používaný v nasledujúcich experimentoch sa vyrobí spôsobom opísaným v US patente č. 4 364 855 (McDaniel et al., 1982). Aktivácia nosiča sa vykonáva takto: 25 g nosiča sa umiestni do rúry z kremenného skla opatrenej fritou, fluidizuje sa vzduchom a kalcinuje pri 700°C počas 3 hodín. Iba v prípade fosfátovej siliky (P/SiO_2) sa kalcinácia vykonáva pri 350°C. Potom sa prúd vzduchu zamení za prúd dusíka a v jeho zavádzaní sa pokračuje tak dlho, kým sa nosič neochladí na teplotu okolia.

Chrómpyrolidové komplexy sa obyčajne pripravujú reakciou bezvodého chloridu chrómnatého alebo chromitého a nátriumpyrolidu (NaC_4H_4N, niekedy označovaného tiež skratkou NaPy) v refluxujúcom tetrahydrofuráne (THF). Pri molárnej stechiometrii $1CrCl_2$ a 2NaPy sa izoluje polymérna látka, produkt II, ako hlavný produkt a päťjadrový komplex, produkt so zložením $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$, ako vedlajší produkt, pozri rovnicu 1. Keď sa použije molárny prebytok NaPy, izoluje sa dianiónový štvorcový planárny komplex $\{Cr(NC_4H_4)_4\}\{Na\}_2.2OC_4H_8$, produkt III a oktaedrický komplex

$\{Cr(C_4H_4N)_5.(OC_4H_8)\}\{Na\}_2.4OC_4H_8$, produkt IV, pozri rovnicu 2. Všetky produkty sa izolujú zrážaním (produkt II), alebo kryštalizáciou (produkty I, III a IV) z THF roztokov, za prídavku pentánu.



Rovnica 1



Rovnica 2

Príklady rozpracovania vynálezu

Príklad 1

Na prípravu pentanukleárneho komplexu, produktu I, $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$ a polymérneho materiálu, produktu II, sa chlorid chrómnatý (2,0 g/16,27 mmol) zmieša s nátrium pyrolidom (33,68 mmol) v tetrahydrofuráne a zmes sa refluxuje 20 hodín. Reakčná zmes sa prefiltruje cez fritu so strednou poréznosťou a filtrát sa použije na frakčnú kryštalizáciu ako $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$, produktu I, tak polymérneho materiálu, produktu II, prídavkom pentánu. Polymérny materiál vykryštalizuje ako modrá pevná látka. Potom vykryštalizuje $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$ vo forme nepriehľadných modročervených kryštálov.

Analýza vypočítaná pre $C_{56}H_{72}N_{10}Cr_5$,
produkt I: C 55,62, H 6,00, N 11,58 % hmot.
nájdené: C 55,46, H 6,32, N 11,15 % hmot.

Analýza nájdená pre produkt II, Cr 11,5, C 58,75, H 71,61, N 9,17 % hmot. sa mení podľa podmienok zrážania.

Röntgenová analýza kryštalickej štruktúry produktu I ukazuje, že ide o pentanukleárny komplex obsahujúci mostíkové amidopyrolylskupiny, terminálne amidopyrolylskupiny a tetrahydrofuránové ligandy (obr. 1 a 2).

Príklad 2

Na prípravu $\{Cr(C_4H_4N)_4\}\{Na_2\}.2OC_4H_8$, produktu III a $\{Cr(C_4H_4N)_5.(OC_4H_8)\}\{Na\}_2.4OC_4H_8$, produktu IV, sa chlorid chrómnatý (3,0 g/24,4 mmol) zmieša s nátrium pyrolidom (100,9 mmol) v tetrahydrofuráne a zmes sa refluxuje 2 hodiny (pozri rovnicu 2). Reakčná zmes sa prefiltruje

cez fritu so strednou poréznosťou a filtrát sa použije na frakčnú kryštalizáciu ako $\{Cr(C_4H_4N)_4\}\{Na_2\}.2OC_4H_8$, produktu III, tak $\{Cr(C_4H_4N)_5.(OC_4H_8)\}\{Na\}_2.4OC_4H_8$, produktu IV, sa pridania pentánu. Najskôr vykryštalizuje produkt III vo forme priesvitných oranžovočervených kryštálov a potom produkt IV vo forme priesvitných červených kryštálov. Bez toho, že sa vynález viazal na platnosť dajakej teórie sa predpokladá, že produkt IV vzniká v dôsledku prítomnosti chloridu chromitého v chloride chrómnatom, použitom ako reakčné činidlo. Ako chlorid chrómnatý sa na reakciu použil bezvodý chlorid chrómnatý Alfa, ktorý obsahuje 5 až 10 % hmotnostných chloridu chromitého.

Analýza vypočítaná pre $C_{24}H_{32}N_4O_2CrNa_2$,
produkt III: C 56,94, H 6,32, N 11,07 % hmot.
nájdené: C 57,04, H 6,30, N 10,92 % hmot.

Analýza vypočítaná pre $C_{40}H_{60}N_5O_5CrNa_2$,
produkt IV: C 60,90, H 7,67, N 8,88 % hmot.
nájdené: C 60,81, H 7,74, N 9,44 % hmot.

Röntgenová analýza kryštalickej štruktúry produktu III ukazuje, že ide o štvorcový planárny komplex obsahujúci terminálne amidopyrolylové ligandy (obr. 4). Röntgenová analýza kryštalickej štruktúry produktu IV ukazuje, že ide o oktaedrický komplex obsahujúci terminálne amidopyrolylové a tetrahydrofuránové ligandy (obr. 5 a 6).

Príklad 3

Pri príprave aktívneho katalyzátoru sa najväčšia prednosť venuje reakčnému produktu získanému z nátrium pyrolidu a chloridu chromitého Pyrol (7,0 ml/100,9 mmol) sa mieša s nátriumhydridom NaH (4,2 g, 60 %, asi 105 mmol) v dimetoxyetáne pri teplote okolia tak dlho, kým neustane

vývoj bubliniek. K roztoku sa pri teplote okolia pridá chlorid chromitý (5,33 g/33,7 mmol). Reakčná zmes sa refluxuje pod dusíkom počas 5 hodín (pozri rovnicu 3). Vznikne tmavozelený roztok. Roztok sa prefiltruje cez fritu so strednou poréznosťou, rozpúšťadlo sa odoženie za vákua a jeho zvyšky sa odparia v priebehu 12 hodinového vákuového sušenia. Výsledný chrómpyrolidový komplex je tvorený zelenou pevnou látkou, produktom V. Použije sa pri príprave aktívneho katalyzátoru bez ďalšieho čistenia.

$$1CrCl_3 + 3NaPy \xrightarrow[\text{dusíková atmosféra}]{\text{dimetoxyetán, reflux, 5 hodín}} \text{zelená pevná látka (V)}$$

Príklad 4

Všetky röntgenové analýzy kryštalickej štruktúry boli vykonávané na monokryštáloch spoločnosťou Crystalytics Company, Lincoln, Nebraska, USA. V príkladoch 4, 5, 6 a 9 sú uvedené výsledné analytické údaje a údaje získané ich počítačovým spracovaním.

Kryštalická štruktúra produktu I zloženia $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$, získaná na základe röntgenovej analýzy je uvedená na obr. 1 a 2. Opis monokryštalickej vzorky a spôsob jej upevnenia sú uvedené ďalej.

farba: temne modrá
tvar: pravouhlý rovnobežnosten
rozmery: 0,20 x 0,48 x 0,80 mm

upevnenie kryštálu: kryštál bol pod dusíkovou atmosférou zalepený epoxidovým lepidlom v tenkostennej sklenenej kapiláre.

orientácia kryštálu: kryštál bol orientovaný svojou najdlhšou hranou takmer rovnobežne s osou fí difraktometru

šírka v polovine výšky na základe rastru : 0 až 38°.

Údaje vzťahujúce sa k priestorovej skupine a jednotkovej cele

kryštálová skupina: trojklonná
priestorová skupina a číslo: $^{2}P1 - C_i^1$ (č. 2)

počet počítačovo centrovaných reflexií použitých pri spresnení rozmerov jednotkovej cely metódou najmenších štvorcov:
rozmery: 15 20>25° °C = 20 ± 1°

konštanty mriežky s odhadnutou smerodajnou odchýlkou:

a = 10,803(2)Å	α = 85,59(2)°	V = 1407,9(6)Å^3
b = 9,825(2)Å	β = 96,23(2)°	Z = 1
c = 14,212(4)Å	τ =109,99(2)°	λ = 0,71073Å

molekulová hmotnosť: 1209,24 amu
vypočítaná hustota: 1,427 g.cm^{-3}
lineárny absorpčný koeficient: ^{3a} 0,96 mm^{-1}

V tabuľkách I až V sú uvedené výsledné parametre použité na vytvorenie molekulárnych štruktúr znázornených na obr. 1 a obr. 2.

T a b u ľ k a I

Atómové súradnice nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, $Å^2$ x 10 [c]
Cr_1	0 [d]	0 [d]	0 [d]	25(1)
Cr_2	636(1)	2281(1)	1500(1)	24(1)
Cr_3	-1179(1)	841(1)	3122(1)	28(1)
N_{1a}	-1155(3)	935(3)	715(2)	25(1)
C_{1a}	-2195(4)	64(4)	1231(3)	31(1)
C_{2a}	-3313(4)	390(5)	965(3)	41(1)
C_{3a}	-3014(4)	1486(5)	257(3)	43(1)
C_{4a}	-1728(4)	1791(4)	116(3)	34(1)
N_{1b}	1566(3)	1902(3)	331(2)	29(1)
C_{1b}	1753(4)	3095(4)	-308(3)	36(1)
C_{2b}	3035(5)	3751(5)	-432(3)	51(2)
C_{3b}	3736(4)	2986(5)	131(3)	51(2)
C_{4b}	2823(4)	1865(4)	587(3)	38(1)
N_{1c}	-320(3)	2997(3)	2480(2)	27(1)
C_{1c}	375(4)	3732(4)	3273(3)	34(1)

T a b u ľ k a I - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, $Å^2 \times 10$ [c]
C_{2c}	29(5)	4919(4)	3383(3)	43(1)
C_{3c}	- 908(5)	4967(4)	2631(3)	42(1)
C_{4c}	-1105(4)	3809(4)	2101(3)	32(1)
N_{1d}	443(3)	350(3)	2743(2)	28(1)
C_{1d}	1600(4)	715(4)	3289(3)	36(1)
C_{2d}	2321(4)	-133(5)	3102(3)	46(2)
C_{3d}	1567(5)	-1070(5)	2403(3)	46(2)
C_{4d}	422(4)	-763(4)	2203(3)	36(1)
N_{1e}	-1972(3)	-1122(3)	3801(2)	35(1)
C_{1e}	-1344(5)	-2107(4)	4069(3)	41(1)
C_{2e}	-2189(5)	-3307(4)	4503(3)	44(1)
C_{3e}	-3361(5)	-3061(4)	4531(3)	47(1)
C_{4e}	-3206(5)	-1731(4)	4097(3)	47(1)
O_{1f}	2351(3)	3985(3)	1883(2)	32(1)
C_{1f}	3536(4)	4018(4)	2483(3)	43(1)
C_{2f}	4470(6)	5479(6)	2336(5)	76(2)
C_{3f}	3642(5)	6408(5)	2147(4)	62(2)
C_{4f}	2396(4)	5463(4)	1635(3)	40(1)

T a b u ľ k a I - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, $Å^2$ x 10 [c]
O_{1g}	-2551(3)	1543(3)	3659(2)	35(1)
C_{1g}	-3763(4)	1733(5)	3232(3)	44(1)
C_{2g}	-4097(5)	2625(6)	3907(4)	57(2)
C_{3g}	-3524(5)	2241(6)	4845(3)	57(2)
C_{4g}	-2319(5)	1977(6)	4633(3)	50(2)

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

[c] Ide o jednu tretinu stopy ortogonalizovaného tenzoru Bij.

[d] Ide o hodnotu vyžadovanú v dôsledku symetrie, ktorá je preto uvádzaná bez odhadnutej smerodajnej odchýlky.

T a b u ľ k a II

Anizotropickétepelné parametre nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a,b]

typ atómu[c]	Anizotropický tepelný parameter ($Å^2$x10)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr_1	20(1)	23(1)	32(1)	5(1)	5(1)	-4(1)
Cr_2	23(1)	22(1)	27(1)	7(1)	3(1)	-2(1)
Cr_3	27(1)	26(1)	34(1)	11(1)	8(1)	1(1)
N_{1a}	21(1)	27(1)	29(1)	8(1)	1(1)	-2(1)
C_{1a}	28(2)	31(2)	30(2)	4(1)	8(1)	-4(1)
C_{2a}	23(2)	49(2)	49(2)	8(2)	5(2)	-16(2)
C_{3a}	31(2)	51(2)	52(2)	22(2)	-7(2)	-11(2)
C_{4a}	36(2)	32(2)	34(2)	15(1)	-2(1)	-3(1)
N_{1b}	24(1)	25(1)	35(1)	3(1)	5(1)	-4(1)
C_{1b}	40(2)	31(2)	33(2)	2(1)	11(1)	-1(1)
C_{2b}	46(2)	42(2)	54(2)	-7(2)	24(2)	-5(2)
C_{3b}	25(2)	50(2)	71(3)	-3(2)	15(2)	-27(2)
C_{4b}	29(2)	38(2)	48(2)	10(1)	0(2)	-15(2)
N_{1c}	28(1)	25(1)	30(1)	11(1)	3(1)	-2(1)
C_{1c}	36(2)	35(2)	31(2)	10(1)	4(1)	-3(1)
C_{2c}	52(2)	34(2)	43(2)	13(2)	6(2)	-13(1)
C_{3c}	51(2)	31(2)	50(2)	22(2)	5(2)	-5(2)
C_{4c}	35(2)	34(2)	31(2)	16(1)	4(1)	1(1)
N_{1d}	32(1)	23(1)	31(1)	12(1)	6(1)	3(1)

T a b u ľ k a II - pokračovanie

typ atómu[c]	Anizotropický tepelný parameter ($Å^2$x10)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C_{1d}	33(2)	32(2)	42(2)	9(1)	6(2)	-0(1)
C_{2d}	36(2)	50(2)	59(2)	24(2)	6(2)	11(2)
C_{3d}	61(3)	44(2)	47(2)	36(2)	11(2)	3(2)
C_{4d}	49(2)	35(2)	31(2)	23(2)	4(2)	1(1)
N_{1e}	36(2)	30(1)	42(2)	13(1)	14(1)	4(1)
C_{1e}	46(2)	36(2)	46(2)	20(2)	10(2)	6(2)
C_{2e}	64(3)	30(2)	37(2)	15(2)	7(2)	4(1)
C_{3e}	55(3)	31(2)	46(2)	-1(2)	18(2)	-0(2)
C_{4e}	39(2)	38(2)	62(2)	9(2)	17(2)	4(2)-
O_{1f}	29(1)	25(1)	40(1)	6(1)	-1(1)	-2(1)
C_{1f}	34(2)	44(2)	45(2)	9(2)	-8(2)	-6(2)
C_{2f}	45(3)	67(3)	95(4)	-3(2)	-15(3)	-6(3)
C_{3f}	59(3)	34(2)	78(3)	-2(2)	-6(3)	-9(2)
C_{4f}	45(2)	23(1)	48(2)	7(1)	6(2)	-1(1)
O_{1g}	34(1)	41(1)	37(1)	19(1)	7(1)	-1(1)
C_{1g}	31(2)	56(2)	50(2)	20(2)	4(2)	-5(2)
C_{2g}	47(3)	65(3)	72(3)	35(2)	2(2)	-12(2)
C_{3g}	60(3)	75(3)	50(2)	36(2)	16(2)	-8(2)
C_{4g}	45(2)	77(3)	35(2)	27(2)	8(2)	-5(2)

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.
[b] Podoba anizotropického tepelného parametru je udaná v odkazu 8 na str. 6 štruktúrnej správy.
[c] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

T a b u ľ k a III

Atómové súradnice vodíkových atómov v kryštalickom $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

typ atómu[b]	frakčné súradnice		
	10^4x	10^4y	10^4z
H_{1a}	-2129	-661	1707
H_{2a}	-4154	-55	1219
H_{3a}	-3608	1937	-69
H_{4a}	-1267	2508	-339
H_{1b}	1053	3405	-617
H_{2b}	3405	4593	-834
H_{3b}	4676	3202	189
H_{4b}	3031	1158	1020
H_{1c}	1013	3445	3687
H_{2c}	364	5592	3881
H_{3c}	-1331	5685	2512
H_{4c}	-1704	3580	1540
H_{1d}	1881	1460	3743
H_{2d}	3177	-88	3396
H_{3d}	1807	-1790	2120
H_{4d}	- 291	-1252	1752
H_{1e}	-446	-1976	3968
H_{2e}	-1997	-4161	4742
H_{3e}	-4139	-3699	4803

T a b u ľ k a III - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice		
	10^4x	10^4y	10^4z
H_{4e}	-3878	-1286	4012
H_{1fa}	3351	3836	3136
H_{1fb}	3882	3308	2299
H_{2fa}	5068	5771	2893
H_{2fb}	4965	5524	1806
H_{3fa}	3462	6711	2728
H_{3fb}	4068	7245	1757
H_{4fa}	2417	5653	964
H_{4fb}	1641	5625	1839
H_{1ga}	-3631	2231	2623
H_{1gb}	-4455	813	3162
H_{2ga}	-5037	2381	3901
H_{2gb}	-3704	3640	3750
H_{3ga}	-4129	1385	5124
H_{3gb}	-3307	3025	5266
H_{4ga}	-2173	1220	5050
H_{4gb}	-1565	2846	4703

Poznámky

[a] Atómy vodíka boli zahrnuté do výpočtu štruktúrneho faktoru ako idealizované atómy (za predpokladu sp^2 alebo sp^3hybridizácie atómov uhlíka a dĺžky C-H väzby 0,96 Å (0,096 nm) "jazdiacej" na zodpovedajúcich atómoch uhlíka. Izotropický tepelný parameter každého atómu vodíka bol určený ako 1,2 násobok ekvivalentného izotropického tepelného parametru atómu uhlíka, ku ktorému je atóm vodíka kovalentne viazaný.

