



H U 0 0 0 2 1 9 6 0 4 B

(19) Országkód

HU

MAGYAR
KÖZTÁRSASÁGMAGYAR
SZABADALMI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

219 604 B

(21) A bejelentés ügyszám: 4947/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 08. 09.
(23) Módosítási elsőbbség: 1994. 07. 01.
(30) Elsőbbségi adatok:
07/392,688 1989. 08. 10. US
07/454,554 1989. 12. 21. US

(51) Int. Cl.⁷

C 08 F 4/69

C 07 F 11/00

(40) A közzététel napja: 1992. 05. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2001. 05. 28.

(72) Feltalálók:

Conroy, Brian Keith, Naperville, Illinois (US)
Reagen, William Kevin, Dewey, Oklahoma (US)

(73) Szabadalmas:

Phillips Petroleum Co., Bartlesville,
Oklahoma (US)

(74) Képviselő:

dr. Vitális László, DANUBIA Szabadalmi
és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54)

**Olefinek trimerizálását és/vagy polimerizálását katalizáló
krómvegyületek, ezen vegyületeket tartalmazó katalizátorok,
továbbá eljárás ezen vegyületek, valamint az azokat tartalmazó
katalizátorok előállítására**

KIVONAT

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületek,
 $\{[Cr_m(LIG^1)_r(LIG^2)_s]Me_t(LIG^2)_u\}$ (I)

képletében

LIG¹ jelentése adott esetben alkilcsoporttal helyettesí-
tett pirrol,

LIG² jelentése tetrahidrofuran és dialkoxi-alkánok kö-
zül választott oldószer,

Me jelentése alkálifématom, és

m, r, s, t és u értéke az alábbi:

m	r	s	t	u
5	10	4	0	0
1	4	0	0	0

m	r	s	t	u
1	4	0	2	2
1	5	1	0	0
1	5	1	4	4

A találmány tárgykörébe tartoznak még a fenti ve-
gyületeket tartalmazó katalizátorok, továbbá eljárás
ezen vegyületek, valamint az azokat tartalmazó katali-
zátorok előállítására.

HU 219 604 B

A találmány olefinek trimerizálását és/vagy polimerizálását katalizáló krómvegyületre, ezen vegyületeket tartalmazó katalizátorokra, továbbá ezen vegyületek, valamint az azokat tartalmazó katalizátorok előállítására vonatkozik.

Két és három vegyértékű króm halogenidjei, valamint alkálifém- és Grignard-pirrolid között dietil-éterben vagy tetrahidrofuranban lejátszódó reakciót vizsgálva a króm számos komplex vegyületét állították elő, amelyeket a krómatom és az öttagú heterociklusos gyűrű nitrogénatomja között létesült kovalens kötés jellemez [Tille, D.: Z. anorg. allg. Chem. 384, 136–146, (1971)]. A vizsgálatok középpontjában a komplex vegyületek szerkezetvizsgálata állt, az előállított vegyületek katalitikus hatását nem tanulmányozták.

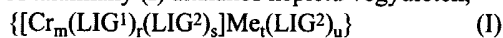
Hordozóra felvitt króm-oxid-katalizátorok jelentősége olefinpolimerek, így polietilén vagy etilén/hexén kopolimerek előállítása szempontjából jelentős. Ezek a katalizátorok számos polimerizációs folyamatban alkalmazhatók. A legtöbb ismert krómvegyületet azonban hordozóra kell felvinni ahhoz, hogy katalitikusan aktív legyen. Ezenkívül a legtöbb hordozóra felvitt krómvegyület csak olefinpolimerizációra használható. Ha olefinopolimert kívánnak előállítani, a polimerizációs eljárás összetettebbé válik, minthogy a polimerizációs reaktorba két különböző monomert kell beadagolni.

A technika állása szerint olefintrimerizációs katalizátorok is ismertek, ezek azonban egy kívánt termékre vonatkozóan nem mutatnak nagy szelektivitást, és a termék kitermelése is alacsony. Az olefintrimerizáció azonban – ha jó hatásfokkal végzik – olyan hasznos olefineket biztosító eljárás, amelyek tovább trimerizálhatók vagy adott esetben polimerizációs eljárásban alkalmazhatók.

A találmány célja ezért ilyen eljáráshoz használható új krómvegyületek, valamint azok előállítására alkalmas eljárás kidolgozása.

A találmány célja továbbá olyan eljárás kidolgozása, amellyel olefinopolimerizációs katalizátort állíthatunk elő.

A találmány (I) általános képletű vegyületek,



amely képletben

LIG¹ jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoporttal egy- vagy kétszeresen helyettesített pirrol, LIG² jelentése tetrahidrofuran és di(1–6 szénatomos)alkoxi-(1–8 szénatomos)alkánok közül választott oldószer,

Me jelentése alkálifématom, és

m, r, s, t és u értéke az alábbi:

m	r	s	t	u
5	10	4	0	0
1	4	0	0	0
1	4	0	2	2
1	5	1	0	0
1	5	1	4	4

A találmány továbbá eljárás az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületek



– amely képletben

LIG¹ jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoporttal egy- vagy kétszeresen helyettesített pirrol,

5 LIG² jelentése tetrahidrofuran és di(1–6 szénatomos)alkoxi-(1–8 szénatomos)alkánok közül választott oldószer,

Me jelentése alkálifématom, és

m, r, s, t és u értéke az alábbi:

10	m	r	s	t	u
	5	10	4	0	0
	1	4	0	0	0
15	1	4	0	2	2
	1	5	1	0	0
	1	5	1	4	4

– előállítására. Az eljárás során egy krómvegyület, adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoporttal egy- vagy kétszeresen helyettesített alkálifém-pirrolok közül választott fémamid, valamint tetrahidrofuran és di(1–6 szénatomos)alkoxi-(1–8 szénatomos)alkánok közül választott oldószer elegyét inert körülmények között az oldószer forráspontjáig terjedő hőmérsékleten reagáltatjuk, ahol a krómvegyület és a fémamid molarányát 1:0,5 és 1:10 közötti értéként választjuk meg, és adott esetben a kapott vegyületet ismert módon elválasztjuk és/vagy tisztítjuk.

30 A találmány szerinti krómtartalmú vegyület hordozóra felvitt alakban vagy hordozómentesen olefinek trimerizálására és/vagy polimerizálására alkalmazható. Ennek alapján a találmány a fentiekben kívül eljárás olefinek trimerizálására és/vagy polimerizálására katalizáló krómvegyületeket tartalmazó katalizátorok előállítására. Az eljárás során úgy járunk el, hogy

35 a) egy 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületet – amely képletben LIG¹, LIG² és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke az 1. igénypontban megadott – a periódusos rendszer III. oszlopába tartozó fém-(1–8 szénatomos)alkilek és Lewis-savak közül választott aktiválószerrel reagáltatunk, vagy

40 b) egy 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületet – amely képletben LIG¹, LIG² és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke az 1. igénypontban megadott – a periódusos rendszer III., IV. és V. oszlopába tartozó elemek – adott esetben a periódusos rendszer V. vagy VII. oszlopába tartozó elemekkel adalékolt – oxidjai vagy kettős oxidjai közül választott szervetlen katalizátorhordozóval keverünk össze, majd a kapott zagyhoz – a periódusos rendszer III. oszlopába tartozó fém-(1–8 szénatomos)alkilek és Lewis-savak közül választott – aktiválószerrel adunk, amelyet előnyösen adott esetben 1–8 szénatomos alkoxicsoporttal

55 egy- vagy többszörösen helyettesített benzol közül választott szénhidrogén oldószerben oldunk, vagy

60 c) egy 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületet – amely képletben LIG¹, LIG² és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke az 1. igénypontban megadott – a b) eljárásváltozat szerinti szénhidrogén oldó-

szerrel és aktiválószerrel elegyítünk, a kapott elegyet keverjük, majd a katalizátorhordozót hozzáadjuk, és/vagy a kapott eleggyel érintkeztetjük,

ahol 1 g krómvegyületre vonatkoztatva legfeljebb 200 g aktiválószer, és 1 g katalizátorhordozóra vonatkoztatva 0,001–5 g krómvegyületet használunk.