[b] Atómy vodíka sú označené rovnakými číselnými a písmenovými dolnými indexmi ako atómy uhlíka, ku ktorým sú viazané. Pokiaľ je to potrebné, je na rozlíšenie medzi atómami vodíka viazanými k rovnakému uhlíkovému atómu použitý prídavný dolný index a alebo b.

T a b u ľ k a IV

Väzbové vzdialenosti nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

typ[b]	dĺžka väzby, Å	typ[b]	dĺžka väzby, Å
$Cr_1...Cr_2$	3,066(1)	$O_{1f}-C_{1f}$	1,451(5)
$Cr_2...Cr_3$	3,121(1)	$O_{1f}-C_{4f}$	1,453(5)
		$O_{1g}-C_{1g}$	1,448(6)
Cr_1-N_{1a}	2,153(3)	$O_{1g}-C_{4g}$	1,451(5)
Cr_1-N_{1b}	2,092(3)		
Cr_2-N_{1a}	2,178(3)	$C_{1a}-C_{2a}$	1,360(6)
Cr_2-N_{1b}	2,149(3)	$C_{2a}-C_{3a}$	1,395(6)
Cr_2-N_{1c}	2,112(4)	$C_{3a}-C_{4a}$	1,351(6)
Cr_3-N_{1c}	2,172(3)	$C_{1b}-C_{2b}$	1,338(6)
Cr_3-N_{1d}	2,101(4)	$C_{2b}-C_{3b}$	1,393(7)
Cr_3-N_{1e}	2,037(3)	$C_{3b}-C_{4b}$	1,376(6)
		$C_{1c}-C_{2c}$	1,365(7)
Cr_2-O_{1f}	2,082(2)	$C_{2c}-C_{3c}$	1,400(6)
Cr_3-O_{1g}	2,063(3)	$C_{3c}-C_{4c}$	1,356(6)
		$C_{1d}-C_{2d}$	1,376(7)
$N_{1a}-C_{1a}$	1,399(4)	$C_{2d}-C_{3d}$	1,396(6)
$N_{1a}-C_{4a}$	1,397(5)	$C_{3d}-C_{4d}$	1,367(8)
$N_{1b}-C_{1b}$	1,398(5)	$C_{1e}-C_{2e}$	1,370(5)
$N_{1b}-C_{4b}$	1,379(6)	$C_{2e}-C_{3e}$	1,374(8)
$N_{1c}-C_{1c}$	1,388(4)	$C_{3e}-C_{4e}$	1,366(6)

T a b u ľ k a IV - pokračovanie

typ[b]	dĺžka väzby, Å	typ[b]	dĺžka väzby, Å
N_{1c}-C_{4c}	1,394(6)		
N_{1d}-C_{1d}	1,349(5)	C_{1f}-C_{2f}	1,460(6)
N_{1d}-C_{4d}	1,377(5)	C_{2f}-C_{3f}	1,474(9)
N_{1e}-C_{1e}	1,370(6)	C_{3f}-C_{4f}	1,496(6)
N_{1e}-C_{4e}	1,361(6)	C_{1g}-C_{2g}	1,496(8)
		C_{2g}-C_{3g}	1,485(7)
		C_{3g}-C_{4g}	1,476(9)

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

T a b u ľ k a V

Väzbové uhly nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$N_{1a}Cr_1N_{1b}$	84,8(1)	$Cr_1N_{1a}Cr_2$	90,2(1)
$N_{1a}Cr_1N_{1a}$[c]	180,0(-)[d]	$Cr_1N_{1a}C_{1a}$	121,2(2)
$N_{1b}Cr_1N_{1a}$[c]	95,2(1)	$Cr_1N_{1a}C_{1a}$	118,0(2)
$N_{1b}Cr_1N_{1b}$[c]	180,0(-)[d]	$Cr_1N_{1a}C_{4a}$	113,4(2)
		$Cr_2N_{1a}C_{4a}$	110,6(2)
$N_{1a}Cr_2N_{1b}$	82,9(1)	$C_{1a}N_{1a}C_{4a}$	103,5(3)
$N_{1a}Cr_2N_{1c}$	96,5(1)	$Cr_1N_{1b}Cr_2$	92,6(1)
$N_{1b}Cr_2N_{1c}$	168,9(1)	$Cr_1N_{1b}C_{1b}$	117,9(2)
$N_{1a}Cr_2O_{1f}$	162,4(1)	$Cr_2N_{1b}C_{1b}$	107,6(3)
$N_{1b}Cr_2O_{1f}$	89,5(1)	$Cr_1N_{1b}C_{4b}$	120,6(3)
$N_{kc}Cr_2O_{1f}$	87,9(1)	$Cr_2N_{1b}C_{4b}$	113,0(3)
		$C_{1b}N_{1b}C_{4b}$	104,4(3)
$N_{1c}Cr_3N_{1d}$	88,1(1)	$Cr_2N_{1c}Cr_3$	93,5(1)
$N_{1c}Cr_3N_{1e}$	176,5(1)	$Cr_2N_{1c}C_{1c}$	121,4(3)
$N_{1d}Cr_3N_{1e}$	93,5(1)	$Cr_3N_{1c}C_{1c}$	100,0 /2)
$N_{1c}Cr_3O_{1g}$	88,8(1)	$Cr_2N_{1c}C_{4c}$	116,1(2)

T a b u ľ k a V - pokračovanie

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$N_{1d}Cr_3O_{1g}$	170,4(1)	$Cr_3N_{1c}C_{4c}$	121,5(2)
$N_{1e}Cr_3O_{1g}$	89,1(1)	$C_{1c}N_{1c}C_{4c}$	104,2(3)
		$Cr_3N_{1d}C_{1d}$	121,3(3)
$N_{1a}C_{1a}C_{2a}$	110,6(3)	$Cr_3N_{1d}C_{4d}$	127,8(3)
$C_{1a}C_{2a}C_{3a}$	107,5(4)	$C_{1d}N_{1d}C_{4d}$	106,4(4)
$C_{2a}C_{3a}C_{4a}$	106,9(4)	$Cr_3N_{1e}C_{1e}$	126,3(3)
$C_{3a}C_{4a}N_{1a}$	111,5(3)	$Cr_3N_{1e}C_{4e}$	128,3(3)
$N_{1b}C_{1b}C_{2b}$	111,2(4)	$C_{1e}N_{1e}C_{4e}$	105,3(3)
$C_{1b}C_{2b}C_{3b}$	107,4(4)		
$C_{2b}C_{3b}C_{4b}$	107,0(4)	$Cr_2O_{1f}C_{1f}$	131,5(2)
$C_{3b}C_{4b}N_{kb}$	110,1(4)	$Cr_2O_{1f}C_{4f}$	118,9(2)
$N_{1c}C_{1c}C_{2c}$	110,9(4)	$C_{1f}O_{1f}C_{4f}$	109,1(3)
$C_{1c}C_{2c}C_{3c}$	106,8(4)	$Cr_3O_{1g}C_{1g}$	131,9(3)
$C_{2c}C_{3c}C_{4c}$	107,2(4)	$Cr_3O_{1g}C_{4g}$	118,6(3)
$C_{3c}C_{4c}N_{1c}$	110,9(3)	$C_{1g}O_{1g}C_{4g}$	109,5(4)
$N_{1d}C_{1d}C_{2d}$	110,3(4)		
$C_{1d}C_{2d}C_{3d}$	106,7(4)	$O_{1f}C_{1f}C_{2f}$	105,0(4)
$C_{2d}C_{3d}C_{4d}$	106,6(5)	$C_{1f}C_{2f}C_{3f}$	104,9(4)

T a b u ľ k a V - pokračovanie

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$C_{3d}C_{4d}N_{1d}$	109,9(3)	$C_{2f}C_{3f}C_{4f}$	104,4(4)
$N_{1e}C_{1e}C_{2e}$	110,0(4)	$C_{3f}C_{4f}O_{1f}$	105,4(4)
$C_{1e}C_{2e}C_{3e}$	107,2(4)	$O_{1g}C_{1g}C_{2g}$	104,8(4)
$C_{2e}C_{3e}C_{4e}$	106,7(4)	$C_{1g}C_{2g}C_{3g}$	104,2(5)
$C_{3e}C_{4e}N_{1e}$	110,8(5)	$C_{2g}C_{3g}C_{4g}$	104,2(4)
		$C_{3g}C_{4g}O_{1g}$	106,1(4)

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

[c] Atómy označené apostrofom sú symetrické voči atómom bez apostrofu (súradnice -x, -y, a -z), pričom frakčné súradnice x, y a z sú uvedené v tabuľke I.

[d] Ide o hodnotu vyžadovanú v dôsledku symetrie, ktorá je preto udávaná bez odhadnutej smerodajnej odchýlky.

Príklad 5

Röntgenovou analýzou monokryštálu sa zistí štruktúra $Cr(NC_4H_4)_4$ čo je časť produktu III (pozri obr. 3). Ďalej sa röntgenovou analýzou monokryštálu zistí štruktúra látky zloženia $[Na]_2[Cr(NC_4H_4)_4].2(OC_4H_8)$, čo je produkt III (pozri obr. 4). Opis monokryštálovej vzorky a spôsob upevnenia pri meraní sú uvedené ďalej:

farba: červenooranžová
tvar: pravouhlý rovnobežnosten
rozmery: 0,50 x 0,55 x 0,65 mm

upevnenie kryštálu: kryštál bol pod dusíkovou atmosférou zalepený epoxidovým lepidlom v tenkostennej sklenenej kapiláre.

orientácia kryštálu: kryštál bol orientovaný svojou najdlhšou hranou takmer rovnobežne s osou fí difraktometru

šírka v polovine výšky na základe rastru :0,86°.

Údaje vzťahujúce sa k priestorovej skupine a jednotkovej cele

kryštálová skupina: jednoklonná
priestorová skupina a číslo: $^2C2/c - C_{2h}$ (č. 15)

počet počítačovo centrovaných reflexií použitých pri spresnení rozmerov jednotkovej cely metódou najmenších štvorcov:
rozmery: 15 20>25° °C = 20 ± 1°

konštanty mriežky s odhadnutou smerodajnou odchýlkou:

a = 9,522(2)Å	α = 90,00°	V = 2697(1)Å^3
b = 15,118(2)Å	β = 98,99(1)°	Z = 4
c = 18,967(4)Å	τ = 90,00°	λ = 0,71073Å

molekulová hmotnosť: 506,52 amu
vypočítaná hustota: 1,248 g.cm^{-3}
lineárny absorpčný koeficient: [3a] 0,47 mm^{-1}

V tabuľkách VI až X sú súhrnne uvedené výsledné parametre pre návrh molekulovej štruktúry ukázanej na obr. 3 a 4.

T a b u ľ k a VI

Atómové súradnice nevodíkových atómov v kryštalickom $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}.2(OC_4H_8)$[a]

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, Å x 10[c]
		anión		
Cr	0[d]	2982(1)	2500[d]	50(1)
N_1	1901(4)	2924(2)	3183(2)	56(1)
N_2	0[d]	4343(3)	2500[d]	52(1)
N_3	0[d]	1612(3)	2500[d]	70(2)
C_{11}	3241(5)	2950(3)	3000(3)	65(2)

T a b u ľ k a VI - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, Å x 10^c
C_{12}	4224(6)	2768(3)	3587(3)	73(2)
C_{13}	3513(7)	2630(4)	4146(3)	82(2)
C_{14}	2094(7)	2734(4)	3884(3)	76(2)
C_{21}	987(5)	4884(3)	2926(3)	68(1)
C_{22}	582(4)	5753(3)	2766(3)	69(2)
C_{31}	398(5)	1081(3)	1996(4)	94(2)
C_{32}	236(7)	213(3)	2189(5)	133(6)
		kation		
Na	2301(2)	6879(1)	1783(1)	69(1)
		kryštalizačné rozpúšťadlo		
O_1	2065(4)	5108(2)	830(2)	83(1)
C_{41}	2759(11)	5174(5)	239(4)	143(4)
C_{42}	2884(11)	4319(5)	-79(4)	148(4)
C_{43}	1893(10)	3786(5)	264(5)	142(4)
C_{44}	1699(9)	4231(4)	902(4)	120(3)

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

[c] Ide o jednu tretinu stopy ortogonalizovaného tenzoru Bij.

[d] Ide o hodnotu vyžadovanú v dôsledku symetrie, ktorá je preto uvádzaná bez odhadnutej smerodajnej odchýlky.

T a b u ľ k a VII

Anizotropické tepelné parametre nevodíkových atómov v kryštalickom $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}.2(OC_4H_8)$[a,b]

typ atómu[c]	Anizotropický tepelný parameter ($Å^2$x10)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
			aniónu			
Cr	64(1)	34(1)	55(1)	0[d]	15(1)	0[d]
N_1	69(2)	44(2)	56(2)	6(1)	12(1)	6(1)
N_2	64(3)	39(2)	56(3)	0[d]	16(2)	0[d]
N_3	65(3)	30(2)	107(4)	0[d]	14(3)	0[d]
C_{11}	70(3)	50(2)	70(3)	-6(2)	18(2)	2(2)
C_{12}	70(3)	62(3)	84(3)	4(2)	7(2)	-8(2)
C_{13}	103(4)	59(3)	50(3)	22(3)	-8(3)	0(2)
C_{14}	86(3)	86(3)	59(3)	16(3)	16(2)	5(2)
C_{21}	66(2)	45(2)	70(3)	-2(2)	15(2)	-6(2)
C_{22}	68(3)	38(2)	105(4)	-7(2)	27(2)	-9(2)
C_{31}	65(3)	61(3)	152(5)	6(2)	9(3)	-36(3)
C_{32}	71(5)	46(2)	266(15)	6(3)	-20(6)	-44(4)

T a b u ľ k a VII - pokračovanie

typ atómu[c]	Anizotropický tepelný parameter ($Å^2$x10) B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
			katión			
Na	70(1)	57(1)	81 (1)	-2(1)	15(1)	-15(
			kryštalizačné rozpúšťadlo			
O_1	108(2)	65(2)	82(2)	-10(2)	38(2)	-16(
C_{41}	222(8)	112(5)	116(5)	-46(5)	92(6)	-22(
C_{42}	192(8)	160(8)	107(5)	12(6)	70(5)	-32(
C_{43}	147(6)	109(6)	177(8)	-27(5)	48(6)	-69(
C_{44}	177(6)	77(4)	124(5)	-21(4)	76(5)	-14(

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Podoba anizotropického tepelného parametru je udaná v odkazu 8 na str. 6 štruktúrnej správy.

[c] Atómy sú označené v súlade s obr. 1 a 2.

[d] Ide o hodnotu vyžadovanú kvôli symetrii, ktorá je preto uvedená bez odhadnutej smerodajnej odchýlky.

T a b u ľ k a VIII

Atómové súradnice vodíkových atómov v kryštalickom $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}.2(OC_4H_8)$[a]

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z
	anión		
H_{11}	3456	3081	2541
H_{12}	5235	2740	3600
H_{13}	3922	2480	4620
H_{14}	1341	2679	4164
H_{21}	1665	4687	3285
H_{22}	1071	6262	2985
H_{31}	706	1274	1565
H_{32}	483	-301	1937
	kryštalizačné rozpúšťadlo		
H_{41a}	2250	5576	-100
H_{41b}	3710	5389	385
H_{42a}	3756	4091	-1
H_{42b}	2464	4348	-583
H_{43a}	995	3707	-39
H_{43b}	2326	3220	377
H_{44a}	2295	3973	1304
H_{44b}	723	4191	969

Poznámky

[a] Atómy vodíka boli zahrnuté do výpočtu štruktúrneho faktoru ako idealizované atómy (za predpokladu sp^2 alebo sp^3 hybridizácie atómov uhlíka a dĺžky C-H väzby 0,96 Å (0,096 nm) "jazdiacej" na zodpovedajúcich atómoch uhlíka. Izotropický tepelný parameter každého atómu vodíka bol určený ako 1,2 násobok ekvivalentného izotropického tepelného parametru atómu uhlíka, ku ktorému je atóm vodíka kovalentne viazaný.

[b] Atómy vodíka sú označené rovnakými číselnými a písmenovými dolnými indexmi ako atómy uhlíka, ku ktorým sú viazané. Pokiaľ je to potrebné, je na rozlíšenie medzi atómami vodíka viazanými k rovnakému uhlíkovému atómu použitý prídavný dolný index a alebo b.

T a b u ľ k a IX

Väzbové vzdialenosti a uhly nevodíkových atómov v anióne kryštalického $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}.2(OC_4H_8)$[a]

typ[b]	dĺžka väzby, Å	typ[b]	dĺžka väzby, Å
$Cr-N_1$	2,057(3)	$C_{11}-C_{12}$	1,355(7)
$Cr-N_2$	2,056(4)	$C_{12}-C_{13}$	1,361(9)
$Cr-N_3$	2,072(5)	$C_{13}-C_{14}$	1,374(9)
		$C_{21}-C_{22}$	1,372(6)
N_1-C_{11}	1,369(7)	$C_{22}-C_{22}$,[c]	1,379(9)
N_1-C_{14}	1,344(6)	$C_{31}-C_{32}$	1,376(7)
N_2-C_{21}	1,360(5)	$C_{32}-C_{32}$,[c]	1,327(18)
N_3-C_{31}	1,344(7)		

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
N_1CrN_2	92,5(1)	$N_1C_{11}C_{12}$	110,5(5)
N_1CrN_3	87,5(1)	$C_{11}C_{12}C_{13}$	107,3(5)
N_1CrN_1,[c]	175,1(2)	$C_{12}C_{13}C_{14}$	106,4(5)
N_2CrN_3	180,0(-)[d]	$N_1C_{14}C_{13}$	110,9(5)
		$N_2C_{21}C_{22}$	110,2(4)
CrN_1C_{11}	127,5(3)	$C_{21}C_{22}C_{22}$,[c]	106,8(3)
CrN_1C_{14}	127,1(4)	$N_3C_{31}C_{32}$	109,1(6)
$C_{11}N_1C_{14}$	104,9(4)	$C_{31}C_{32}C_{32}$,[c]	107,5(5)
CrN_2C_{21}	127,0(2)		
$C_{21}N_2C_{21}$,[c]	106,0(5)		
CrN_3C_{31}	126,7(3)		
$C_{31}N_3C_{31}$,[c]	106,7(6)		

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

[c] Atómy označené apostrofom sú symetrické voči zodpovedajúcim neoznačeným atómom na základe symetrie -x, y, 1/2-z.

T a b u ľ k a X

Väzbové vzdialenosti a uhly nevodíkových atómov v katióne a kryštalizačnom rozpúšťadle $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}.2(OC_4H_8)$[a]

typ[b]	dĺžka väzby, Å	typ[b]	dĺžka väzby, Å
$Na-O_1$	2,313(4)	O_1-C_{41}	1,390(10)
		O_1-C_{44}	1,382(7)
$Na...N_{1''}$[c]	2,888(4)		
$Na...N_{3''}$[c]	2,830(4)	$C_{41}-C_{42}$	1,43(1)
		$C_{42}-C_{43}$	1,42(1)
		$C_{43}-C_{44}$	1,42(1)

T a b u ľ k a X - pokračovanie

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$O_1NaN_1"$[c]	128,6(3)	$C_{41}O_1C_{44}$	107,9(5)
$O_1NaN_3"$[c]	121,8(3)		
$N_1"NaN_3"$[c]	59,9(3)	$O_1C_{41}C_{42}$	109,0(7)
		$C_{41}C_{42}C_{43}$	105,0(8)
NaO_1C_{41}	125,7(4)	$C_{42}C_{43}C_{44}$	107,0(7)
NaO_1C_{44}	121,8(4)	$O_1C_{44}C_{43}$	107,6(7)

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 2.

[c] Atómy označené úvodzovkami sú symetrické voči zodpovedajúcim neoznačeným atómom na základe symetrie 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z.

Príklad 6

Röntgenovou analýzou príslušného monokryštálu bola zistená štruktúra $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)]$, uvedená na obr. 5 a $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8][Na]_2.4(OC_4H_8)$, produktu IV, uvedená na obr. 6.

Opis monokryštálovej vzorky a spôsob jeho upevnenia pri meraní sú uvedené ďalej:

farba: červená
tvar: pravouhlý rovnobežnosten
rozmery: 0,50 x 0,55 x 0,63 mm

upevnenie kryštálu: kryštál bol vlepený do tenkostennej kapiláry a kapilára bola zatavená pod dusíkovou atmosférou

orientácia kryštálu: kryštál bol orientovaný svojou najdlhšou hranou takmer rovnobežne s osou fí difraktometru

šírka v polovine výšky na základe rastru : 0,42°.

Údaje vzťahujúce sa k priestorovej skupine a elementárnej cele

kryštálová skupina: jednoklonná
priestorová skupina a číslo: $^{2}P2_{1} - C_{2}$ (č. 4)

počet počítačovo centrovaných reflexií použitých pri spresňovaní rozmerov elementárnej cely metódou najmenších štvorcov:

15 20>25° °C = 20 ± 1°

konštanty mriežky s odhadnutou smerodajnou odchýlkou:

a = 10,042(2)Å	α = 90,00°	V = 2162(1)Å^3
b = 17,242(2)Å	β =106,54(2)°	Z = 2
c = 13,025(4)Å	τ = 90,00°	λ = 0,71073Å

molekulová hmotnosť: 788,93 amu
vypočítaná hustota: 1,212 $g.cm^{-3}$
lineárny absorpčný koeficient: [3a] 0,32 mm^{-1}

V tabuľkách XI až XV sú súhrnne uvedené výsledné parametre pre návrh molekulovej štruktúry uvedenej na obr. 5 a 6.

T a b u ľ k a XI

Atómové súradnice nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8][Na]_2.4(OC_4H_8)$[a]

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, Å x 10[c]
	Anión			
Cr	198(1)	1477	2531(1)	32(1)
N_{1a}	1694(5)	2026(3)	2028(4)	40(2)
C_{1a}	1749(7)	2782(4)	1742(6)	48(2)
C_{2a}	2929(8)	2926(5)	1420(7)	66(3)
C_{3a}	3661(7)	2236(5)	1554(6)	62(3)
C_{4a}	2899(6)	1695(5)	1913(5)	52(2)
N_{1b}	1651(5)	1087(3)	3885(4)	40(2)
C_{1b}	1463(8)	560(4)	4575(5)	48(2)
C_{2b}	2572(9)	518(6)	5423(8)	82(4)
C_{3b}	3554(8)	1064(6)	5275(6)	70(3)
C_{4b}	2952(6)	1382(5)	4340(5)	48(2)

T a b u ľ k a XI - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, Å x 10[c]
N_{1c}	-1326(5)	1888(3)	1250(4)	38(2)
C_{1c}	-1200(8)	2172(4)	266(6)	51(2)
C_{2c}	-2458(8)	2270(5)	-476(6)	58(3)
C_{3c}	-3435(8)	2038(6)	56(7)	75(3)
C_{4c}	-2710(7)	1826(5)	1091(6)	56(3)
N_{1d}	-32(5)	2455(4)	3445(5)	43(2)
C_{1d}	504(7)	2562(5)	4505(6)	49(2)
C_{2d}	107(9)	3278(5)	4774(8)	72(3)
C_{3d}	-698(8)	3629(5)	3832(6)	59(3)
C_{4d}	-769(7)	3108(4)	3055(6)	52(2)
N_{1e}	315(5)	505(4)	1690(4)	40(2)
C_{1e}	-574(8)	277(5)	704(6)	55(3)
C_{2e}	-197(10)	-432(5)	403(7)	67(3)
C_{3e}	990(10)	-662(6)	1256(8)	79(4)
C_{4e}	1265(8)	-92(4)	2016(7)	51(3)
O_{1f}	-1356(4)	926(3)	3083(4)	43(1)
C_{1f}	-2047(7)	1244(5)	3800(6)	57(3)
C_{2f}	-3263(10)	713(6)	3706(9)	98(5)
C_{3f}	-2833(11)	-21(6)	3402(8)	93(4)
C_{4f}	-1903(8)	171(5)	2724(7)	64(3)
		kation 1		
Na_1	2254(3)	3336(2)	3737(3)	75(1)

T a b u ľ k a XI - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, Å x 10[c]
		katión 2		
Na_2	1430(3)	974(2)	126(2)	62(1)
		molekuly kryštalizačného rozpúšťadla		
O_{1g}	4576(6)	3329(4)	4706(5)	83(2)
C_{1g}	5748(9)	3100(10)	4433(9)	125(6)
C_{2g}	6723(12)	2831(11)	5281(9)	156(7)
C_{3g}	6503(15)	3272(11)	6146(11)	204(8)
C_{4g}	5037(14)	3498(11)	5737(10)	170(8)
O_{1h}	2342(7)	4602(4)	3279(6)	97(3)
C_{1h}	1316(11)	5151(7)	2894(10)	112(5)
C_{2h}	2017(16)	5830(9)	2541(11)	153(7)
C_{3h}	3180(12)	5561(10)	2425(10)	131(6)
C_{4h}	3551(13)	4848(7)	3070(11)	115(6)
O_{1i}	1391(7)	1752(4)	-1377(4)	80(2)
C_{1i}	2235(19)	1594(11)	-1998(13)	160(8)
C_{2i}	2716(17)	2287(14)	-2337(15)	165(10)
C_{3i}	1991(28)	2906(11)	-1934(14)	204(12)
C_{4i}	1010(16)	2533(7)	-1523(9)	128(6)
O_{1j}	3037(5)	155(4)	-264(5)	72(2)
C_{1j}	4389(10)	48(7)	427(9)	113(5)

T a b u ľ k a XI - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, Å x 10[c]
C_{2j}	4998(16)	-571(10)	-23(16)	174(8)
C_{3j}	4001(11)	-840(8)	-1006(10)	127(6)
C_{4j}	2728(11)	-493(7)	-974(8)	92(4)

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnuté smerodajné odchýlku poslednej platnej číslovky.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1 a 2.

[c] Ide o jednu tretinu stopy ortogonalizovaného tenzoru Bij.

Tabuľka XII

Anizotropické tepelné parametre nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8][Na]_2.4(OC_4H_8)$[a,b]

typ atómu[c]	Anizotropický tepelný parameter ($Å^2$x10) B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
			Anión			
Cr	29(1)	31(1)	38(1)	1(1)	12(1)	1(1)
N_{1a}	33(2)	44(3)	44(3)	-1(2)	11(2)	5(2)
C_{1a}	48(4)	37(3)	59(4)	-0(3)	15(3)	3(3)
C_{2a}	55(4)	61(5)	90(5)	-19(4)	34(4)	13(4)
C_{3a}	37(3)	82(6)	76(5)	-9(3)	33(3)	2(4)
C_{4a}	40(3)	64(5)	52(4)	4(3)	16(3)	-5(3)
N_{1b}	36(2)	44(3)	36(3)	7(2)	5(2)	12(2)
C_{1b}	52(4)	51(4)	40(3)	-1(3)	9(3)	10(3)
C_{2b}	73(5)	85(6)	83(6)	2(5)	13(4)	44(5)
C_{3b}	51(4)	88(6)	54(4)	0(4)	-13(3)	12(4)
C_{4b}	41(3)	55(4)	45(3)	0(3)	5(2)	4(4)
N_{1c}	33(2)	41(3)	39(3)	4(2)	9(2)	1(2)
C_{1c}	52(4)	51(4)	51(4)	6(3)	16(3)	5(3)
C_{2c}	64(5)	62(5)	37(4)	-1(4)	-4(3)	4(4)
C_{3c}	32(3)	92(6)	89(6)	4(4)	-3(4)	29(5)
C_{4c}	42(3)	78(5)	48(4)	-1(3)	9(3)	14(4)
N_{1d}	31(2)	44(3)	56(3)	4(2)	13(2)	-1(3)
C_{1d}	44(3)	60(5)	39(4)	-5(3)	8(3)	-11(3)

T a b u ľ k a XII - pokračovanie

typ atómu[c]	Anizotropický tepelný parameter ($Å^2$x10) B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C_{2d}	63(4)	70(6)	84(6)	-11(4)	20(4)	-47(5)
C_{3d}	69(4)	43(4)	73(5)	9(3)	32(4)	-14(4)
C_{4d}	42(3)	53(4)	63(4)	8(3)	17(3)	3(4)
N_{1e}	47(3)	36(3)	39(3)	-3(2)	17(2)	-7(2)
C_{1e}	59(4)	49(4)	53(4)	-15(3)	11(3)	-1(4)
C_{2e}	92(5)	48(4)	69(5)	-20(4)	36(4)	-26(4)
C_{3e}	91(6)	45(5)	106(7)	4(4)	37(5)	-13(5)
C_{4e}	62(4)	23(3)	69(5)	7(3)	20(4)	-7(3)
O_{1f}	40(2)	42(2)	51(2)	-4(2)	20(2)	2(2)
C_{1f}	61(4)	64(5)	60(4)	-2(3)	39(3)	4(4)
C_{2f}	81(6)	95(7)	144(8)	-24(5)	74(6)	1(6)
C_{3f}	109(7)	80(6)	117(7)	-26(5)	75(6)	-3(6)
C_{4f}	61(4)	53(4)	85(5)	-27(4)	30(4)	-16(4)
			katión 1			
Na_1	57(2)	71(2)	95(2)	-13(1)	21(2)	-2(2)
			katión 2			
Na_2	68(2)	69(2)	56(2)	-2(1)	30(1)	-3(2)
			molekuly kryštalizačného rozpúšťadla			
O_{1g}	58(3)	95(4)	92(4)	-8(3)	15(3)	-2(4)
C_{1g}	54(5)	215(14)	108(8)	0(7)	29(5)	-7(9)

T a b u ľ k a XII - pokračovanie

typ atómu[c]	Anizotropický tepelný parameter ($Å^2$x10)					
	B_{11}	B_{22}	B_{23}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C_{2g}	96(7)	226(15)	121(9)	52(9)	43(7)	51(10)
C_{3g}	129(10)	277(19)	148(11)	52(12)	-56(9)	-134(13)
C_{4g}	134(10)	250(18)	128(10)	44(11)	-39(9)	-89(11)
O_{1h}	71(4)	68(4)	152(6)	-8(3)	32(4)	-3(4)
C_{1h}	92(7)	95(8)	144(9)	-2(6)	28(7)	-3(7)
C_{2h}	212(14)	108(9)	140(10)	36(10)	50(10)	66(9)
C_{3h}	99(8)	175(14)	101(8)	-6(9)	-2(6)	32(9)
C_{4h}	99(8)	79(7)	168(11)	-13(6)	38(8)	29(8)
O_{1i}	98(4)	82(4)	73(3)	8(3)	47(3)	13(3)
C_{1i}	230(15)	128(11)	168(12)	8(11)	131(12)	74(10)
C_{2i}	112(10)	222(21)	156(15)	1(12)	28(10)	23(16)
C_{3i}	370(26)	124(12)	135(12)	-93(15)	99(15)	34(10)
C_{4i}	223(13)	81(7)	106(8)	32(8)	91(9)	31(6)
O_{1j}	59(3)	64(3)	94(4)	5(3)	22(3)	-21(3)
C_{1j}	88(7)	101(8)	133(9)	19(6)	2(6)	-58(7)
C_{2j}	94(8)	190(14)	205(13)	73(10)	-11(9)	-90(13)
C_{3j}	83(7)	130(10)	160(10)	16(7)	20(7)	-86(9)
C_{4j}	82(6)	104(8)	92(7)	-7(6)	29(5)	-41(6)

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Podoba anizotropického tepelného parametru je udaná v odkazu 8 na str. 6 štruktúrnej správy.

[c] Atómy sú označené v súlade s obr. 1 a 2.

T a b u ľ k a XIII

Atómové súradnice vodíkových atómov v kryštalickom $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8][Na]_2 \cdot 4(OC_4H_8)$[a]

typ atómu[b]	frakčné súradnice		
	10^4x	10^4y	10^4z
		anión	
H_{1a}	1061	3165	1756
H_{2a}	3182	3406	1151
H_{3a}	4547	2153	1428
H_{4a}	3162	1162	2059
H_{1b}	637	254	4479
H_{2b}	2692	174	6022
H_{3b}	4453	1179	5753
H_{4b}	3373	1775	4016
H_{1c}	-326	2281	132
H_{2c}	-2637	2453	-1199
H_{3c}	-4426	2031	-243
H_{4c}	-3137	1655	1623
H_{1d}	1070	2197	4997
H_{2d}	349	3499	5480
H_{3d}	-1115	4135	3762
H_{4d}	-1278	3184	2317
H_{1e}	-1346	578	293
H_{2e}	-630	-712	-243
H_{3e}	1503	-1135	1285

T a b u ľ k a XIII - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice		
	10^4x	10^4y	10^4z
H_{4e}	1999	-107	2676
H_{1fa}	-1447	1250	4520
H_{1fb}	-2359	1762	3588
H_{2fa}	-4069	899	3170
H_{2fb}	-3468	674	4380
H_{3fa}	-2341	-312	4022
H_{3fb}	-3620	-314	2996
H_{4fa}	-2417	184	1980
H_{4fb}	-1165	-201	2831
	kryštalizačné rozpúšťadlo		
H_{1ga}	6103	3536	4135
H_{1gb}	5503	2694	3909
H_{2ga}	6629	2283	5371
H_{2gb}	7629	2940	5209
H_{3ga}	6644	2947	6766
H_{3gb}	7102	3717	6322
H_{4ga}	4960	4045	5839
H_{4gb}	4493	3223	6118
H_{1ha}	596	4950	2301
H_{1hb}	921	5310	3451
H_{2ha}	2205	6231	3073
H_{2hb}	1449	6034	1874
H_{3ha}	3066	5447	1684

T a b u ľ k a XIII - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice		
	10^4x	10^4y	10^4z
H_{3hb}	3908	5936	2669
H_{4ha}	4260	4953	3725
H_{4hb}	3874	4459	2671
H_{1ia}	3007	1289	-1594
H_{1ib}	1721	1306	-2615
H_{2ia}	3703	2328	-2031
H_{2ib}	2496	2303	-3103
H_{3ia}	1541	3249	-2509
H_{3ib}	2638	3195	-1381
H_{4ia}	101	2580	-2020
H_{4ib}	1010	2761	-851
H_{1ja}	4929	513	470
H_{1jb}	4341	-91	1129
H_{2ja}	5823	-388	-178
H_{2jb}	5232	-992	479
H_{3ja}	3930	-1396	-1018
H_{3jb}	4261	-668	-1623
H_{4ja}	2185	-862	-715
H_{4jb}	2215	-324	-1678

Poznámky

[a] Atómy vodíka boli zahrnuté do výpočtu štruktúrneho faktoru ako idealizované atómy (za predpokladu sp^2 alebo sp^3 hybridizácie atómov uhlíka a dĺžky C-H väzby 0,96 Å (0,096 nm) "jazdiacej" na zodpovedajúcich atómoch uhlíka. Izotropický tepelný parameter každého atómu vodíka bol určený ako 1,2 násobok ekvivalentného izotropického tepelného parametru atómu uhlíka, ku ktorému je atóm vodíka kovalentne viazaný.

[b] Atómy vodíka sú označené rovnakými číselnými a písmenovými dolnými indexmi ako atómy uhlíka, ku ktorým sú viazané. Pokiaľ je to potrebné, je na rozlíšenie medzi atómami vodíka viazanými k rovnakému uhlíkovému atómu použitý prídavný dolný index a alebo b.