A leírásban a találmány szerinti krómvegyületeken a találmányi gondolatnak megfelelő új krómvegyülete(ke)t, krómkomplexe(ke)t, króm-pirrol-komplexe(ke)t és/vagy króm-pirrolidot értünk.

A találmány szerinti krómvegyületek előállításához használt kiindulási krómvegyület lehet CrX_n általános képletű egy vagy több szerves vagy szervetlen krómvegyület, amely képletben

X jelentése egymástól függetlenül lehet szerves vagy szervetlen csoport, és

n értéke 1-től 6-ig terjedő egész szám.

A krómatomhoz kapcsolódó szerves csoportok lehetnek 1–20 szénatomos alkoxi-, észter-, keton- és/vagy amidocsoportok. Ezek a szerves csoportok lehetnek egyenes vagy elágazó láncúak, ciklusos vagy aciklusos, továbbá aromás vagy alifás, valamint alifás, aromás és/vagy cikloalifás csoportokat egyaránt tartalmazó csoportok. A szervetlen csoportokra nem korlátozó értelmű példák a halogenidek, szulfátok és/vagy oxidok.

A króm oxidációs száma 0-tól 6-ig terjedhet. A leírásban ezáltal a fémkrómot is beleértjük a krómvegyület definíciójába.

Az előnyös kiindulási krómvegyület halogenid, így króm(II)-bromid, króm(III)-bromid, króm(II)-jodid, króm(III)-jodid, króm(II)-fluorid, króm(III)-fluorid, króm(II)-klorid, króm(III)-klorid vagy ezek keveréke. A legelőnyösebb krómvegyületek a kloridok, így a króm(II)-klorid és/vagy króm(III)-klorid, annak következtében, hogy a reakció melléktermékétől, így a nátrium-kloridtól könnyen elválaszthatók. Ezenkívül viszonylag olcsók.

A találmány szerinti vegyületek előállításához használt fémamid alkálifém-pirrolid, amely adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoporttal egy- vagy kétszeresen helyettesített lehet.

A pirrolidokra példák a lítium-pirrolid, nátrium-pirrolid, kálium-pirrolid, cézium-pirrolid és a szubsztituált pirrolidok sói közül a nátrium-2,5-dimetil-pirrolid és -3,4-dimetil-pirrolid. A pirrolidligandumot tartalmazó krómvegyületek króm-pirrolidok.

A krómvegyület és a fémamid közötti reakció befolyásolására a reakcióelegyben étert használunk elektronpádonor oldószerként. Az alkalmazott éter lehet egy vagy több étervegyület. Anélkül, hogy elméleti megfontolásokhoz ragaszkodnánk, feltételezzük, hogy az éter lehet a reakcióelegy oldószere, valamint egy lehetséges reakciópartner. Az éter lehet tetrahidrofurán és/vagy di(1–6 szénatomos)alkoxi-(1–8 szénatomos)alkán. A legelőnyösebb éterek a tetrahidrofurán és dimetoxi-etán, annak következtében, hogy az amidok előnyös sója ezekben az éterekben oldódik.

A találmány szerinti eljárással előállított egy vagy több krómvegyület készítésére használt reakciópartner mennyisége a kívánt krómvegyülettől függően vál-

tozhat. A reakció során alkalmazott különböző sztöchiometriai arányok különböző krómvegyületeket eredményeznek. Mintegy 1 mol króm(II)vegyület reakciója 2 mol nátrium-pirroliddal más termékeket eredményez, mint 1 mol króm(II)vegyület reakciója feleslegben lévő nátrium-pirroliddal. Az előzőek értelmében ezenkívül eltérő, azonban hasonló reakciópartnerek megválasztása eltérő termékeket eredményezhet. Tetrahidrofurán vagy dimetoxi-etán alkalmazása is eltérő reakcióterméket eredményez.

A három reakciópartnert bármilyen módon érintkeztethetjük olyan körülmények között, amelyek alkalmassak arra, hogy olyan oldat képződjön, amely a találmány szerinti egy vagy több krómvegyületet tartalmaz. A reakciót előnyösen oxigén távollétében és ezért inert, így nitrogén- és/vagy argonatmoszférában folytatjuk le. A reakció során bármilyen nyomást alkalmazhatunk, amely elegendő ahhoz, hogy a reakciópartnerek cseppfolyós állapotban legyenek. Általában 0,1–0,3 MPa tartományban lévő nyomás alkalmazható. A művelet könnyű kivitelezhetősége érdekében általában atmoszferikus nyomást alkalmazunk.

A reakció hőmérséklete bármilyen hőmérséklet lehet, amelynél az éter cseppfolyós alakban van. A reakció hatékonysága érdekében előnyösen az éter forráspontja közelében lévő hőmérsékleteket alkalmazunk. A reakció hőmérséklete legelőnyösebben az éter forráspontja, ezért a reakcióelegyet visszacsépgő hűtővel kondenzáltatva egy ideig forraljuk.

A reakcióidő bármely, a reakció lejártszódásához szükséges időtartam lehet. A reakciópartnerektől, valamint a reakció hőmérsékletétől és nyomásától függően a reakcióidő 1 perc–1 hét között változhat. A reakcióidő általában 3 óra–5 nap között változik. Optimális feltételek mellett a reakcióidő 3–48 óra között van.

Miután a reakció lejártszódott, a szilárd terméket bármilyen ismert módszerrel kinyerhetjük. Bár nem szükséges, a reakció befejeződése után a további műveletek előtt a reakcióelegyet a reakció melléktermékeinek, így sóknak, többek között nátrium-kloridnak eltávolítása céljából előnyösen szűrjük. A reakció melléktermékeinek eltávolítása nem szükséges, a krómtartalmú termék későbbi tisztításának elősegítésére azonban előnyös. Szűrés után a szilárd reakciótermékek kinyerésének egyik módja az oldószerfelesleg eltávolítása a reakcióelegyből. Az éter feleslegét bármilyen ismert eljárással eltávolíthatjuk, az eltávolítás módszere többek között lehet lassú elpárologtatás vákuum és/vagy nitrogénöblítés alkalmazása közben.

Az oldószer eltávolítási módszereit alkalmazhatjuk külön-külön vagy kombinálva. A reakcióelegyet például megszűrhetjük és azután vákuumban száríthatjuk. A reakcióelegyet előnyösen lassan melegítjük, az oldószer feleslegének eltávolítása céljából 10–300 °C, előnyösen 25–200 °C hőmérséklet-tartományban tartjuk vákuum alatt. A kapott szilárd reakciótermék legalább egy, a találmány szerinti krómvegyületet tartalmaz.

A további műveletek egy másik változataként a reakcióelegyet szilárd reakció-melléktermékek eltávolítása céljából megszűrhetjük, és a szűrt reakcióelegyet apolá-

ros szerves oldószerrel érintkeztethetjük. Apoláros szerves oldószer adagolása következtében a találmány szerinti egy vagy több krómvegyület szilárd csapadékot képez. Apoláros szerves oldószerek többek között a pentán, hexán, ciklohexán, heptán és ezek keverékei. Hozzá-

A kivált krómvegyületek kinyerésére bármely ismert eljárást alkalmazhatjuk. A kivált krómvegyületek legegyszerűbben szűrővel nyerhetők ki.

A korábban említettek szerint a reakcióelegyet és a kapott szilárd reakciótermékeket mindenkor oxigénmentes atmoszférában tartjuk. Elérhetősége és könnyű kezelhetősége következtében a környezet előnyösen inert atmoszféra, így nitrogénatmoszféra.

A reakciópartnereket és/vagy az egyes alkalmazott reakciópartnerek mennyiségét változtatva a találmányi gondolat értelmében számos krómvegyület állítható elő. A találmány szerinti eljárással előállított, kinyert krómvegyület(ek) további tisztítás nélkül alkalmazható(k) olefin trimerizálására és/vagy polimerizálására.

Kívánt esetben a krómvegyület bármely ismert eljárással tisztítható. Az egyik legegyszerűbb tisztítási eljárás a kinyert szilárd anyag mosása apoláros szerves oldószerrel, így toluollal. A legjobb eredmények biztosítása érdekében előnyösen apoláros, alifás szerves oldószert alkalmazunk. A mosásra alkalmazott oldószerek többek között a pentán, hexán, ciklohexán, heptán és ezek keverékei. Mosás céljára a legelőnyösebb oldószer a pentán.

A találmány szerinti krómvegyületek hordozóra felvitt és/vagy hordozómentes katalizátorként alkalmazhatók olefinek trimerizációs és/vagy polimerizációs eljárásaihoz. Hordozóra felvitt krómkatalizátort bármely ismert eljárással előállíthatunk. A krómkatalizátorhoz bármilyen alkalmas hordozóanyagot felhasználhatunk. Katalizátor-hordozóanyagok többek között szervesetlen oxidok, külön-külön vagy kombináltan, foszforral adalékolt szervesetlen oxidok és ezek keverékei. Különösen előnyös hordozók a kovásvav, kovásvav/timföld, timföld, fluorral adalékolt timföld, szilíciummal adalékolt timföld, tórium-oxid, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ kettős oxid (alumínium-foszfát), foszforral adalékolt kovásvav, foszforral adalékolt timföld, kovásvav/titán-dioxid, együtt leválasztott kovásvav/titán-dioxid és ezek keverékei. Legnagyobb trimerizációs aktivitása következtében jelenleg a legelőnyösebb katalizátorhordozó az $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ kettős oxid, amelyet a hivatkozott 4 364 855 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás tárt fel.

A hordozóra felvitt krómkatalizátort bármely ismert eljárással előállíthatjuk. Az esetleges szemcsés reakció-melléktermékek eltávolítására előnyösen megszárt, a találmány szerinti egy vagy több króm-pirrolid-vegyületet tartalmazó reakcióelegyet katalizátorhordozóval egyesítjük, és gondoskodunk az alapos érintkeztetésről. Az oldószer feleslegét nem szükséges eltávolítani a katalizátorhordozóval történő érintkeztetés előtt. Szilárd króm-pirrolid-vegyület azonban kívánt esetben újraoldható oldószerben. A króm-pirrolid éteres oldata általában kék vagy kék/zöld színű, bár más színek is megfigyelhetők.

A katalizátorhordozó általában oldhatatlan a króm-pirrolid-komplex oldatában. A katalizátorhordozóra vonatkoztatva a króm-pirrolid mennyisége nem kritikus, akár 5 g króm-pirrolid/g katalizátorhordozó mértékű feleslegben is alkalmazhatjuk. A hordozó legjobb terhelése és a reagensek leghatékonyabb kihasználása érdekében előnyösen 0,001–1 g króm-pirrolidot, még előnyösebben 0,01–0,5 g króm-pirrolidot alkalmazunk 1 g hordozóra vonatkoztatva. A króm-pirrolid és a hordozó alapos érintkeztetése céljából ezt a keveréket tetszőleges időtartamig, tetszőleges hőmérsékleten és nyomáson érintkeztethetjük és keverhetjük. A könnyű kivitelezhetőség érdekében előnyösen környezeti hőmérsékletet és nyomást alkalmazunk. A keverés időtartama elérheti a 24 órát, azonban előnyösen 5 másodperc és 10 óra, még előnyösebben 5 másodperc és 8 óra között van. Hosszabb időtartamok általában nem járnak további előnnyel, rövidebb időtartamok pedig elégtelennek bizonyulhatnak az alapos érintkeztetés szempontjából.

A hordozó hozzáadása és a króm-pirroliddal való alapos érintkeztetése után a hordozó/króm-pirrolid keveréket szűrővel összegyűjtjük, vákuumban szárítjuk, majd aktiválóvegyületet, általában egy vagy több Lewis-savat és/vagy fém-alkil adunk hozzá, előnyösen szénhidrogén oldószerben oldott oldatként. A leírásban alkalmazott értelmezés szerint Lewis-sav bármely elektronakceptor vegyület lehet. Az aktiválóvegyület előnyösen olyan vegyület, amely mind Lewis-savnak, mind fém-alkilnak tekinthető. Az előnyös, egyidejűleg mind fém-alkil, mind Lewis-sav típusú aktiválóvegyületek többek között az alkil-alumínium-vegyületek és azok keverékei, így trietil-alumínium, dietil-alumínium, etil-alumínium-szeszkviklorid és ezek keverékei. A legelőnyösebb alkil-alumínium-vegyület a trietil-alumínium, amely a katalizátoraktivitás szempontjából a legjobb eredményeket szolgáltatja.

A szénhidrogén oldószer lehet bármely szénhidrogén, amely oldja a Lewis-savat. Előnyös szénhidrogének többek között a 6–50 szénatomos aromás vegyületek. A legelőnyösebb szénhidrogén oldószer a toluol, amely könnyen eltávolítható, és minimális mértékben befolyásolja a kapott katalizátort.

Az aktiválóvegyület, így fém-alkil és/vagy Lewis-sav bármilyen mennyisége elegendő ahhoz, hogy reagáljon a króm-pirrolid-katalizátorral és/vagy aktiválja azt. A krómvegyület 1 g-jára vonatkoztatva általában mintegy 200 g Lewis-savat alkalmazunk. A legjobb katalizátoraktivitás elérése céljából 1 g króm-pirrolidra vonatkoztatva előnyösen 1 000 g aktiválóvegyületet, így fém-alkil és/vagy Lewis-savat alkalmazunk. Az alkalmazott Lewis-sav mennyisége a használt katalizátorhordozótól függően azonban változhat. Így ha a hordozó kovásvav és/vagy timföld, túl sok aktiválóvegyület (fém-alkil és/vagy Lewis-sav) csökkentheti a katalizátoraktivitását. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ kettős oxid hordozóval használt hasonló mennyiségű aktiválóvegyület azonban nem mindig csökkenti szignifikáns mértékben a katalizátoraktivitást.