T a b u ľ k a XIV

Väzbové vzdialenosti nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8][Na]_2.4(OC_4H_8)$

typ[b]	dĺžka väzby, Å	typ[b]	dĺžka väzby, Å
$Cr-N_{1a}$	2,035(6)	Na_1-O_{1g}	2,314(6)
$Cr-N_{1b}$	2,056(5)	Na_1-O_{1h}	2,271(8)
$Cr-N_{1c}$	2,044(5)		
$Cr-N_{1d}$	2,114(6)	Na_2-O_{1i}	2,365(7)
$Cr-N_{1e}$	2,024(6)	Na_2-O_{1j}	3,307(7)
$Cr-O_{1f}$	2,120(5)	$C_{1g}-C_{2g}$	1,33(2)
		$C_{2g}-C_{3g}$	1,43(2)
$N_{1a}-C_{1a}$	1,36(1)	$C_{3g}-C_{4g}$	1,47(2)
$N_{1a}-C_{4a}$	1,38(1)	$C_{1h}-C_{2h}$	1,51(2)
$N_{1b}-C_{1b}$	1,33(1)	$C_{2h}-C_{3h}$	1,30(2)
$N_{1b}-C_{4b}$	1,37(1)	$C_{3n}-C_{4h}$	1,48(2)
$N_{1c}-C_{1c}$	1,41(1)	$C_{1i}-C_{2i}$	1,41(3)
$N_{1c}-C_{4c}$	1,35(1)	$C_{2i}-C_{3i}$	1,47(3)
$N_{1d}-C_{1d}$	1,34(1)	$C_{3i}-C_{4i}$	1,40(3)
$N_{1d}-C_{4d}$	1,36(1)	$C_{1j}-C_{2j}$	1,44(2)
$N_{1e}-C_{1e}$	1,40(1)	$C_{2j}-C_{3j}$	1,46(2)
$N_{1e}-C_{4e}$	1,39(1)	$C_{3j}-C_{4j}$	1,42(2)

T a b u ľ k a XIV - pokračovanie

typ[b]	dĺžka väzby, Å	typ[b]	dĺžka väzby, Å
O_{1f}-C_{1f}	1,42(1)	O_{1g}-C_{1g}	1,38(1)
O_{1f}-C_{4f}	1,44(1)	O_{1g}-C_{4g}	1,32(1)
		O_{1h}-C_{1h}	1,38(1)
C_{1a}-C_{2a}	1,39(1)	O_{1h}-C_{4h}	1,39(2)
C_{2a}-C_{3a}	1,38(1)	O_{1i}-C_{1i}	1,36(2)
C_{3a}-C_{4a}	1,37(1)	O_{Li}-C_{4i}	1,40(1)
C_{1b}-C_{2b}	1,33(1)	O_{1j}-C_{1j}	1,41(1)
C_{2b}-C_{3b}	1,42(1)	O_{1j}-C_{4j}	1,43(1)
C_{3b}-C_{4b}	1,31(1)		
C_{1c}-C_{2c}	1,37(1)	Na_1-C_{1a}	2,678(8)
C_{2c}-C_{3c}	1,41(1)	Na_1-N_{1d}	2,688(7)
C_{3c}-C_{4c}	1,39(1)	Na_1-C_{1d}	2,621(9)
C_{1d}-C_{2d}	1,37(1)		
C_{2d}-C_{3d}	1,40(1)		
C_{3d}-C_{4d}	1,34(1)	Na_2-C_{4a}	2,681(7)
C_{1e}-C_{2e}	1,37(1)	Na_2-C_{1e}	2,630(9)
C_{2e}-C_{3e}	1,43(1)		
C_{3e}-C_{4e}	1,37(1)		
C_{1f}-C_{2f}	1,50(1)		
C_{2f}-C_{3f}	1,43(2)		
C_{3f}-C_{4f}	1,49(2)		

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

T a b u ľ k a XV

Väzbové vzdialenosti u nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8][Na]_2.4(OC_4H_8)$[a]

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$N_{1a}CrN_{1b}$	91,2(2)	$O_{1g}Na_1O_{1h}$	92,3(3)
$N_{1a}CrN_{1c}$	91,4(2)	$O_{1g}Na_1C_{1a}$	114,3(3)
$N_{1a}CrN_{1d}$	91,1(2)	$O_{1g}Na_1N_{1d}$	139,6(3)
$N_{1a}CrN_{1e}$	92,8(2)	$O_{1g}Na_1C_{1d}$	118,0(3)
$N_{1a}CrO_{1f}$	178,7(2)	$O_{1h}Na_1C_{1a}$	95,6(3)
$N_{1b}CrN_{1c}$	176,2(2)	$O_{1h}Na_1N_{1d}$	127,0(2)
$N_{1b}CrN_{1d}$	86,7(2)	$O_{1h}Na_1C_{1d}$	132,1(3)
$N_{1b}CrN_{1e}$	93,3(2)	$C_{1a}Na_1N_{1d}$	75,1(2)
$N_{1b}CrO_{1f}$	88,5(2)	$C_{1a}Na_1C_{1d}$	103,1(3)
$N_{1c}CrN_{1d}$	90,4(2)	$N_{1d}Na_1C_{1d}$	29,3(2)
$N_{1c}CrN_{1e}$	89,4(2)		
$N_{1c}CrO_{1f}$	88,8(2)	$O_{1i}Na_2O_{1j}$	90,7(3)
$N_{1d}CrN_{1e}$	176,1(2)	$O_{1i}Na_2C_{4a}$	109,3(3)
$N_{1d}CrO_{1f}$	87,6(2)	$O_{1i}Na_2C_{1e}$	131,5(2)
$N_{1e}CrO_{1f}$	88,5(2)	$O_{1j}Na_2C_{4a}$	103,2(2)
		$O_{1j}Na_2C_{1e}$	115,1(3)

T a b u ľ k a XV - pokračovanie

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$CrN_{1a}C_{1a}$	128,7(5)	$C_{4a}Na_2C_{1e}$	103,9(3)
$CrN_{1a}C_{4a}$	126,3(5)		
$CrN_{1b}C_{1b}$	127,0(4)	$Na_1O_{1g}C_{1g}$	131,4(6)
$CrN_{1b}C_{4b}$	127,3(5)	$Na_1O_{1g}C_{4g}$	124,0(8)
$CrN_{1c}C_{1c}$	128,5(5)	$Na_1O_{1h}C_{1h}$	132,2(7)
$CrN_{1c}C_{4c}$	126,7(5)	$Na_1O_{1h}C_{4h}$	116,6(6)
$CrN_{1d}C_{1d}$	127,7(5)	$Na_2O_{1i}C_{1i}$	120,9(8)
$CrN_{1d}C_{4d}$	125,7(5)	$Na_2O_{1i}C_{4i}$	126,8(7)
$CrN_{1e}C_{1e}$	127,7(5)	$Na_2O_{1j}C_{1j}$	123,1(6)
$CrN_{1e}C_{4e}$	126,2(4)	$Na_2O_{1j}C_{4j}$	125,8(5)
$CrO_{1f}C_{1f}$	126,4(4)	$C_{1g}O_{1g}C_{4g}$	104,3(8)
$CrO_{1f}C_{4f}$	123,1(5)	$C_{1h}O_{1h}C_{4h}$	108,9(9)
		$C_{1i}O_{1i}C_{4i}$	107,8(11)
$C_{1a}N_{1a}C_{4a}$	105,0(6)	$C_{1j}O_{1j}C_{4j}$	107,7(7)
$C_{1a}N_{1b}C_{4b}$	105,2(5)		
$C_{1c}N_{1c}C_{4c}$	104,0(5)	$O_{1g}C_{1g}C_{2g}$	111(1)
$C_{1d}N_{1d}C_{4d}$	106,6(6)	$C_{1g}H_{2g}C_{3g}$	103(1)
$C_{1e}N_{1e}C_{4e}$	106,0(6)	$C_{2g}C_{3g}C_{4g}$	103(1)
		$C_{3g}C_{4g}O_{1g}$	110(1)

T a b u ľ k a XV - pokračovanie

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$C_{1f}O_{1f}C_{4f}$	110,5(6)	$O_{1h}C_{1h}C_{2h}$	106(1)
		$C_{1h}C_{2h}C_{3h}$	106(1)
$N_{1a}C_{1a}C_{2a}$	111,1(7)	$C_{2h}C_{3h}C_{4h}$	109(1)
$C_{1a}C_{2a}C_{3a}$	106,1(8)	$C_{3h}C_{4h}O_{1h}$	106(1)
$C_{2a}C_{3a}C_{4a}$	107,5(7)	$O_{1i}C_{1i}C_{2i}$	110(2)
$C_{3a}C_{4a}N_{1a}$	110,3(7)	$C_{1i}C_{2i}C_{3i}$	105(2)
$N_{1b}C_{1b}C_{2b}$	110,6(7)	$C_{2i}C_{3i}C_{4i}$	106(2)
$C_{1b}C_{2b}C_{3b}$	107,6(8)	$C_{3i}C_{4i}O_{1i}$	107(1)
$C_{2b}C_{3b}C_{4b}$	104,4(7)	$O_{1j}C_{1j}C_{2j}$	106(1)
$C_{3b}C_{4b}N_{1b}$	112,2(7)	$C_{1h}C_{2j}C_{3j}$	109(1)
$N_{1c}C_{1c}C_{2c}$	112,4(7)	$C_{2j}C_{3j}C_{4j}$	104(1)
$C_{1c}C_{2c}C_{3c}$	104,5(7)	$C_{3j}C_{4j}O_{1j}$	108(1)
$C_{2c}C_{3c}C_{4c}$	107,8(7)		
$C_{3c}C_{4c}N_{1c}$	111,2(7)	$Na_1C_{1a}N_{1a}$	95,0(4)
$N_{1d}C_{1d}C_{2d}$	109,0(7)	$Na_1C_{1a}C_{2a}$	106,7)5)
$C_{1d}C_{2d}C_{3d}$	107,6(8)	$Na_1N_{1d}Cr$	107,7(3)
$C_{2d}C_{3d}C_{4d}$	105,4(8)	$Na_1N_{1d}C_{1d}$	72,6(4)
$C_{3d}C_{4d}N_{1d}$	111,5(7)	$Na_1N_{1d}C_{4d}$	86,4(4)
$N_{1e}C_{1e}C_{2e}$	111,0(7)	$Na_1C_{1d}N_{1d}$	78,1(4)

Tabuľka XV - pokračovanie

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$C_{1f}O_{1f}C_{4f}$	110,5(6)	$O_{1h}C_{1h}C_{2h}$	106(1)
		$C_{1h}C_{2h}C_{3h}$	106(1)
$N_{1a}C_{1a}C_{2a}$	111,1(7)	$C_{2h}C_{3h}C_{4h}$	109(1)
$C_{1a}C_{2a}C_{3a}$	106,1(8)	$C_{3h}C_{4h}O_{1h}$	106(1)
$C_{2a}C_{3a}C_{4a}$	107,5(7)	$O_{1i}C_{1i}C_{2i}$	110(2)
$C_{3a}C_{4a}N_{1a}$	110,3(7)	$C_{1i}C_{2i}C_{3i}$	105(2)
$N_{1b}C_{1b}C_{2b}$	110,6(7)	$C_{2i}C_{3i}C_{4i}$	106(2)
$C_{1b}C_{2b}C_{3b}$	107,6(8)	$C_{3i}C_{4i}O_{1i}$	107(1)
$C_{2b}C_{3b}C_{4b}$	104,4(7)	$O_{1j}C_{1j}C_{2j}$	106(1)
$C_{3b}C_{4b}N_{1b}$	112,2(7)	$C_{1h}C_{2j}C_{3j}$	109(1)
$N_{1c}C_{1c}C_{2c}$	112,4(7)	$C_{2j}C_{3j}C_{4j}$	104(1)
$C_{1c}C_{2c}C_{3c}$	104,5(7)	$C_{3j}C_{4j}O_{1j}$	108(1)
$C_{2c}C_{3c}C_{4c}$	107,8(7)		
$C_{3c}C_{4c}N_{1c}$	111,2(7)	$Na_1C_{1a}N_{1a}$	95,0(4)
$N_{1d}C_{1d}C_{2d}$	109,0(7)	$Na_1C_{1a}C_{2a}$	106,7)5)
$C_{1d}C_{2d}C_{3d}$	107,6(8)	$Na_1N_{1d}Cr$	107,7(3)
$C_{2d}C_{3d}C_{4d}$	105,4(8)	$Na_1N_{1d}C_{1d}$	72,6(4)
$C_{3d}C_{4d}N_{1d}$	111,5(7)	$Na_1N_{1d}C_{4d}$	86,4(4)
$N_{1e}C_{1e}C_{2e}$	111,0(7)	$Na_1C_{1d}N_{1d}$	78,1(4)

T a b u ľ k a XV - pokračovanie

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$C_{1e}C_{2e}C_{3e}$	105,2(7)	$Na_1C_{1d}C_{2d}$	85,1(6)
$C_{2e}C_{3e}C_{4e}$	108,4(8)		
$C_{3e}C_{4e}N_{1e}$	109,5(7)	$Na_2C_{4a}N_{1a}$	90,2(3)
		$Na_2C_{4a}C_{3a}$	104,0(5)
$O_{1f}C_{1f}C_{2f}$	104,4(7)	$Na_2C_{1e}N_{1e}$	78,1(4)
$C_{1f}C_{2f}C_{3f}$	105,0(9)	$Na_2C_{1e}C_{2e}$	91,7(6)
$C_{2f}C_{3f}C_{4f}$	104,9(9)		
$C_{3f}C_{4f}O_{1f}$	104,7(7)		

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

Príklad 7

Na prípravu aktívneho katalyzátoru sa použije reakčný produkt získaný reakciou 2,5-dimetylpyrolidu a chloridu chrómnatého (svetle modrá pevná látka, produkt VI). Tento produkt sa pripraví takto: 2,5-dimetylpyrol (5,0ml/ 49,1 mmol) sa zmieša s prebytkom sodíka (40% disperzia v lakovom benzíne) v tetrahydrofuráne (125 ml) pri teplote okolia. Zmes sa 12 hodín varí pod spätným chladičom pod dusíkovou atmosférou a potom sa prefiltruje, aby sa odstránil prebytok sodíka. 2,5-dimetylpyrolid sa neizoluje a priamo in situ sa zmieša s chloridom chrómnatým (3,03 g/24,7 mmol) pri teplote okolia. Reakčná zmes sa refluxuje pod dusíkom počas 48 hodín. Šedozelený roztok sa prefiltruje cez fritu a strednej poréznosti pri teplote okolia. Rozpúšťadlo sa odoženie za vákua a jeho zvyšky sa odstránia 12 hodinovým vákuovým sušením. Získaná šedozelená pevná látka sa premyje pentánom za vzniku blede modrej pevnej látky, produktu VI, ktorý sa odfiltruje. Produkt VI sa použije pri príprave účinného katalyzátoru bez čistenia.

Príklad 8

Všetky polymeračné pokusy sa vykonávajú v dvojlitrovom reaktore technikou suspenznej polymerácie. Ako rozpúšťadlo sa používa izobután a teplota v reaktore je 90°C. Pretlak v reaktore sa udržiava na hodnote 3,78 MPa a etylén sa doplňuje podľa potreby.

Plnenie reaktoru sa vykonáva nasledujúcim spôsobom: Reaktor sa pri 100°C aspoň počas 15 minút prefukuje prúdom dusíka. Potom sa teplota v reaktore zníži na 90°C a za slabého protiprúdu dusíka sa do nej uvedie vopred navážené množstvo chrómpyrolidového katalyzátoru naneseného

na nosiči. Potom sa do reaktoru pridá 1 liter izobutánu a nakoniec sa do reaktoru zavedie etylén až do požadovaného tlaku.

Spotreba etylénu sa meri pomocou vopred kalibrovaného prietokomeru. Po každých 30 minútach pokusu sa odoberajú vzorky kvapalnej reakčnej zmesi, bez toho aby sa v reaktore uvoľňoval tlak. Odber vzoriek sa vykonáva pomocou vzorkového válca, ktorý je prispôsobený tvaru reaktoru a obsahuje rúru zakončenú fritou, ktorá zasahuje do spodnej časti reakčnej nádoby. Plnenie válca sa vykonáva až do pretlaku 1,37 až 2,06 MPa. Vzorky odoberané týmto spôsobom sa analyzujú plynovou chromatografiou a plynovou chromatografiou kombinovanou s hmotovou spektrometriou. Selektivita bola normalizovaná na 100 %. Po skončení pokusu sa reaktor odvetrá do atmosféry a pevná látka sa oddelí od kvapaliny dekantáciou. Pevná látka sa vysuší pri 100°C vo vákuovej sušiarni a zváži. Výťažok pevného produktu sa zistí tak, že sa zváži pevná látka spojená so zvyškami katalyzátoru a od tejto hodnoty sa odčíta pôvodná navážka katalyzátoru.

Výťažok prchavého produktu sa zistí odčítaním výťažku pevného produktu od celkového hmotmnostného množstva spotrebovaného etylénu zisteného prietokomerom.

Ako je zrejmé z tabuľky XVI, je pri 30 minútovom pokusu typická hodnota aktivity v rozmedzí od 300 do 1500 g produktu na gram katalyzátoru za hodinu. Získaný produkt spravidla obsahuje 97 až 99,5 % hmotnostných kvapaliny a 0,5 až 3 % hmotnostné voskovitého polyméru. Kvapalná frakcia má toto typické zloženie: 85 % hexánov, 11 % decénov a 2 % tetradecénov, vztiahnuté na celkovú hmotnosť kvapalnej frakcie. Zvyšok kvapalného produktu tvorí stopy rôznych olefínov, ktoré tvoria zvyčajne celkom asi 1 až 2 % hmotnostné zmesi produktov (pozri tabuľku XVII).

Pokus 1

0,158 g produktu V (pripraveného v THF rozpúšťadle), ktorý bol zahrievaný počas 4 hodín pod prúdom dusíka, aby sa odstránili zvyšky THF, sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridá 9,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánovom roztoku a zmes sa mieša počas 24 hodín. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt V sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá alumino-fosfát ($AlPO_4$, molárny pomer p/Al 0,4) (2,00 g) a roztok sa mieša počas ďalších 24 hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. 0,3143 g tohto katalyzátoru sa priamo dávkuje do polymeračného reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale pred uvedením izobutánu (reakčného rozpúšťadla), sa do reaktoru pridá 1,0 ml 0,5% roztoku trietylalumínia (TEA) v heptánoch, aby sa odstránili jedy obsiahnuté v násade.

Pokus 2

0,081 g produktu V (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle), ktorý bol zahrievaný počas 4 hodín pod prúdom dusíka, aby sa odstránili stopy tetrahydrofuránu, sa suspenduje v 15 ml dietylbenzénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridajú 2,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas 24 hodín. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt V sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá aluminofosfát ($AlPO_4$, molárny pomer p/Al 0,4) (1,50 g) a zmes sa mieša počas ďalšej 1 hodiny. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát dimetylbenzénom a potom dvakrát pentánom. 0,4333 g tohto katalyzátoru sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru. Po uvedení katalyzátoru,

ale pred uvedením izobutánu (reakčného rozpúšťadla), sa do reaktoru pridajú 3,0 ml 0,5% roztoku trietylalumínia (TEA) v heptánoch, aby sa odstránili jedy obsiahnuté v násade.

Pokus 3

0,093 g produktu V (pripraveného v dimetoxyetáne ako rozpúšťadle) sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridá 5,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas 24 hodín, Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt V sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá aluminofosfát ($AlPO_4$, molárny pomer p/Al 0,4) (1,0 g) a zmes sa mieša počas ďalších 24 hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. 0,1564 g tohto katalyzátoru sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale pred uvedením izobutánu (reakčného rozpúšťadla), sa do reaktoru pridajú 3,0 ml 0,5% roztoku trietylalumínia (TEA) v heptánoch, aby sa odstránili jedy obsiahnuté v násade.

Pokus 4

0,080 g produktu I (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle) sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridá 6,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas 16 hodín. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt I sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá aluminofosfát ($AlPO_4$, molárny pomer p/Al 0,4) (1,50 g) a zmes sa mieša počas ďalších 16 hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. 1,1988 g tohto katalyzátoru sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru.

Pokus 5

0,079 g produktu II (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle) sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridajú 2,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v toluéne a zmes sa mieša počas 8 hodín. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt II sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá aluminofosfát ($AlPO_4$, molárny pomer p/Al 0,4) (0,50 g) a zmes sa mieša počas ďalších 16 hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. 1,4829 g tohto katalyzátoru sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru.

Pokus 6

0,071 g produktu V (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle), ktorý bol zahrievaný počas 4 hodín pod prúdom dusíka, aby sa odstránili stopy tetrahydrofuránu, sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridajú 2,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas 1 hodiny. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt V sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá oxid kremičitý (2,52 g) a zmes sa mieša počas ďalších dvoch hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. Všetok katalyzátor sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru.

Pokus 7

0,103 g produktu II (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle) sa suspenduje v 15 ml toluénu pri

teplote okolia. K roztoku sa pridá 1,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v toluéne a zmes sa mieša počas 10 minút. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt II sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá alumín (2,27 g) a zmes sa mieša počas ďalších dvoch minút. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. 1,2926 g tohto katalyzátoru sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru.

Pokus 8

0,120 g produktu I (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle) sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridajú 2,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas dvoch dní. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt I sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá silika (1,0 g) a zmes sa mieša počas ďalších troch týždňov. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. Všetok katalyzátor sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru.

Pokus 9

0,10 g produktu III (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle) sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridá 2,50 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v toluéne a zmes sa mieša počas dvoch hodín. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt III sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá aluminofosfát ($AlPO_4$, molárny pomer p/Al 0,4) (0,65 g) a zmes sa mieša počas ďalších dvoch hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dva-

krát toluénom a potom dvakrát pentánom. Všetok katalyzátor sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale pred uvedením izobutánu (reakčného rozpúšťadla), sa do reaktoru pridá 1,5 ml 10% roztoku trietylalumínia (TEA) v pentáne, aby sa odstránili jedy obsiahnuté v násade.

Pokus 10

0,030 g produktu III (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle), ktorý bol zahrievaný počas 4 hodín pod prúdom dusíka, aby sa odstránili stopy tetrahydrofuránu, sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridajú 3,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas 16 hodín. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt V sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá aluminofosfát ($AlPO_4$, molárny pomer p/Al 0,9) (2,0 g) a zmes sa mieša počas ďalších 16 hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. 0,322 g tohto katalyzátoru sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru.

Pokus 11

0,067 g produktu V (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle) sa suspenduje v 15 ml pentánu pri teplote okolia. K roztoku sa pridá 4,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas 24 hodín. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt V sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá aluminofosfát ($AlPO_4$, molárny pomer p/Al 0,4) (1,00 g) a zmes sa mieša počas ďalších 24 hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát pentánom. Všetok katalyzátor sa priamo nadávkuje do polymeračného

reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale pred uvedením izobutánu (reakčného rozpúšťadla), sa do reaktoru pridajú 3,0 ml 0,5% roztoku trietylalumínia (TEA) v heptánoch, aby sa odstránili jedy obsiahnuté v násade.

Pokus 12

0,073 g produktu V (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle), ktorý bol zahrievaný počas 4 hodín pod prúdom dusíka, aby sa odstránili stopy tetrahydrofuránu, sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridá 6,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas 24 hodín. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt V sa úplne rozpustí. K roztoku sa fosfátovaná silika (P/SiO_2 (7,00 g) a zmes sa mieša počas ďalších 24 hodín, v priebehu ktorej sa takmer odfarbí. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku a premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. 2,85 g tohto katalyzátoru sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru.

Pokus 13

0,125 g produktu II sa suspenduje v 15 ml dietylbenzénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridá 9,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas 8 hodín. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt II sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá fluorovaný alumín (F/Al_2O_3, (2,0 g) a zmes sa mieša počas ďalších 12 hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. 0,5477 g tohto katalyzátoru sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru.

Pokus 14

0,125 g produktu VI sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridá 1,5 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas 10 minút. Ihneď po pridaní TEA vznikne červenohnedý roztok a produkt VI sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá oxid kremičitý (SiO_2) (2,0 g) a zmes sa mieša počas ďalšej 1 minúty, behom ktorej sa takmer odfarbí. Nosičový katalyzátor vo forme červenohnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. Všetok katalyzátor sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru.

Pokus 15

0,30 g produktu V (pripraveného v dimetoxyetáne ako rozpúšťadle), sa rozpustí v 15 ml dimetoxyetánu (DME) za vzniku zeleného roztoku. Roztok sa zmieša s fosforečnanon hlinitým (0,6 g $AlPO_4$, molárny pomer P/Al 0,4) (2,00 g) a zmes sa mieša počas 1 hodiny. Zelená látka na nosiči sa z roztoku odfiltruje, premyje dimetoxyetánom a vysuší v prúde dusíka pri 90°C. Táto látka sa potom zmieša s 15 ml toluénu a 3 ml trietylalumínia (Aldrich, 1,0M, hexány) počas ďalších 3 hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku a premyje pentánom a za vákua vysuší. 0,4609 g tohto katalyzátoru sa priamo dávkuje do polymeračného reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale pred uvedením izobutánu (reakčného rozpúšťadla), sa do reaktoru pridajú 3,0 ml 0,5% roztoku trietylalumínia (TEA) v heptánoch, aby sa odstránili jedy obsiahnuté v násade.

Pokus 16

0,058 g produktu V (pripraveného v tetrahydrofuráne ako rozpúšťadle), ktorý bol zahrievaný počas 4 hodín pod prúdom dusíka, aby sa odstránili stopy tetrahydrofuránu, sa suspenduje v 15 ml toluénu pri teplote okolia. K roztoku sa pridajú 4,0 ml 1M roztoku trietylalumínia (TEA) v hexánoch a zmes sa mieša počas 2 hodín. Ihneď po pridaní TEA vznikne hnedý roztok a produkt V sa úplne rozpustí. K roztoku sa pridá aluminofosfát ($AlPO_4$, molárny pomer p/Al 0,4) (1,00 g) a roztok sa mieša počas ďalšej jednej hodiny. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku, premyje dvakrát benzénom a potom dvakrát pentánom. Všetok tento katalyzátor sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale pred uvedením izobutánu (reakčného rozpúšťadla), sa do reaktoru pridajú 3, 0 ml 0,5% roztoku trietylalumínia (TEA) v heptánoch, aby sa odstránili jedy obsiahnuté v násade.

Pokus 17

0,1610 g produktu I sa priamo uvedie do reaktoru pri 90°C. Do reaktoru sa predloží 1 liter izobutánu a potom sa doňho zavedie etylén až do tlaku 3,78 MPa. Nezistí sa žiadna spotreba etylénu. Preto sa do reaktoru zavedie plynný vodík až do tlaku 0,34 MPa, ale ani vtedy sa nezačne spotrebovávať etylén. Etylén sa začne spotrebovávať až po pridaní 2,0 ml 1M roztoku TEA v roztoku v hexánoch.

Pokus 18

0,3528 g produktu VI sa priamo uvedie do reaktoru pri 90°C. Do reaktoru sa predloží 1 liter izobutánu a potom sa doňho zavedie etylén až do tlaku 3,78 MPa. Nezistí sa žiadna spotreba etylénu. Preto sa do reaktoru zavedú 2,0 ml 1M TEA. Až vtedy sa etylén začne spotrebovávať.

Pokus 19

0,3482 g produktu VI sa priamo uvedie do reaktoru pri teplote 90°C. Do reaktoru sa rovnako pridajú 2,0 ml TEA v hexánoch pred uvedením 1 litra izobutánu. Potom sa do reaktoru uvedie etylén až do tlaku 3,78 MPa. Pretože sa etylén nezačne spotrebovávať, zavedie sa do reaktoru plynný vodík až do tlaku 0,21 MPa. Až vtedy sa etylén začne spotrebovávať.

Pokus 20

0,202 g produktu V (pripraveného v dimetoxyetáne ako rozpúšťadle), 6,0 ml 1,9 M roztoku TEA v toluéne a 2,0 g fosforečnanu hlinitého ($AlPO_4$, molárny pomer P/Al 0,4) sa zmieša s 15 ml toluénu pri teplote okolia. Ihneď po zmiešaní vznikne hnedý roztok a produkt V sa úplne rozpustí. Hnedý roztok sa mieša počas 48 hodín. Nosičový katalyzátor vo forme hnedej pevnej látky sa odfiltruje od roztoku a premyje dvakrát toluénom a potom dvakrát pentánom. 0,06741 g tohto katalyzátoru sa priamo nadávkuje do polymeračného reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale pred uvedením izobutánu (reakčného rozpúšťadla), sa do reaktoru pridá 1,0 ml 0,5% roztoku trietylalumínia (TEA) v heptánoch, aby sa odstránili jedy obsiahnuté v násade.

Údaje uvedené v tabuľke XVI ukazujú, zlúčeniny chrómu podľa vynálezu sa môžu používať na polymeráciu a/ alebo trimerizáciu olefínov buď na nosiči (pokusy 1 až 16, 20) alebo bez nosiča (pokusy 17 až 19). Okrem toho je možné meniť podmienky tak, aby sa zvýšilo množstvo triméru (pokusy 1 až 5 a 9) alebo aby sa zvýšil výťažok pevného produktu, tzn. polyméru (pokusy 6, 7 a 13). Pokusy 1, 3 a 20 ukazujú, že je možné dosiahnuť vysoké aktivity.

Tabuľka XVI

pokus[a]	katalyzátor	nosič[b]	produkt		aktivita[c]
			podiel kvapalného produktu (%)	podiel pevného podielu (%)	
1	(V)/TEA/toluén	$AlPO_4$	98,4	1,6	1030
2	(V)/TEA/dietylbenzén	$AlPO_4$	99,4	0,6	730
3	(V)/TEA/toluén	$AlPO_4$	99,4	0,6	1450_d
4	(I)/TEA/toluén	$AlPO_4$	98,6	1,4	360
5	(II)/TEA/toluén	$AlPO_4$	98,2	1,8	580
6	(V)/TEA/toluén	SiO_2	89,0	11,0	80
7	(II)/TEA/toluén	Al_2O_3	55,8	44,2	50
8	(I)/TEA/toluén	SiO_2	93,3	6,7	400
9	(III)/TEA/toluén	$AlPO_4$	99,8	0,2	100
10	(V)/TEA/toluén	$AlPO_4$(0,9)	96,8	3,2	930
11	(V)/TEA/pentán	$AlPO_4$	(stopy)	(stopy)	nereaktívny
12	(V)/TEA/toluén	P/SiO_2	98,1	1,9	90
13	(II)/TEA/dietylbenzén	F/Al_2O_3	88,0	12,0	300
14	(VI)/TEA/toluén	SiO_2	94,3	5,7	40
15	(V)/DME	$AlPO_4$	98,0	2,0	550

T a b u ľ k a XVI - pokračovanie

pokus[a]	katalyzátor	nosič[b]	produkt		aktivita[c]
			podiel kvapalného produktu (%)	podiel pevného podielu (%)	
16	(V)/TEA/benzén	$AlPO_4$	99,1	0,9	500
17	(I)/TEA	bez nosiča	98,3	1,7	340
18	(VI)/TEA	bez nosiča	99,4	0,6	180
19	(VI)/TEA	bez nosiča	98,1	1,9	230
20	(V)/TEA	$AlPO_4$	99,5	0,5	2760

Poznámky:

[a] Všetky pokusy boli vykonávané pri 90°C, v izobutáne, ako rozpúšťadle a celkového tlaku 3,78 MPa.

[b] Molárny pomer P/Al bol vždy 0,4 s výnimkou pokusu 10 v ktorom bol pomer 0,9.

[c] g produktu/g chrómu/hodina, vztiahnuté na trvanie pokusu 10 minút.

[d] Predpokladá sa, že namerená hodnota je v dôsledku experimentálnej chyby nižšia ako hodnota skutočná. Skutočná hodnota je pravdepodobne asi 2000.

Tabuľka XVII

pokus č.	C_4	1-hexén	C6	C8	C10	C12	C14	C16-C28
1	0,05	81,92	7,76	0,49	9,12	0,09	0,52	0,05
2	0,10	78,80	7,49	0,58	11,36	0,10	1,01	0,56
3	0,06	82,19	7,68	0,45	8,85	0,08	0,58	0,11
5	0,10	83,40	7,08	0,62	8,08	0,05	0,42	0,25
6	0,55	78,70	5,52	1,84	11,24	0,42	1,26	0,47
16	0,06	72,85	13,61	0,31	12,06	0,09	0,93	0,09
19	6,03	71,66	6,09	3,61	9,42	1,17	1,41	0,61

Príklad 9

Röntgenovou analýzou monokryštálu sa zistí štruktúra $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na$ (pozri obr. 7 a 8) a štruktúra $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)$ (pozri obr. 9). Kryštály sa získajú spôsobom opísaným v príklade III. Kvalitné kryštály pre röntgenovú analýzu sa však získajú tak, že sa tmavozelený prefiltrovaný roztok udržiava pri teplote okolia a za atmosferického tlaku počas asi 2 dní pod inertnou dusíkovou atmosférou.

Analýza pre $C_{24}H_{42}N_3O_6CrNaCl$:

vyrátané: C 49,78, H 7,31, N 7,62 % hmot.
nájdené: C 49,80, H 7,39, N 7,18 % hmot.

Opis mokryštálovej vzorky a spôsob jej upevnenia pri meraní sú uvedené ďalej:

farba: zelenočerná
tvar: pravouhlý rovnobežnosten
rozmery: 0,44 x 0,62 x 0,62 mm

upevnenie kryštálu: kryštál bol vlepený do tenkostennej sklenej kapiláry a kapilára bola zatavená pod dusíkovou atmosférou.

orientácia kryštálu: kryštál bol orientovaný svojou najdlhšou hranou takmer rovnobežne s osou fí difraktometru

šírka v polovine výšky na základe rastru : 0,38°.

Údaje vzťahujúce sa k priestorovej skupine a elementárnej cele

kryštálová skupina: jednoklonná
priestorová skupina a číslo: $^{2}P2_1/c$ - C_{2h} (č. 14)

počet počítačovo centrovaných reflexií použitých pri spresnení rozmerov elementárnej cely metódou najmenších štvorcov:

15 20>25° °C = 20 ± 1°

konštanty mriežky s odhadnutou smerodajnou odchýlkou:

a = 8,135(2)Å	α = 90,00°	V = 3027(1)Å^3
b = 22,337(2)Å	β = 91,67(1)°	Z = 4
c = 16,667(4)Å	τ = 90,00°	λ = 0,71073Å

molekulová hmotnosť: 579,05 amu
vypočítaná hustota: 1,271 g.cm^{-3}
lineárny absorpčný koeficient: ^{3a} 0,51 mm^{-1}

V tabuľkách XVIII až XXII sú súhrnne uvedené výsledné parametre pre návrh molekulových štruktúr uvedených na obr. 7 a 8.

T a b u ľ k a XVIII

Atómové súradnice nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, Å x 10^c
Cr	-1030(1)	559(1)	3005(1)	30(1)
Cl	135(1)	-26(1)	1981(1)	41(1)
Na	-2167(2)	-1011(1)	1832(1)	46(1)
N_1	-3062(4)	65(2)	2907(2)	35(1)
C_{11}	-4107(5)	63(2)	2251(3)	40(1)
C_{12}	-5189(5)	-409(2)	2291(3)	51(1)
C_{13}	-4810(5)	-713(2)	2998(3)	51(1)
C_{14}	-3512(5)	-414(2)	3361(3)	46(1)
N_2	-1817(4)	1027(2)	3950(2)	37(1)
C_{21}	-1188(6)	1558(2)	4234(3)	47(1)
C_{22}	-2205(7)	1790(2)	4799(3)	60(2)
C_{23}	-3499(7)	1398(2)	4874(3)	60(2)
C_{24}	-3248(5)	934(2)	4349(2)	43(1)
N_3	-1892(4)	1185(2)	2260(2)	35(1)
C_{31}	-3100(5)	1588(2)	2434(3)	41(1)
C_{32}	-3573(6)	1901(2)	1757(3)	53(1)
C_{33}	-2631(6)	1686(2)	1130(3)	51(1)
C_{34}	-1620(6)	1249(2)	1453(3)	46(1)
O_{1a}	1317(3)	971(1)	3154(2)	40(1)

T a b u ľ k a XVIII - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentný izotropický tepelný parameter B, Å x 10^c
O_{2a}	153(3)	-12(1)	3878(2)	40(1)
C_{1a}	2459(5)	631(2)	3651(3)	53(1)
C_{2a}	1443(6)	329(2)	4268(3)	53(1)
C_{3a}	2156(6)	1247(2)	2495(3)	58(2)
C_{4a}	653(6)	-625(2)	3733(3)	49(1)
O_{1b}	-2558(4)	-783(2)	398(2)	62(1)
O_{2b}	-3877(5)	-1772(2)	1111(2)	76(1)
C_{1b}	-3618(9)	-1166(3)	-25(4)	89(2)
C_{2b}	-3627(9)	-1765(3)	302(4)	83(2)
C_{3b}	-2410(8)	-207(3)	61(4)	79(2)
C_{4b}	-4149(9)	-2328(3)	1440(5)	106(3)
O_{1c}	-1334(4)	-1823(2)	2911(2)	65(1)
O_{2c}	235(5)	-1589(2)	1529(3)	87(2)
C_{1c}	71(7)	-2144(3)	2724(4)	83(2)
C_{2c}	951(8)	-1913(4)	2067(4)	107(3)
C_{3c}	-2090(8)	-2017(3)	3614(4)	83(2)
C_{4c}	1224(8)	-1393(3)	900(4)	88(2)

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

[c] Ide o jednu tretinu stopy ortogonalizovaného tenzoru Bij.