A korábban közöltek szerint a króm-pirrolid, katalizátorhordozó és aktiválóvegyület, így fém-alkil és/vagy

Lewis-sav keverékét mindenkor száraz, inert atmoszférában keverjük és/vagy érintkeztetjük. Az érintkeztetés során bármilyen nyomást alkalmazhatunk, a könnyű kivitelezhetőség érdekében előnyös az atmoszferikus nyomás. Az érintkeztetés során bármilyen hőmérsékletet alkalmazhatunk, a könnyű kivitelezhetőség érdekében előnyösen szobahőmérsékletet vagy környezeti hőmérsékletet használunk. A keverés során a szükséges óvatsággal kell eljárni annak érdekében, hogy a króm-pirrolid, a katalizátorhordozó és a kapott, hordozóra felvitt katalizátor fizikai integritását ne károsítsuk. A három komponens keverékét bármilyen időtartamig érintkeztethetjük, amely elegendő ahhoz, hogy krómkatalizátort készítsünk és aktiváljuk azt. Általában megfelelő az 1 perc és 1 hét közötti időtartam. Előnyösen 30 perc és 24 óra, még előnyösebben 1 és 12 óra közötti időtartamot alkalmazunk. Túl rövid keverési idő elégtelen érintkeztetést eredményezhet, míg túl hosszú keverési idő a kapott katalizátor szempontjából nem jár további előnnyel.

Hordozóra felvitt katalizátor előállítására irányuló egyik előnyös eljárás értelmében legalább egy találmány szerinti króm-pirrolidot szénhidrogén oldószerrel, így az előzőekben tárgyaltak szerint toluollal és egy aktiválóvegyülettel, így az előzőek értelmében fém-alkillal és/vagy Lewis-savval, előnyösen trietil-alumíniummal keverünk össze. Ezt az elegyet a króm-pirrolid oldódásához elegendő időtartamig tetszőleges nyomáson és hőmérsékleten keverhetjük. Általában 1 perc–1 hét, előnyösen 1–24 óra, még előnyösebben 3–12 óra időtartamot alkalmazunk. A művelet könnyű kivitelezhetősége érdekében környezeti hőmérsékletet és nyomást alkalmazunk. Általában barna színű oldatot kapunk.

Miután az oldatot elegendő ideig kevertük, hordozót adagolunk hozzá, majd az oldat és a hordozó alapos érintkezése érdekében keverést alkalmazunk. A króm-pirrolid hordozóra történő felvitelére bármilyen mennyiségű hordozó megfelelő. A hordozó szükséges mennyisége általában megfelel az előzőekben leírtaknak. Bármilyen alkalmas nyomás és hőmérséklet használható, azonban a könnyebb kivitelezhetőség érdekében előnyösen környezeti hőmérsékletet és nyomást alkalmazunk. A keverés és/vagy érintkeztetés időtartama általában 30 perc–1 hét, előnyösen 3–48 óra. A legnagyobb hatékonyság és kellően érintkeztetett hordozó érdekében legelőnyösebb az 5–24 óra időtartamú keverés és/vagy érintkeztetés.

A szilárd katalizátor kinyerésére ezután az oldatot szűrhetjük. A reakciópartnerekhez és a reakció műveletéhez hasonlóan a kapott katalizátort a kémiai stabilitás fenntartása érdekében előnyösen inert atmoszférában tartjuk.

Ha a krómvegyületet (a króm-pirrolidot) kinyertük, és azt hordozómentes trimerizációs és/vagy polimerizációs katalizátorként kívánjuk használni, a találmány szerinti eljárással előállított egy vagy több homogén krómvegyület, továbbá hígítószerként telített szénhidrogén és aktiválóvegyület jelenlétében olefineket trimerizálhatunk vagy polimerizálhatunk. Adott esetben a reakció meggyorsítására hidrogént adagolhatunk a reaktorba.

A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorral polimerizálható reakciópartnerek olyan olefinek, amelyek polimerizációra, azaz azonos típusú vagy más olefinekkel végbemenő reakcióra képesek. A találmány szerinti eljárással előállított katalizátor alkalmazható legalább egy egyenes vagy elágazó láncú, 2–8 szénatomos mono-1-olefin, többek között etilén, propilén, 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 1-oktén és azok keverékeinek polimerizálására.

A találmány szerinti krómvegyületek útján történő trimerizálási folyamatban, azaz három olefinmolekula összekapcsolódásában alkalmazható reakciópartnerek olyan olefinek, amelyek

a) az azonos molekulák közötti reakcióra, azaz trimerizálásra képesek, amelynek során hasznos termékek keletkeznek – így az etilénmolekulák közötti reakció hexént eredményez – és/vagy

b) más olefinekkel reakcióra, azaz kotrimerizálásra képesek, amelynek során hasznos termékek keletkeznek, így etilén és hexén kotrimerizálása deként és/vagy 1-tetradeként, etilén és 1-butén kotrimerizálása oktént, 1-dekén és etilén 1-tetradeként és/vagy 1-dokozént eredményezhet. A leírásban a trimerizálás kifejezésen a fentiek szerint a kotrimerizálást is értjük.

A trimerizálásra alkalmas olefinek olyan vegyületek, amelyek 2–8 szénatomot és legalább egy olefin jellegű kettős kötést tartalmaznak, többek között aciklikus és ciklikus olefinek, így az etilén, propilén, 1-butén, 2-butén, izobutilén, 1-pentén, 2-pentén, 1-hexén, 2-hexén, 3-hexén, 1-heptén, 2-heptén, 3-heptén, a négy n-oktén és ezek közül legalább kettőnek a keveréke. Ha reakciópartnereként elágazó és/vagy ciklikus olefineket alkalmazunk, anélkül, hogy elméleti megfontolásokhoz ragaszkodnánk, feltételezzük, hogy a trimerizálási eljárást szerikus akadályok gátolhatják. Ezért kívánatos, hogy az olefin elágazó és/vagy ciklikus része(i) megfelelő távolságban legyen(ek) a szén-szén kettős kötéstől.

A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorok reakciótermékeit, azaz a trimereket és/vagy polimereket oldatban, zagyban és/vagy gázfázisban végbemenő reakcióval állíthatjuk elő szokásos berendezések és érintkeztetési eljárások alkalmazásával. A monomer vagy monomerek katalizátorral történő érintkeztetését a szilárd fázisú katalizátorokkal kapcsolatban ismert bármilyen módon befolyásolhatjuk. Egyik kézenfekvő eljárás a katalizátor szerves közegben történő szuszpendálása és keverése annak érdekében, hogy a katalizátort a trimerizálási és/vagy polimerizálási eljárás során szuszpenzióban tartjuk. Egyéb ismert érintkeztetési módszereket is alkalmazhatunk, így a fluidágyas, gravitációs és rögzített ágyas megoldást. A reakció meggyorsítása érdekében adott esetben hidrogént adagolhatunk a reaktorba.

A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorok különösen alkalmasak zagyban lejátszódó trimerizálás és/vagy polimerizálás szempontjából. A zagyban végbemenő eljárást általában inert hígítószerben (közegben), így paraffinban, cikloparaffinban vagy aromás szénhidrogénben folytatjuk le. A reaktor hígítószerre többek között lehet izobután. Ha a reagáló anyag túl-

nyomó részben etilén, 60–110 °C hőmérsékletet alkalmazunk. A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorok segítségével nyert olefint és/vagy polimer termékeket széles körben alkalmazzák monomerekként homopolimerek, kopolimerek és/vagy terpolimerek előállítására. A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorok segítségével nyert polimer termékeket, így a polietilént széles körben alkalmazzák.

Az 1. ábra az (1) képletű vegyület



molekulája golyó és pálcika típusú molekulaszervezeti modelljének számítógéppel készített vetületi rajza – azzal a kivétellel, hogy a krómatomok termális ellipszoidok – vagy egyszerűsített szerkezeti megjelenítése vagy képlete egykristályon végzett röntgenkristallográfiai vizsgálatokkal meghatározott adatok alapján.

A 2. ábra az 1. ábrán bemutatott molekula további egyszerűsített golyó és pálcika típusú molekulaszervezeti modelljének vetületi rajza – azzal a kivétellel, hogy a krómatomok termális ellipszoidok – vagy szerkezeti megjelenítése.

A 3. ábra a (3) képletű vegyület



molekulája szerkezetének számítógéppel készített Ortep-rajza vagy egyszerűsített szerkezeti megjelenítése vagy képlete, egykristályon végzett röntgenkristallográfiai vizsgálatokkal meghatározott adatok alapján.

A 4. ábra a 3. ábrán bemutatott molekula golyó és pálcika típusú molekulaszervezeti modelljének számítógéppel készített, további egyszerűsített vetületi rajza – azzal a kivétellel, hogy a krómatomok termális ellipszoidok – vagy szerkezeti megjelenítése, azonban a $\text{Cr}(\text{NC}_4\text{H}_4)_4\text{Na}_2\cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ képletű teljes kristályszerkezet vagy -rács fel van tüntetve.

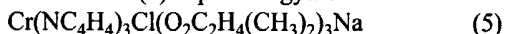
Az 5. ábra a (4) képletű vegyület



molekulája szerkezetének számítógéppel készített Ortep-rajza vagy egyszerűsített szerkezeti megjelenítése vagy képlete, egykristályon végzett röntgenkristallográfiai vizsgálatokkal meghatározott adatok alapján.

A 6. ábra az 5. ábrán bemutatott molekula további egyszerűsített golyó és pálcika típusú molekulaszervezeti modelljének vetületi rajza – azzal a kivétellel, hogy a krómatomok termális ellipszoidok – vagy szerkezeti megjelenítése, azonban a $[\text{Cr}(\text{NC}_4\text{H}_4)_5(\text{OC}_4\text{H}_8)][\text{Na}]_2\cdot 4(\text{OC}_4\text{H}_8)$ képletű teljes kristályszerkezet vagy -rács fel van tüntetve.

A 7. ábra az (5) képletű vegyület



molekulája számítógéppel készített Ortep-rajza, amely feltünteti a teljes kristályszerkezetet vagy -rácsot, egykristályon végzett röntgenkristallográfiai vizsgálatokkal meghatározott adatok alapján.

A 8. ábra a 7. ábrán bemutatott molekula további, golyó és pálcika típusú molekulaszervezeti modelljének vetületi rajza.

A 9. ábra $\text{Cr}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3\text{Cl}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)$ további, golyó és pálcika típusú molekulaszervezeti modelljének vetületi rajza, azzal a kivétellel, hogy a krómatomok

termális ellipszoidok. Ez ugyanaz a molekula, mint amelyet a 7. és 8. ábra bemutatott, azonban nincs az egész kristályszerkezet vagy -rács feltüntetve.

A továbbiakban a találmányt példákkal szemléltetjük.

Krómtartalmú vegyületek előállítása

Valamennyi reakciópartnerrel kapcsolatos műveletet vagy vízmentes fülkében nitrogén alkalmazásával, vagy levegőt nem tartalmazó üvegedényben vákuum vagy nitrogén alkalmazásával végezzük. A tetrahydrofuránt (THF), toluolt, benzolt, dietil-benzolt (Aldrich-gyártmányú, 97%-ban az 1,2-, 1,3-, 1,4-izomerek keveréke) és pentánt nátrium-benzofenon-ketil fölött, nitrogénatmoszférában desztillálva tisztítjuk, majd nitrogénöblítéssel gáztalanítjuk. A dimetoxi-etánt (DME) (Aldrich-gyártmányú, vízmentes) nitrogénöblítéssel gáztalanítjuk, és további tisztítás nélkül alkalmazzuk. A pirrolt (Aldrich-gyártmányú, 98%-os) nátrium felett vákuumban desztilláljuk, majd nitrogénöblítéssel gáztalanítjuk. A 2,5-dimetil-pirrolidot kalcium-szulfáttal szárítjuk, és vákuumban desztilláljuk. A nátrium-2,5-dimetil-pirrolt ($\text{NaC}_6\text{H}_8\text{N}$) úgy készítjük, hogy 2,5-dimetil-pirrolt nátrium (40 tömeg%-os, petroléterben készített diszperziójának) feleslegével reagáltatjuk refluxfeltét alatt forralt tetrahydrofuránban nitrogénatmoszféra alatt. Nátrium-pirrolidot úgy készítünk, hogy pirrolt (Aldrich-gyártmányú, petroléterben készített 60 tömeg%-os) nátrium-hidrid ekvivalens moláris mennyiségével (1:1) vagy nátriummal (petroléterben készített 40 tömeg%-os diszperzióval) reagáltatunk dimetoxi-etánban vagy tetrahydrofuránban környezeti hőmérsékleten, nitrogénatmoszférában. Trietil-alumíniumot (TEA) (Aldrich-gyártmányú, 1,0 mol hexán és 1,9 mol toluol) a gyártási állapotban alkalmazzuk. A katalizátor-készítmények hordozójaként kereskedelmi forgalomban kapható anyagként Ketjen Grade B típusú timföldet (Al_2O_3) és Davison 952 típusú szilícium-dioxidot (SiO_2) alkalmazunk. Fluorral adalékolt timföldet ($\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 15 tömeg% F) úgy készítünk, hogy a Ketjen Grade B típusú timföldhöz NH_4HF_2 metanolos oldatát adjuk. Foszforral adalékolt szilícium-dioxidot (P/SiO_2 , P/Si molarány=0,1) úgy készítünk, hogy a Davison 952 típusú szilícium-dioxidhoz H_3PO_4 10 tömeg%-os metanolos oldatát adjuk. A következő kísérletekben alkalmazott alumínium-foszfátot (AlPO_4) a McDaniel és munkatársai (4 364 855 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalom) által leírt módon készítjük. A hordozókat úgy aktiváljuk, hogy legfeljebb 25 g mennyiséget frittel lezárt kvarccsőbe teszünk, levegővel fluidizáljuk, és 700 °C hőmérsékleten kalcináljuk, kivéve a foszforral adalékolt szilícium-dioxidot, amelyet 350 °C hőmérsékleten 3 óra időtartamig kezelünk. A légáramot nitrogénre kapcsoljuk át, amíg a hordozó környezeti hőmérsékletre lehűl.