T a b u ľ k a XIX

Anizotropickétepelné parametre nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]^{a,b}$

typ atómu[c]	Anizotropický tepelný parameter ($Å^2$x10)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr	28(1)	31(1)	30(1)	2(1)	-0(1)	-2(1)
Cl	39(1)	43(1)	41(1)	2(1)	5 (1)	-9(1)
Na	47(1)	48(1)	44(1)	0(1)	3(1)	-4(1)
N_1	31(1)	39(2)	35(2)	0(1)	2(1)	-3(1)
C_{11}	31(2)	47(2)	41(2)	0(2)	-1(2)	-7(2)
C_{12}	33(2)	59(3)	61(3)	-3(2)	-4(2)	-16(2)
C_{13}	35(2)	39(2)	79(3)	-6(2)	8(2)	3(2)
C_{14}	39(2)	45(2)	54(2)	1(2)	2(2)	10(2)
N_2	36(2)	38(2)	36(2)	7(1)	-3(1)	-8(1)
C_{21}	55(2)	38(2)	47(2)	9(2)	-6(2)	-5(2)
C_{22}	88(3)	46(3)	44(2)	32(2)	-9(2)	-12(2)
C_{23}	65(3)	74(3)	42(2)	32(2)	7(2)	0(2)
C_{24}	37(2)	55(2)	37(2)	14(2)	-0(2)	1(2)
N_3	38(2)	35(2)	32(2)	3(1)	0(1)	-0(1)
C_{31}	35(2)	43(2)	43(2)	6(2)	-3(2)	1(2)
C_{32}	52(2)	47(2)	58(3)	8(2)	-11(2)	6(2)
C_{33}	62(3)	51(3)	39(2)	-2(2)	-8(2)	12(2)
C_{34}	52(2)	45(2)	40(2)	-1(2)	2(2)	2(2)
O_{1a}	32(1)	40(1)	50(2)	-1(1)	-3(1)	-5(1)

T a b u ľ k a XIX - pokračovanie

typ atómu[c]	Anizotropický tepelný parameter ($Å^2$x10) B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
O_{2a}	40(1)	38(1)	41(1)	6(1)	-7(1)	-1(1)
C_{1a}	33(2)	50(3)	73(3)	4(2)	-13(2)	-10(2)
C_{2a}	53(2)	55(3)	51(2)	10(2)	-24(2)	-10(2)
C_{3a}	45(2)	53(3)	76(3)	-15(2)	8(2)	-5(3)
C_{4a}	50(2)	40(2(	58(3)	12(2)	-8(2)	-1(2)
O_{1b}	76(2)	63(2)	47(2)	-14(2)	-5(2)	1(2)
O_{2b}	101(3)	62(2)	63(2)	-28(2)	-5(2)	2(2)
C_{1b}	120(5)	91(4)	56(3)	-29(4)	-25(3)	-3(3)
C_{2b}	115(5)	64(3)	68(4)	-18(3)	-24(3)	-12(3)
C_{3b}	81(4)	84(4)	72(4)	-9(3)	-1(3)	19(3)
C_{4b}	118(5)	84(4)	113(5)	-51(4)	-38(4)	29(4)
O_{1c}	61(2)	64(2)	70(2)	8(2)	0(2)	4(2)
O_{2c}	74(2)	76(3)	112(3)	29(2)	31(2)	30(2)
C_{1c}	73(3)	65(3)	113(5)	23(3)	9(3)	25(3)
C_{2c}	83(4)	143(6)	96(5)	61(4)	24(4)	14(5)
C_{3c}	84(4)	64(3)	101(5)	-8(3)	3(4)	16(3)
C_{4c}	77(4)	98(5)	90(5)	13(3)	29(3)	-5(4)

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Podoba anizotropického tepelného parametru je udaná v odkazu 8 na str. 6 štruktúrnej správy.

[c] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

T a b u ľ k a XX

Atómové súradnice vodíkových atómov v kryštalickom $[Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

typ atómu[b]	frakčné súradnice		
	10^4x	10^4y	10^4z
H_{11}	-4089	350	1823
H_{12}	-643	-509	1905
H_{13}	-5349	-1064	3195
H_{14}	-2993	-526	3863
H_{21}	-188	1740	4063
H_{22}	-2044	2158	5089
H_{23}	-4404	1441	5226
H_{24}	-3967	597	4273
H_{31}	-3554	1644	2954
H_{32}	-4392	2210	1720
H_{33}	-2680	1817	581
H_{34}	-840	1021	1159
H_{1aa}	3014	339	3336
H_{1ab}	3254	892	3906
H_{2aa}	967	626	4606
H_{2ab}	2127	67	4588
H_{3aa}	1391	1487	2185
H_{3ab}	2589	938	2162
H_{3ac}	3040	1495	2696

T a b u ľ k a XX - pokračovanie

typ atómu[b]	frakčné súradnice		
	10^4x	10^4y	10^4z
H_{4aa}	-256	-834	3484
H_{4ab}	926	-806	4242
H_{4ac}	1586	-646	3395
$H_{1bá}$	-4712	-1006	-11
H_{1bb}	-3277	-1186	-570
H_{2ba}	-2588	-1951	204
H_{2bb}	-4492	-1988	37
H_{3ba}	-1696	26	407
H_{3bb}	-3461	-14	7
H_{3bc}	-1935	-243	-458
H_{4ba}	-4380	-2289	2000
H_{4bb}	3108	-2524	1385
H_{4bc}	-4998	-2561	1178
H_{1ca}	795	-2146	3189
H_{1cb}	-255	-2547	2596
H_{2ca}	1398	-2252	1795
H_{2cb}	1831	-1676	2294
H_{3ea}	-3168	-1848	3661
$H_{3}cb$	-1397	-1884	4055
H_{3cc}	-2164	-2446	3624
H_{4ca}	456	-1357	454
H_{4cb}	2033	-1690	780
H_{4cc}	1756	-1015	996

Poznámky

[a] 6-metylskupiny sú považované za tuhé rotory s sp^3-hybridizovanou geometriou a dĺžkou CH väzieb 0,96Å (0,096 nm). Počiatočné koncentrácie každej metylovej skupiny sa určí z rozdielu vo Fourierových polohách atómov vodíka. Konečná orientácia každej metylskupiny sa určí z troch rotačných parametrov. Z exaktných polôh metylových tuhých rotorov vyplývajú uhly O-C-H v rozmedzí od 103 do 115°. Zvyšné vodíkové atómy sú zahrnuté do výpočtu štruktúrneho faktoru ako idealizované atómy (za predpokladu sp^2 alebo sp^3 hybridizácie atómov uhlíka a dĺžky CH väzieb 0,96 Å) "jazdiacej" na zodpovedajúcich atómoch uhlíka. Izotropický tepelný parameter každého atómu vodíka bol určený ako 1,2 násobok ekvivalentného izotropického tepelného parametru atómu uhlíka, ku ktorému je atóm vodíka kovalentne viazaný.

[b] Atómy vodíka sú označené rovnakými číselnými a písmenovými dolnými indexmi ako atómy uhlíka, ku ktorým sú viazané. Pokiaľ je to potrebné, je na rozlíšenie medzi atómami vodíka viazanými k rovnakému uhlíkovému atómu použitý prídavný dolný index a, b alebo c.

T a b u ľ k a XXI

Väzbové vzdialenosti nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

typ[b]	dĺžka väzby, Å	typ[b]	dĺžka väzby, Å
Cr-Cl	2,396(1)	$Cr-N_1$	1,990(3)
		$Cr-N_2$	2,010(3)
$Cr-O_{1a}$	2,128(3)	$Cr-N_3$	1,986(3)
$Cr-O_{2a}$	2,142(3)		
N_1-C_{11}	1,365(5)	$C_{11}-C_{12}$	1,376(6)
N_1-C_{14}	1,366(6)	$C_{12}-C_{13}$	1,386(7)
N_2-C_{21}	1,370(6)	$C_{13}-C_{14}$	1,376(6)
N_2-C_{24}	1,374/5)	$C_{21}-C_{22}$	1,373(7)
N_3-C_{31}	1,370(5)	$C_{22}-C_{23}$	1,377(8)
N_3-C_{34}	1,376(6)	$C_{23}-C_{24}$	1,375(7)
		$C_{31}-C_{32}$	1,373(7)
$O_{1a}-C_{1a}$	1,443(5)	$C_{32}-C_{33}$	1,399(7)
$O_{1a}-C_{3a}$	1,488(6)	$C_{33}-C_{34}$	1,375(7)
$O_{2a}-C_{2a}$	1,437(5)		
$O_{2a}-C_{4a}$	1,450(5)	$C_{1a}-C_{2a}$	1,498(7)
$O_{1b}-C_{1b}$	1,391(8)	$C_{1b}-C_{2b}$	1,445(9)
$O_{1b}-C_{3b}$	1,410(7)	$C_{1c}-C_{2c}$	1,422(10)
$O_{2b}-C_{2b}$	1,370(7)		
$O_{2b}-C_{4b}$	1,379(8)	Na...Cr	4,108(2)
$O_{1c}-C_{1c}$	1,392(7)		
$O_{1c}-C_{3c}$	1,408(8)	Na-Cl	2,896(2)
$O_{2c}-C_{2c}$	1,278(9)		

T a b u ľ k a XXI - pokračovanie

typ[b]	dĺžka väzby, Å	typ[b]	dĺžka väzby, Å
O_{2c}-C_{4c}	1,409(8)	Na-N_1	3,098(4)
Na-C_{11}	2,967(5)	Na-O_{1b}	2,454(4)
Na-C_{12}	2,924(5)	Na-O_{2b}	2,483(4)
Na-C_{13}	3,015(5)	Na-O_{1c}	2,629(5)
Na-C_{14}	3,104(5)	Na-O_{2c}	2,408(5)
Na-C_{g1}[c]	2,788(-)		

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1

[c] Symbol C_{g1} sa používa na označenie ťažiska päťčlenného kruhu obsahujúceho N_1, C_{11}, C_{12}, C_{13} a C_{14}; táto hodnota je teda uvedená bez odhadnutej smerodajnej odchýlky.

T a b u ľ k a XXII

Väzbové uhly nevodíkových atómov v kryštalickom $[Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$ClCr_1N_1$	89,1(1)	$ClCrN_2$	173,9(1)
N_1CRN_2	94.0(1)	$ClCrN_3$	94,5(1)
N_1GrN_3	93,5(1)	N_2CrN_3	90,5(1)
$ClCrO_{1a}$	86,9(1)	N_1CrO_{1a}	171,9(1)
N_2CrO_{1a}	89,4(1)	N_3CrO_{1a}	93,8(1)
$ClCrO_{2a}$	88,9(1)	N_1CrO_{2a}	94,7(1)
N_2CrO_{2a}	85,7(1)	N_3CrO_{2a}	171,2(1)
$O_{1a}CrO_{2a}$	78,2(1)		
CrN_1C_{11}	124,4(3)	$C_{11}N_1C_4$	105,7(3)
CrN_1C_{14}	128,6(3)	$C_{21}N_2C_{24}$	106,1(4)
CrN_2C_{21}	126,6(3)	$C_{31}N_3C_{34}$	106,9(3)
CrN_2C_{24}	126,5(3)		
CrN_3C_{31}	125,0(3)	$CrO_{1a}C_{1a}$	113,5(2)
CrN_3C_{34}	128,3(3)	$CrO_{1a}C_{3a}$	122,5(3)
		$C_{1a}O_{1a}C_{3a}$	110,5(3)
$N_1C_{11}C_{12}$	110,3(4)	$CrO_{2a}C_{2a}$	107,4(2)

Tabuľka XXII - pokračovanie

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$C_{11}C_{12}C_{13}$	106,9(4)	$CrO_{2a}C_{4a}$	124,9(3)
$C_{12}C_{13}C_{14}$	106,5(4)	$C_{2a}O_{2a}C_{4a}$	111,8(3)
$N_1C_{14}C_{13}$	110,6(4)	$C_{1b}O_{1b}C_{3b}$	114,7(4)
$N_2C_{21}C_{22}$	109,7(4)	$C_{2b}O_{2b}C_{4b}$	115,6(5)
$C_{21}C_{22}C_{23}$	107,4(4)	$C_{1c}O_{1c}C_{3c}$	114,2 (5)
$C_{22}C_{23}C_{24}$	107,1(4)	$C_{2c}O_{2c}C_{4c}$	116,0(5)
$N_2C_{24}C_{23}$	109,7(4)		
$N_3C_{31}C_{32}$	110,3(4)	$O_{1a}C_{1a}C_{2a}$	105,8(3)
$C_{31}C_{32}C_{33}$	107,0(4)	$O_{2a}C_{2a}C_{1a}$	109,8(4)
$C_{32}C_{33}C_{34}$	106,6(4)	$O_{1b}C_{1b}C_{2b}$	112,8(5)
$N_3C_{34}C_{33}$	110,2(4)	$O_{2b}C_{2b}C_{1b}$	112,6(5)
		$O_{1c}C_{1c}C_{2c}$	114,9(6)
$ClNaC_{g1}$[c]	83,6(-)	$O_{2c}C_{2c}C_{1c}$	121,1(6)
$ClNaO_{1b}$	89,5(1)	$C_{g1}NaO_{1b}$[c]	111,1(-)
$ClNaO_{2b}$	156,0(1)	$C_{g1}NaO_{2b}$[c]	110,2(-)
$ClNaO_{1c}$	108,2(1)	$C_{g1}NaO_{1c}$[c]	99,4(-)
$ClNaO_{2c}$	84,2(1)	$C_{g1}NaO_{2c}$[c]	155,9(-)
$ClNaN_1$	61,5(1)	$P_{1b}NaO_{2b}$	67,4(2)

T a b u ľ k a XXII - pokračovanie

typ[b]	uhol, deg	typ[b]	uhol, deg
$ClNaC_{11}$	73,3(2)	$O_{1b}NaO_{1c}$	146,4(2)
$ClNaC_{12}$	100,0(2)	$O_{1b}NaO_{2c}$	89,4(2)
$ClNaC_{13}$	104,4(2)	$O_{2b}NaO_{1c}$	89,3(2)
$ClNaC_{14}$	81,1(2)	$O_{2b}NaO_{2c}$	88,8(2)
		$O_{1c}NaO_{2c}$	65,1(2)
N_1NaC_{11}	25,9(2)		
N_1NaC_{14}	25,5(2)	N_1NaC_{12}	43,8(2)
$C_{11}NaC_{12}$	27,0(2)	N_1NaC_{13}	43,2(2)
$C_{12}NaC_{13}$	26,9(2)	$C_{11}NaC_{13}$	43,5(2)
$C_{13}NaC_{14}$	25,9(2)	$C_{12}NaC_{14}$	42,9(2)
		$C_{11}NaC_{14}$	41,9(2)

Poznámky:

[a] Číslo v zátvorkách predstavuje odhadnutú smerodajnú odchýlku číslovky na poslednom platnom mieste.

[b] Atómy sú označené v súlade s obr. 1.

[c] Symbol C_{g1} sa používa na označenie ťažiska päťčlenného kruhu obsahujúceho N_1, C_{11}, C_{12}, C_{13} a C_{14}; táto hodnota je teda uvedená bez odhadnutej smerodajnej odchýlky.

V predchádzajúcich príkladoch rozpracovania bol vynález podrobne opísaný na svojich konkrétnych aspektoch. Na tieto aspekty sa však vynález neobmedzuje a pre jeho rozsah sú rozhodujúce len definície patentových nárokov.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Zlúčeniny chrómu všeobecného vzorca I

$$\{[Cr_m(C_4H_4N)_n](OC_4H_8)_p[Na]_q\} \qquad (I)$$

kde m, n, p a q majú nasledujúci význam:

m	n	p	q
5	10	4	0
1	4	0	0
1	4	2	2
1	5	1	0
1	5	5	2.

2. Zlúčenina podľa nároku 1, vzorca $Cr_5(C_4H_4N)_{10}(OC_4H_8)_4$.

3. Zlúčenina podľa nároku 1, vzorca $[Cr(C_4H_4N)_4]$.

4. Zlúčenina podľa nároku 1, vzorca $[Cr(C_4H_4N)_4][Na]_2x2(OC_4H_8)$.

5. Zlúčenina podľa nároku 1, vzorca $[Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)]$.

6. Zlúčenina podľa nároku 1, vzorca $[Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)][Na]_2x4(OC_4H_8)$.

7. Látka v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že obsahuje aspoň jednu zlúčeninu chrómu všeobecného vzorca I podľa nároku 1.

8. Látka podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že zlúčenina chrómu je nanesená na anorganickom oxide, ako nosiči.

9. Látka podľa nároku 7 alebo 8, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že ďalej obsahuje aktivačnú zlúčeninu zvolenú zo súboru zahŕňajúceho alkylkovy a Lewisove kyseliny.

10. Látka podľa nároku 9, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že ako alkylkov obsahuje trialkylalumínium, prednostne trietylalumínium.