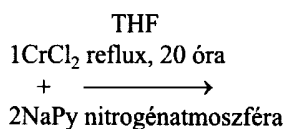
Króm-pirrolid-komplexekeket általában vízmentes króm(II)- vagy króm(III)-kloridból és nátrium-pirrolidból készítünk a következő módon.

Króm-pirrolid-komplexeke előállítására alkalmazható tipikus szintetikus módszer az, amelynek során a króm-kloridokat nátrium-pirroliddal ($\text{NaC}_4\text{H}_4\text{N}$, a továbbiakban az NaPy jelölést alkalmazzuk) refluxfeltét

alatt forralt tetrahydrofuranban. A reakciópartnerek 1CrCl_2 és 2NaPy moláris sztöchiometriai aránya esetében főtermékként (II) képletű termék, polimer anyag izolálható, és kisebb mennyiségben az (1) képletű pentanukleáris komplex izolálható, lásd az A reakcióvázlatot. Ha NaPy moláris feleslegét alkalmazzuk, akkor a (3) képletű két anionos négyzetes, planáris komplexet,

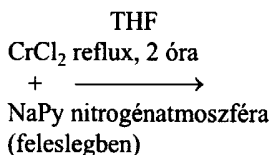
$\{\text{Cr}(\text{NC}_4\text{H}_4\text{N})_4\}\{\text{Na}\}_2 \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ és a (4) képletű oktahedrális komplexet $\{\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_5(\text{OC}_4\text{H}_8)\}\{\text{Na}\}_2 \cdot 4\text{OC}_4\text{H}_8$ nyerjük, lásd a B reakcióvázlatot. Valamennyi terméket kicsapással izoláljuk [a (II) terméket vagyilagosan kristályosítással], ami az (1), (3) és (4) képletű termékek esetében THF-oldatokból pentán adagolásával történik.

A reakcióvázlat:



$\text{Cr}_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_{10}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_4$ (1)
pentanukleáris komplex
I. termék
+
polimer komplex
II. termék

B reakcióvázlat:



$\{\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_4\}\{\text{Na}\}_2 \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ (3)
négyzetes planáris
Cr(II)-komplex
III. termék
 $\{\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_5(\text{OC}_4\text{H}_8)\}\{\text{Na}\}_2 \cdot 4\text{OC}_4\text{H}_8$ (4)
oktahedrális Cr(III)-komplex
IV. termék

I. példa

A $\{\text{Cr}_5(\text{NC}_4\text{H}_4)_4\}(\text{OC}_4\text{H}_8)_4$ képletű pentanukleáris komplex (I. termék) és a polimer anyag (II. termék) előállítására 2,0 g (16,27 mmol) króm(II)-kloridot adunk 33,68 mmol, tetrahydrofuranban lévő nátrium-pirrolidhoz, és 20 órán keresztül refluxeltét alatt forraljuk. A reakcióelegyet (közepes porozitású fritten) szűrjük, és a szűrletet használjuk mind az I. termék, mind a II. termék (polimer anyag) pentán adagolása útján történő frakcionált kristályosítására. A II. termék kék szilárd anyagként kristályosodik, amit az I. termék kristályosodása követ opak, sötétkék/bíborszínű kristályok alakjában.

A $\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{10}\text{Cr}_5\text{O}_4$ összegképletre vonatkozó elem-analízis:

I. termék:

számított: C 55,62 tömeg% H 6,00 tömeg%
N 11,58 tömeg%
talált: C 55,46 tömeg% H 6,32 tömeg%
N 11,15 tömeg%.

II. termék:

talált: Cr 11,5 tömeg% C 59,75 tömeg%
H 7,61 tömeg% N 9,17 tömeg%,

azonban a kicsapási körülményektől függően változik.

A I. termék röntgenvizsgálattal megállapított kristályszerkezete pentanukleáris komplexet mutat, amely amido-pirrolil-hidakat, terminális amido-pirrolil-csoportokat és tetrahydrofuranligandumokat tartalmaz (1. és 2. ábra).

II. példa

A III. és IV. termék előállítására 3,0 g (24,4 mmol) króm(II)-kloridot adunk 100,9 mmol tetrahydrofu-

30 rban lévő nátrium-pirrolidhoz, és 2 órán keresztül refluxeltét alatt forraljuk, lásd a B reakcióvázlatot. A reakcióelegyet (közepes porozitású fritten) szűrjük, és a szűrletet alkalmazzuk mind a III., mind a IV. termék pentán adagolása útján történő frakcionált kristályosítására. A III. termék áttetsző, narancsszínű/vörös kristályokként kristályosodik, amit a IV. termék áttetsző bíborvörös kristályainak kiválása követ. Anélkül, hogy elméleti megfontolásokhoz ragaszkodnánk, feltételezzük, hogy a IV. termék keletkezése annak eredménye, hogy a művelet során alkalmazott króm(II)-kloridban króm(III)-klorid van [az Alfa-gyártmányú vízmentes króm(II)-klorid 5–10 tömeg% króm(III)-kloridot tartalmaz].

A III. termék $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{CrNa}_2$ összegképletére vonatkozó elem-analízis:

számított: C 56,94 tömeg% H 6,32 tömeg%
N 11,07 tömeg%
talált: C 57,04 tömeg% H 6,30 tömeg%
N 10,92 tömeg%.

50 A IV. termék $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_5\text{O}_5\text{CrNa}_2$ összegképletére vonatkozó elem-analízis:

számított: C 60,9 tömeg% H 7,67 tömeg%
N 8,88 tömeg%
talált: C 60,81 tömeg% H 7,74 tömeg%
N 9,44 tömeg%.

55 A III. termék röntgenvizsgálattal megállapított kristályszerkezete négyzetes planáris komplexet mutat, amely terminális amido-pirrolil-ligandumokat tartalmaz (4. ábra). A IV. termék röntgenvizsgálattal megállapított kristályszerkezete oktahedrális komplexet mu-

tat, amely terminális amido-pirrolil- és tetrahydrofurán-ligandumot tartalmaz (5. és 6. ábra).

III. példa

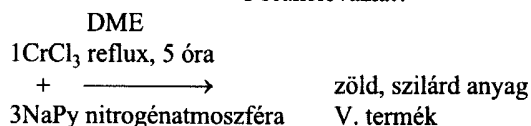
A nátrium-pirrolid és króm(III)-klorid reakciótermé-
ke a legelőnyösebb aktív katalizátor készítése szempont-
jából. 7,0 ml (100,9 mmol) pirrolt 4,2 g (105 mmol)
nátrium-hidrid dimetoxi-etánnal készült 60 tömeg%-os
oldatával addig keverünk környezeti hőmérsékleten,
amíg a buborékképződés megszűnik. Az oldathoz kör-

5

10

nyezeti hőmérsékleten 5,33 g (33,7 mmol) króm(III)-
kloridot adunk. A reakcióelegyet nitrogénatmoszféra
alatt 5 óra időtartamig refluxfeltét alatt forraljuk, lásd a
C reakcióvázlatot. A művelet eredménye sötétzöld ol-
dat. Az oldatot (közepes porozitású fritten) szűrjük, az
oldószert vákuum alatt eltávolítjuk, és 12 óra időtarta-
mon keresztül vákuum alatt szárazra szivattyúzzuk.
A kapott króm-pirrolid-komplex az V. termék zöld szilárd
anyag alakjában, amelyet további tisztítás nélkül ak-
tív katalizátor készítésére használunk.

C reakcióvázlat:



IV. példa

Az egykristályokon a röntgenes szerkezetvizsgálato-
kat a Crystallitics Company, Lincoln, Nebraska végezte.
Az eredményül kapott analitikai és azt követően szá-
mítógéppel számított adatokat a IV., V., VI. és IX. pél-
dák tartalmazzák.

20

Az I. termékre egykristályon röntgenvizsgálattal
megállapított szerkezetet mutat az 1. és 2. ábra. Az adat-
gyűjtéshez használt egykristályminta és rögzítésének le-
írása a következő:

25

Szín: sötétkék

Alak: derékszögű paralelepipedon

Méret: 0,20 × 0,48 × 0,80 mm

30

Kristály rögzítése: a kristályt nitrogénatmoszférá-
ban epoxigyantával vékony falú üvegka-
pillárba zárjuk

Kristályorientáció: a kristályt úgy helyezzük el,
hogy leghosszabb éle közelítőleg párhuzamos
legyen a diffraktométer Φ -tengelyével

35

Az ω -pásztázás félértékszélessége: 0,38°

A tércsoport és a cellaadatok a következők:

Kristályrendszer: triklin

Tércsoport és száma: $^2P1-C_1^1$ (2. számú)

A cellaméret legkisebb négyzetek elve alapján
történő közelítése során alkalmazott, számítógép ál-
tal meghatározott középértékű reflexiók száma:

$15 > 2\Theta > 25^\circ$ $C = 20 \pm 1^\circ$

Rácskonstansok értéke:

$a = 10,803(2) (10^{-10} \text{ m})$ $\alpha = 85,59(2)^\circ$

$V = 1407,9(6) (10^{-10} \text{ m})^3$

$b = 9,825(2) (10^{-10} \text{ m})$ $\beta = 96,23(2)^\circ$ $Z = 1$

$c = 14,212(4) (10^{-10} \text{ m})$ $\gamma = 109,99(2)^\circ$

$\lambda = 0,71073 (10^{-10} \text{ m})$

Molekulatömeg: 1209,24

Számított sűrűség: 1,427 g/cm³

Lineáris abszorpciós koefficiens: $^{3a} 0,96 \text{ mm}^{-1}$

Az I–V. táblázatok tüntetik fel a kapott paramétere-
ket, amelyeket az 1. és 2. ábrán bemutatott molekula-
szerkezetek meghatározásához használtunk.

I. táblázat

Hidrogéntől eltérő atomok atomkoordinátái a kristályos $[\text{Cr}_5(\text{NC}_4\text{H}_4)_{10}(\text{OC}_4\text{H}_8)_4]$ vegyületben^a

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták			Ekvivalens izotóp termális paraméter
	10^4x	10^4y	10^4z	
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)

I. táblázat (folytatás)

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták			Ekvivalens izotóp termális paraméter
	10 ⁴ x	10 ⁴ y	10 ⁴ z	B (10 ⁻¹⁰ m) ² × 10 ^c
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)
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)
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)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegyre becsült standard deviációja.

^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. ábrával.

^c Az ortogonalizált B_{ij} tenzor 1/3 része.

^d A szimmetria miatt szükséges érték, ezért becsült standard deviáció nélkül van feltüntetve.

II. táblázat

Hidrogéntől eltérő atomok anizotrop termális paraméterei a kristályos [Cr₅(NC₄H₄)₁₀(OC₄H₈)₄] vegyületben^{a,b}

Atomtípus ^c	Anizotrop termális paraméter (10 ⁻¹⁰ m) ² × 10					
	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)

II. táblázat (folytatás)

Atomtípus ^c	Anizotrop termális paraméter ($10^{-10} \text{ m})^2 \times 10$					
	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
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)
C _{1d}	33(2)	32(2)	42(2)	9(1)	6(2)	-0(1)
C _{2d}	36(2)	50(2)	59(2)	324(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)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az anizotrop termális paraméter alakja a 8. hivatkozásban van megadva a szerkezettel kapcsolatos tanulmány 6. oldalán.

^c Az atomok jelölése egyezésben van az 1. ábrával.

III. táblázat

Hidrogénatomok atomkoordinátái a kristályos $[\text{Cr}_5(\text{NC}_4\text{H}_4)_{10}(\text{OC}_4\text{H}_8)_4]$ vegyületben^a

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták		
	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

III. táblázat (folytatás)

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták		
	10 ⁴ x	10 ⁴ y	10 ⁴ z
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
N _{1e}	-446	-1976	3968
N _{2e}	-1997	-4161	4742
N _{3e}	-4139	-3699	4803
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

^a A szerkezeti faktor számításai során a hidrogénatomokat idealizált atomokként vettük figyelembe, amelyek a megfelelő szénatomokon „ülnek” (a szénatomok Sp²- vagy Sp³-hibridizációját és 0,96 (10⁻¹⁰ m) H–C kötéshosszat feltételezve).

^b A hidrogénatomok alsó indexként ugyanazon szám- és betűjelzéssel vannak ellátva, mint a szénatomok, amelyekhez kapcsolódnak, ahol szükséges és ugyanazon szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatomok megkülönböztetése, további (a vagy b) betűjelzést kapnak az alsó indexben.

IV. táblázat

Kötéshosszak hidrogéntől eltérő atomok között [Cr₅(NC₄H₄)₁₀(OC₄H₈)₄] vegyületben^a

Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)	Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)
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)		

IV. táblázat (folytatás)

Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)	Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)
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}	2,068(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)
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)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. ábrával.

V. táblázat

Kötésszögek hidrogéntől eltérő atomok között a kristályos [Cr₅(NC₄H₄)₁₀(OC₄H₈)₄] vegyületben^a

Típus ^b	Szög, fok	Típus ^b	Szög, fok
N _{1a} Cr ₁ N _{1b}	84,8(1)	Cr ₁ N _{1a} Cr ₂	90,2(1)
N _{1a} Cr ₁ N _{1a} ^c	180,0(-) ^d	Cr ₁ N _{1a} C _{1a}	121,2(2)
N _{1b} Cr ₁ N _{1a} ^c	95,2(1)	Cr ₂ N _{1a} C _{1a}	118,0(2)
N _{1b} Cr ₁ N _{1b} ^c	180,0(-) ^d	Cr ₁ N _{1a} C _{4a}	113,4(2)
		Cr ₂ N _{1a} C _{4a}	110,6(2)
N _{1a} Cr ₂ N _{1b}	82,9(1)	C _{1a} N _{1a} C _{4a}	103,5(3)
N _{1a} Cr ₂ N _{1c}	96,5(1)	Cr ₁ N _{1b} Cr ₂	92,6(1)
N _{1b} Cr ₂ N _{1c}	168,9(1)	Cr ₁ N _{1b} C _{1b}	117,9(2)
N _{1a} Cr ₂ O _{1f}	162,4(1)	Cr ₂ N _{1b} C _{1b}	107,6(3)
N _{1b} Cr ₂ O _{1f}	89,5(1)	Cr ₁ N _{1b} C _{4b}	120,6(3)
N _{1c} Cr ₂ O _{1f}	87,9(1)	Cr ₂ N _{1b} C _{4b}	113,0(3)
		C _{1b} N _{1b} C _{4b}	104,4(3)
N _{1c} Cr ₃ N _{1d}	88,1(1)	Cr ₂ N _{1c} Cr ₃	93,5(1)
N _{1c} Cr ₃ N _{1e}	176,5(1)	Cr ₂ N _{1c} C _{1c}	121,4(3)
N _{1d} Cr ₃ N _{1e}	93,5(1)	Cr ₃ N _{1c} C _{1c}	100,0(2)
N _{1c} Cr ₃ O _{1g}	88,8(1)	Cr ₂ N _{1c} C _{4c}	116,1(2)
N _{1d} Cr ₃ O _{1g}	170,4(1)	Cr ₃ N _{1c} C _{4c}	121,5(2)