11. Spôsob prípravy zlúčenín chrómu podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa nechá reagovať zmes obsahujúca soľ chrómu, amid kovu a rozpúšťadlo, ktoré je donorom elektrónového páru.

12. Spôsob podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že soľ chrómu je zvolená zo súboru zahŕňajúceho kyseliny chrómu, halogenidy chrómu a ich zmesi.

13. Spôsob podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že halogenid chrómu je zvolený zo súboru zahŕňajúceho chlorid chrómnatý, chlorid chromitý a ich zmesi.

14. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 13, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že amid kovu je zvolený zo súboru zahŕňajúceho amidy alkalických kovov, amidy kovov alkalických zemín, sylilamidy a ich zmesi.

15. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 14, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že amid kovu obsahuje 1 až 20 atómov uhlíka.

16. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že amid kovu je nenasýtenou kyselinou.

17. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 16, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že amid kovu je aromatickou zlúčeninou.

18. Spôsob podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že amid kovu obsahuje aspoň jeden amínový ligand zvolený zo súboru zahŕňajúceho ligandy pyrolu, ligandy derivátov pyrolu a ich zmesi.

19. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 18, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že amid kovu je rozpustný v rozpúšťadle, ktoré je donorom elektrónového páru.

20. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 19, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že rozpúšťadlo, ktoré je donorom elektrónového páru, obsahuje 2 až 20 atómov uhlíka.

21. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 20, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že rozpúšťadlo, ktoré je donorom elektrónového páru, je alifatickou zlúčeninou.

22. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 21, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že rozpúšťadlom, ktoré je donorom elektrónového páru, je éter zvolený zo súboru zahŕňajúceho tetrahydrofurán, deriváty tetrahydrofuránu, dimetoxyetán, deriváty dimetoxyetánu a ich zmesi.

23. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 22, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa zmes udržiava v kvapalnom stave.

24. Spôsob podľa nároku 22, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa zmes udržiava v kvapalnom stave v čase od 1 minúty do 1 týždňa.

25. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 24, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa zmes varí pod spätným chladičom.

26. Spôsob podľa nároku 25, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa kvapalina prefiltruje, aby sa odstránili vedľajšie reakčné produkty.

27. Spôsob podľa nároku 26, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa prefiltrovaná kvapalina spracuje na pevnú látku.

28. Spôsob podľa nároku 27, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa prefiltrovaná kvapalina pomaly odparí.

29. Spôsob podľa nároku 27, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa na prefiltrovanú kvapalinu pôsobí nepolárnym rozpúšťadlom.

30. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 a 23 až 29, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že reakčná zmes obsahuje asi 1 mól chloridu chrómnatého, asi 2 móly pyrolidu sodného a tetrahydrofurán.

31. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 a 23 až 29, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že reakčná zmes obsahuje asi 1 mol chloridu chrómnatého, prebytok pyrolidu sodného a tetrahydrofurán.

32. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 a 23 až 29, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že reakčná zmes obsahuje asi 1 mol chloridu chromitého, asi 3 moly pyrolidu sodného a dimetoxyetán.

33. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 a 23 až 29, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že reakčná zmes obsahuje asi 1 mol chloridu chrómnatého, prebytok dimetylpyrolidu a prebytok tetrahydrofuránu.

34. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 33, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa získaná zlúčenina chrómu nechá ďalej reagovať s aspoň jednou aktivačnou zlúčeninou zvolenou zo súboru zahŕňajúceho alkylkovy a Lewisove kyseliny, za účelom získania katalyzátoru.

35. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 33, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa získaná zlúčenina chrómu nechá reagovať s aspoň jednou aktivačnou zlúčeninou zvolenou zo súboru zahŕňajúceho alkylkovy a Lewisove kyseliny, potom sa pridá anorganický oxid, ako nosič, a izoluje sa pevný katalyzátor, ako produkt.

36. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 33, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa reakčná zmes obsahujúca zlúčeninu chrómu zmieša s anorganickým oxidom za vzniku suspenzie, ku ktorej sa potom pridá aspoň jedna aktivačná zlúčenina zvolená zo súboru zahŕňajúceho alkylkovy a Lewisove kyseliny a izoluje sa pevný katalyzátor, ako produkt.

37. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 35 alebo 36, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že aktivačná zlúčenina je rozpustená v aromatickej zlúčenine, prednostne toluénu.

38. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 34 až 37, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že aktivačná zlúčenina je trietylalumíniová zlúčenina, prednostne etylalumínium.

39. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 34 až 38, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že že zlúčenina chrómu je pyrolid chrómu.

40. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 35 až 39, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že anorganickým oxidom je fosforečnan hlinitý.

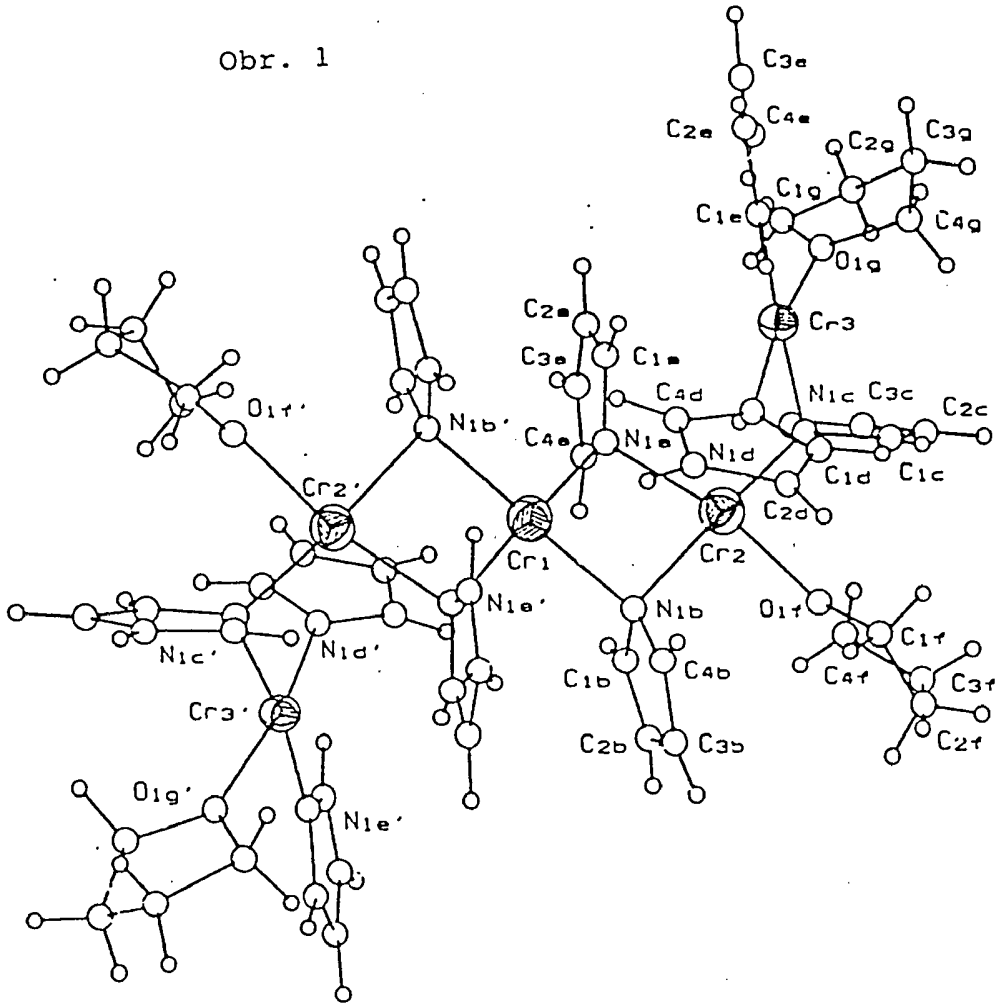
41. Použitie zlúčenín chrómu alebo látok obsahujúcich zlúčeniny chrómu podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 40 na polymeráciu a/alebo trimerizáciu olefínov.

42. Použitie podľa nároku 41, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že olefín obsahuje 2 až 30 atómov uhlíka.

43. Použitie podľa nároku 42, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že olefínom je etylén.

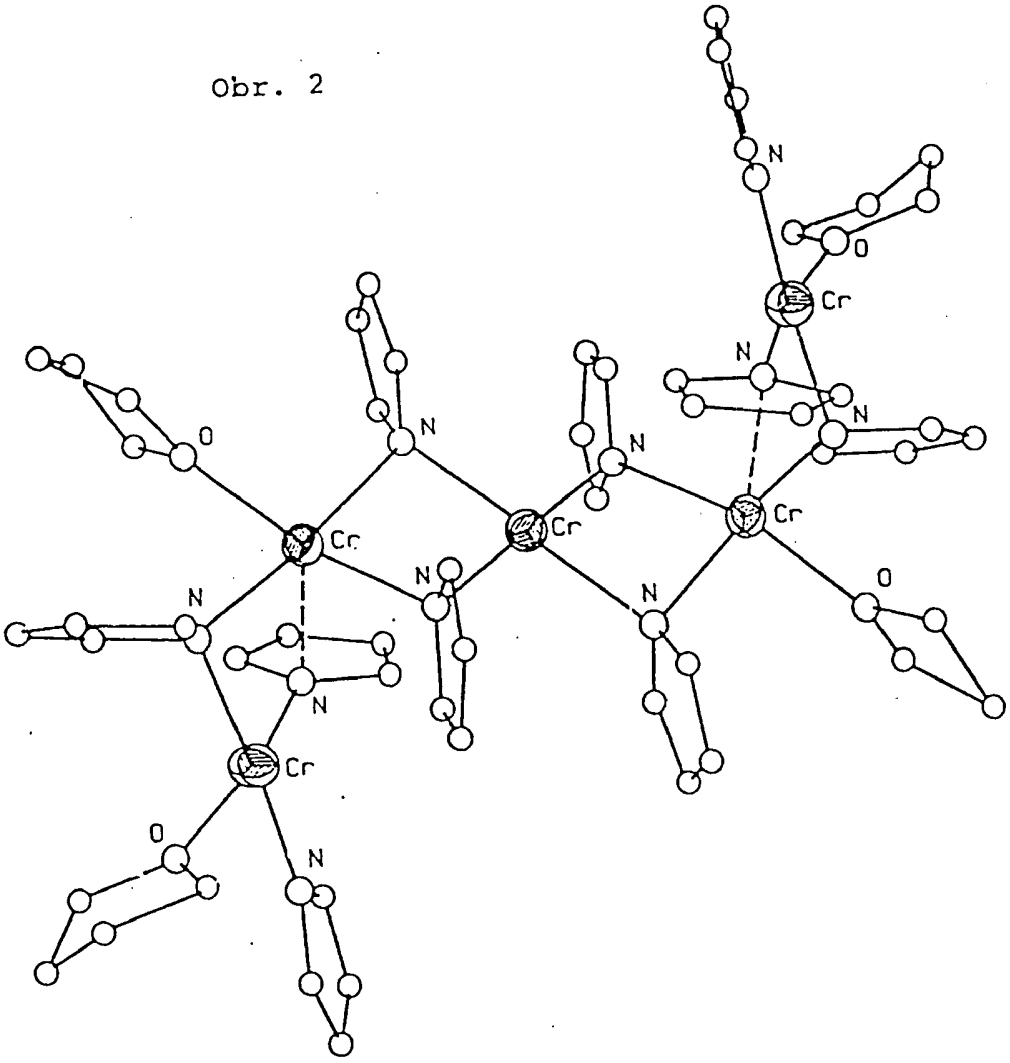
44. Použitie podľa ktoréhokoľvek z nárokov 41 až 43, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že sa polymerácia a/alebo trimerizácia vykonáva v prítomnosti aktivačnej zlúčeniny, zvolenej zo súboru zahŕňajúceho alkylkovy a Lewisove kyseliny.

Obr. 1

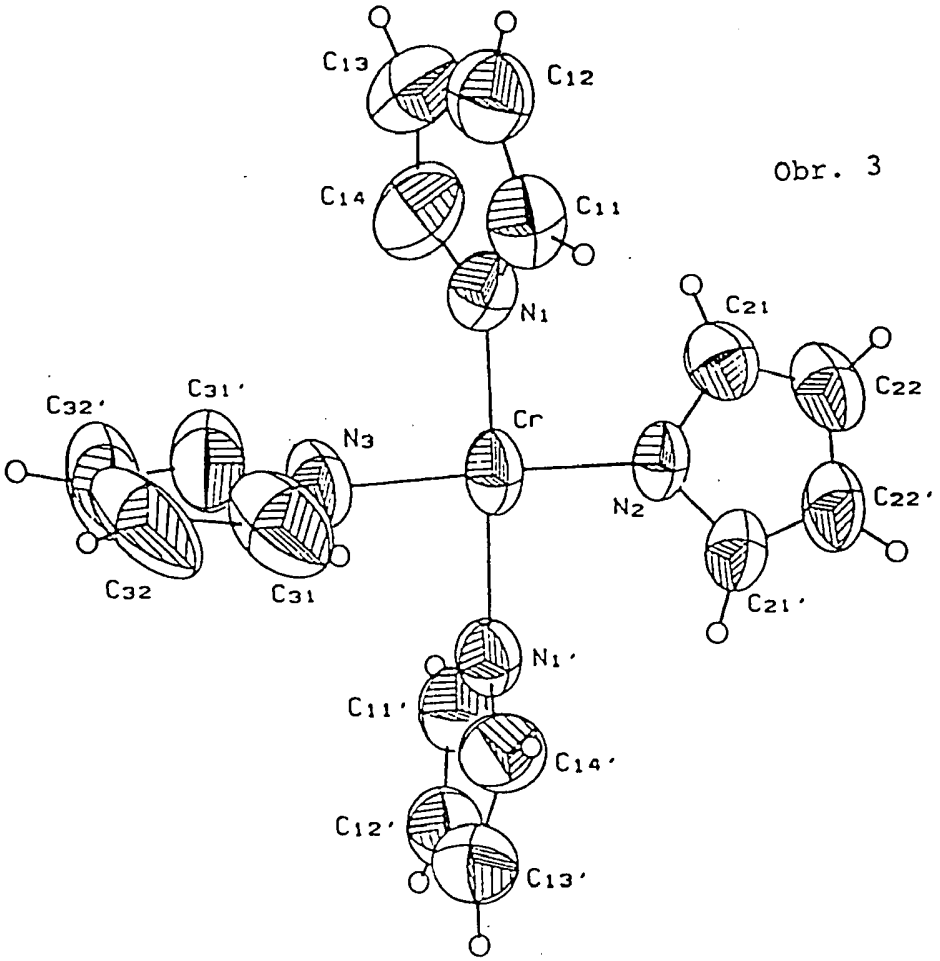

C3a
C4a
C2a
C2g
C3g
C1g
C1e
C4g
O1g
Cr3
C2e
C3e
C1e
C4d
N1c
C3c
C2c
O1f'
N1b'
C4e
N1e
N1d
C1d
C1c
Cr2'
C2d
Cr1
Cr2
N1e'
N1b
O1f
C1f
N1c'
N1d'
C1b
C4b
C4f
C3f
Cr3'
C2b
C3b
C2f
O1g'
N1e'

PV 3929-90

Obr. 2

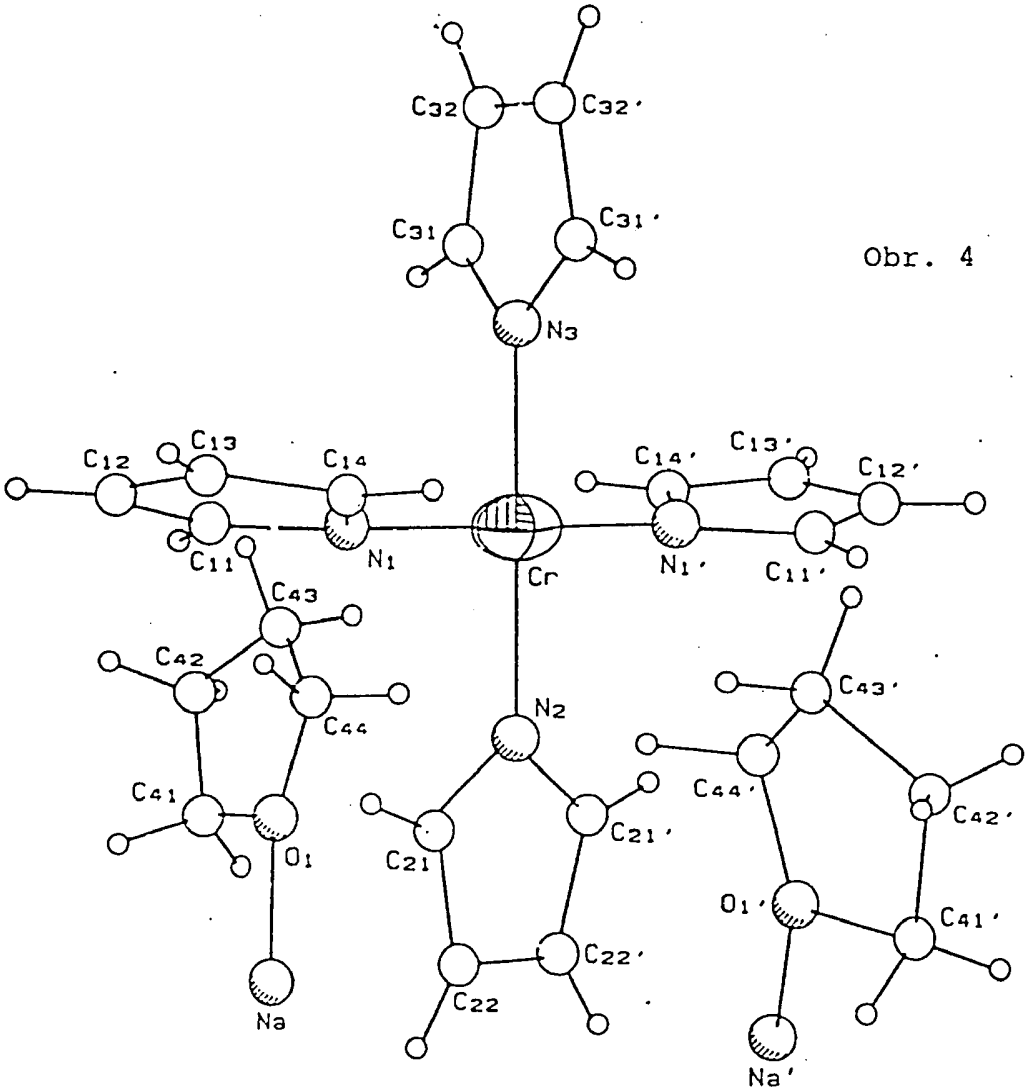


PV 3929-90



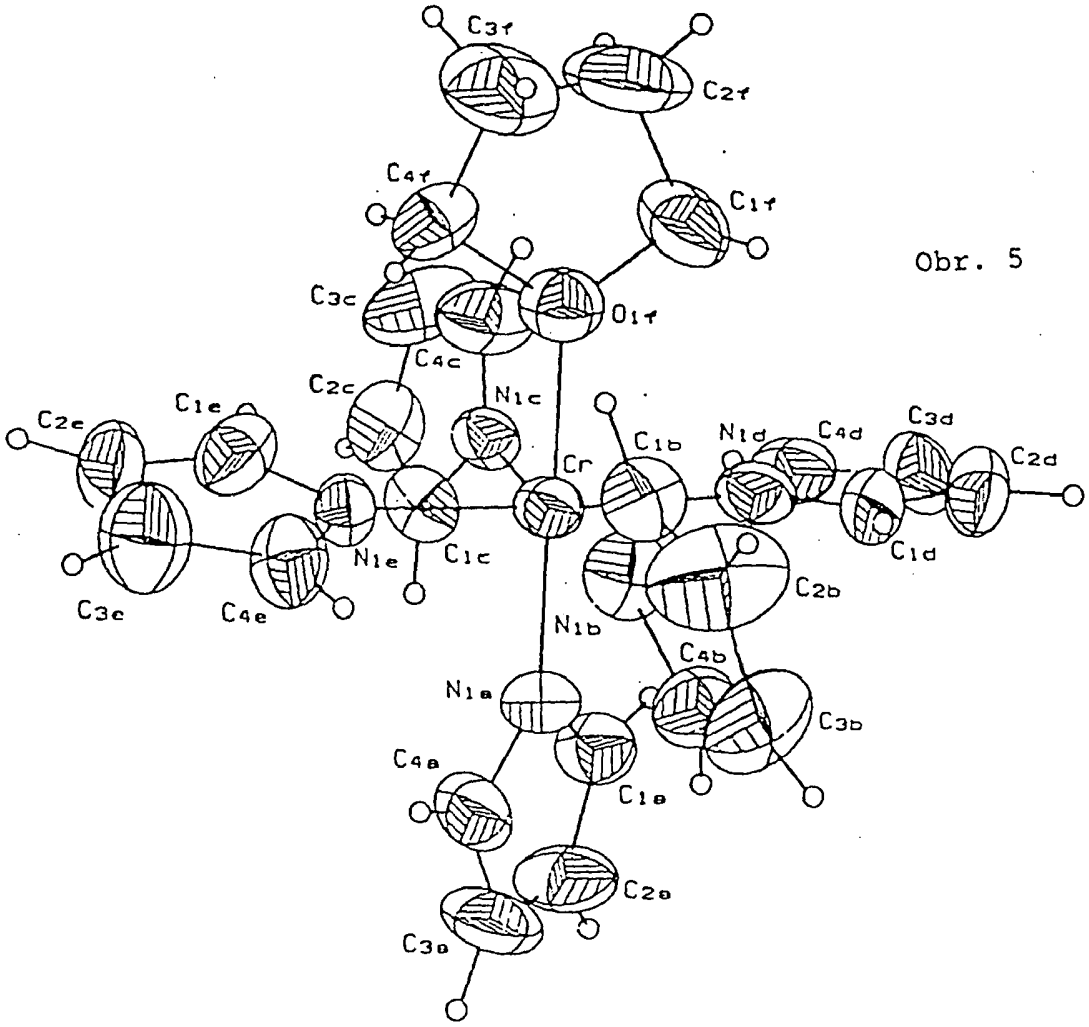
Obr. 3

PV 3929-90



Obr. 4

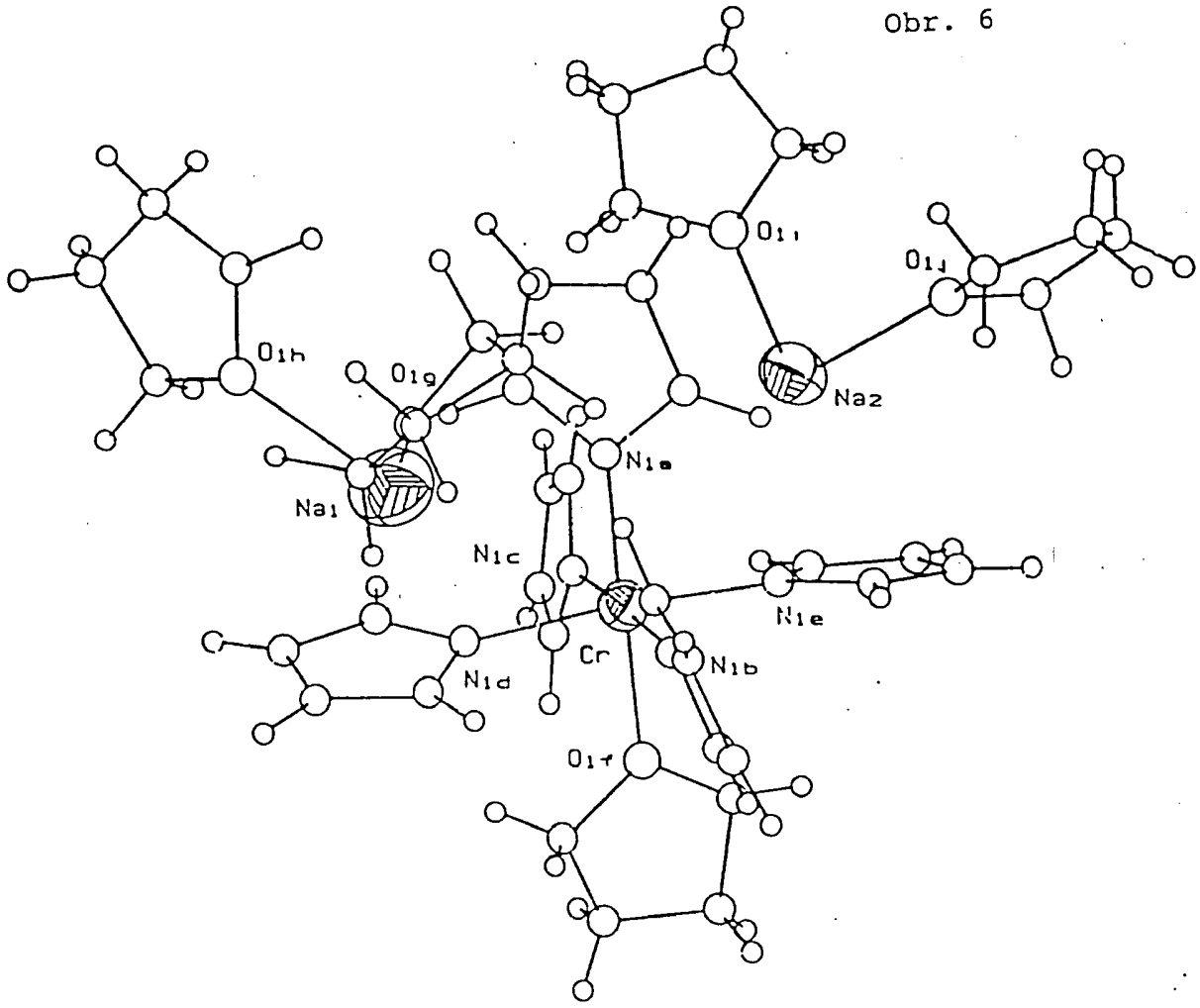
PV 3929-90



Obr. 5

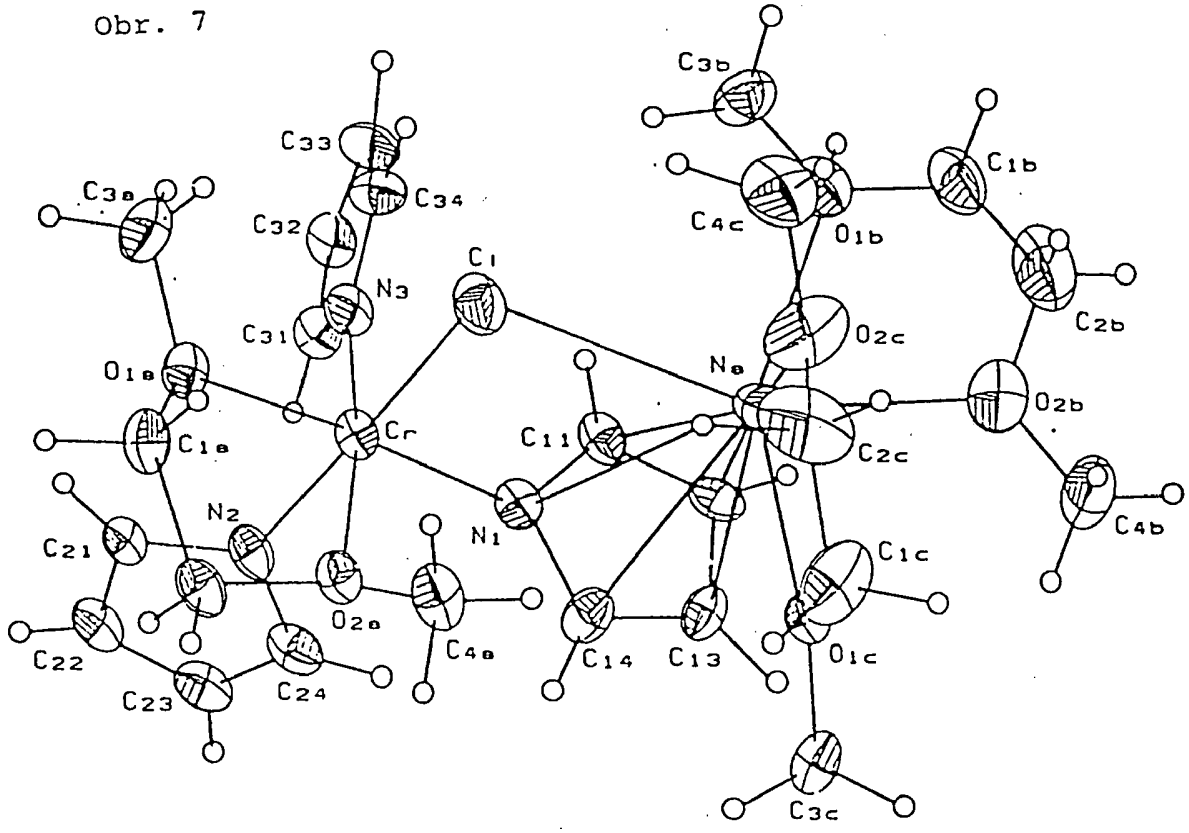
PV 3929-90

Obr. 6



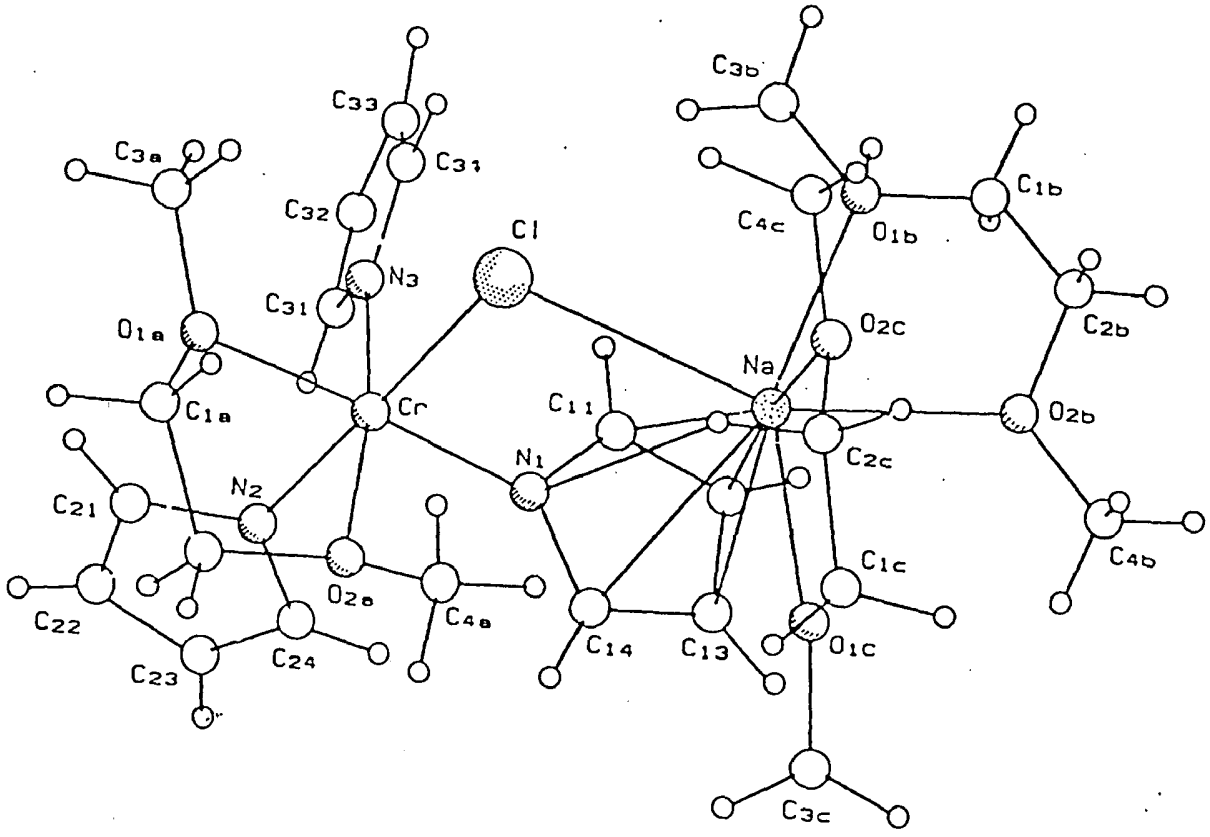
PV 3929-90

Obr. 7

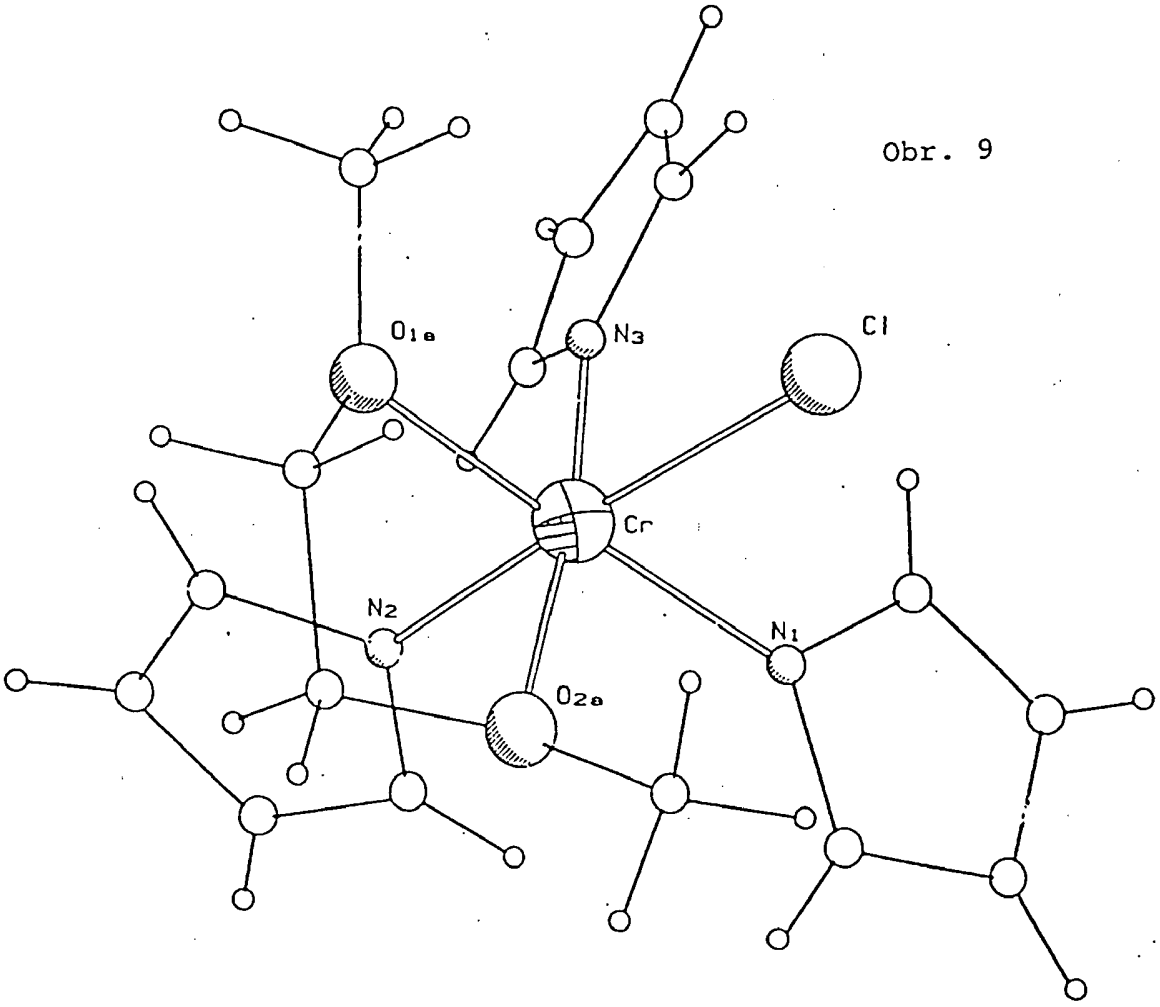


PV 3929-90

Obr. 8



PV 3929-90



Obr. 9