V. táblázat (folytatás)

Típus ^b	Szög, fok	Típus ^b	Szög, fok
N _{1c} Cr ₃ O _{1g}	89,1(1)	C _{1c} N _{1c} C _{4e}	104,2(3)
		Cr ₃ N _{1d} C _{1d}	121,3(3)
N _{1a} C _{1a} C _{2a}	110,6(3)	Cr ₃ N _{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 ₃ N _{1e} C _{1e}	126,3(3)
C _{3a} C _{4a} N _{1a}	111,5(3)	Cr ₃ N _{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 ₂ O _{1f} C _{1f}	131,5(2)
C _{3b} C _{4b} N _{1b}	110,1(4)	Cr ₂ O _{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 ₃ O _{1g} C _{1g}	131,9(3)
C _{2c} C _{3c} C _{4c}	107,2(3)	Cr ₃ O _{1g} C _{4g}	118,6(3)
C _{3c} C _{4c} N _{1c}	110,9(4)	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)
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)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. ábrával.

^c A (') jelzéssel ellátott atomokat a -x, -y, -z szimmetriaműveletek kapcsolják össze a jelzés nélküli atomokkal, ahol az (x, y, z) frakcionális koordinátákat az 1. táblázat tartalmazza.

^d A szimmetria miatt szükséges érték, ezért becsült standard deviáció nélkül van feltüntetve.

V. példa

A III. termék Cr(NC₄H₉)₄ képletű részletére egykristályon röntgenvizsgálattal megállapított szerkezetet mutat a 3. ábra. A III. termékre egykristályon röntgenvizsgálattal megállapított szerkezetet mutat a 4. ábra. Az adatgyűjtéshez használt egykristályminta és rögzítésének leírása a következő:

Szín: vörös-narancsszínű

Alak: derékszögű paralelepipedon

Méret: 0,50 × 0,55 × 0,65 mm

Kristály rögzítése: a kristályt vékony falú üvegkapillárisba ragasztjuk, és nitrogénatmoszférában lezárjuk

Kristályorientáció: a kristályt úgy helyezzük el, hogy leghosszabb éle közelítőleg párhuzamos legyen a diffraktométer Φ-tengelelyével

A ω-pásztázás félértékszélessége: 0,86°

A tércsoport és a cellaadatok a következők:

Kristályrendszer: monoklin

Tércsoport és száma: ²C₂/c–C_{2h} (15. számú)

A cellaméret legkisebb négyzetek elve alapján történő közelítése során alkalmazott, számítógép által meghatározott középértékű reflexiók száma:

15 2θ > 25° °C = 20 ± 1°

Rácskonstansok értéke:

a = 9,522(2) (10⁻¹⁰ m) α = 90,00°

V = 2697(1) (10⁻¹⁰ m)³

b = 15,118(2) (10⁻¹⁰ m) β = 98,99(1)° Z = 4

c = 18,967(3) (10⁻¹⁰ m) γ = 90,00°

λ = 0,71073 (10⁻¹⁰ m)

Molekulatömeg: 506,52

Számított sűrűség: 1,248 g/cm³

Lineáris abszorpciós koefficiens: ^{3a} 0,47 mm⁻¹

A VI–X. táblázatok tüntetik fel a kapott paramétereket, amelyeket a 3. és 4. ábrán bemutatott molekulaszervezetek meghatározásához használtunk.

VI. táblázat

Hidrogéntől eltérő atomok atomkoordinátái a kristályos $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}-2OC_4H_8$ vegyületben^a

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták			Ekvivalens izotóp termális paraméter
	10^4x	10^4y	10^4z	$B (10^{-10} m)^2 \times 10^c$
Anion				
Cr	8 ^d	2982(1)	2588 ^d	58(1)
N ₁	1901(4)	2924(2)	3183(2)	56(1)
N ₂	8 ^d	4343(3)	2588 ^d	52(1)
N ₃	8 ^d	1612(3)	2588 ^d	78(2)
C ₁₁	3241(5)	2958(3)	3888(3)	65(2)
C ₁₂	4224(6)	2768(3)	3587(3)	73(2)
C ₁₃	3513(7)	2638(4)	4146(3)	82(2)
C ₁₄	2894(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)	1881(3)	1996(4)	94(2)
C ₃₂	236(7)	213(3)	2189(5)	133(6)
Kation				
Na	2381(2)	6879(1)	1783(1)	69(1)
A kristályosítás oldószere				
O ₁	2863(4)	5188(2)	838(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)	982(4)	128(3)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. és 2. ábrával.^c Az ortogonalizált B_{ij} tenzor 1/3 része.^d A szimmetria miatt szükséges érték, ezért becsült standard deviáció nélkül van feltüntetve.

VII. táblázat

Hidrogéntől eltérő atomok anizotrop termális paraméterei a kristályos $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}-2OC_4H_8$ vegyületben^{a,b}

Atomtípus ^c	Anizotrop termális paraméter $(10^{-10} m)^2 \times 10$					
	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Anion						
Cr	64(1)	34(1)	55(1)	8 ^d	15(1)	8 ^d
N ₁	69(2)	44(2)	56(2)	6(1)	12(1)	6(1)
N ₂	64(3)	39(2)	56(3)	8 ^d	16(2)	8 ^d
N ₃	65(3)	38(2)	187(4)	8 ^d	14(3)	8 ^d
C ₁₁	78(3)	58(2)	78(3)	-6(2)	18(2)	2(2)
C ₁₂	78(3)	62(3)	84(3)	4(2)	7(2)	-8(2)
C ₁₃	183(4)	79(3)	58(3)	22(3)	-8(3)	8(2)
C ₁₄	86(3)	86(3)	58(3)	16(3)	16(2)	5(2)
C ₂₁	66(2)	45(2)	78(3)	-2(2)	15(2)	-6(2)

VII. táblázat (folytatás)

Atomtípus ^c	Anizotrop termális paraméter (10^{-10} m) ² $\times 10$					
	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Anion						
C ₂₂	68(3)	38(2)	185(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)	-28(6)	-44(4)
Kation						
Na	78(1)	57(1)	81(1)	-2(1)	15(1)	-15(1)
A kristályosítás oldószere						
O ₁	188(2)	65(2)	82(2)	-18(2)	38(2)	-16(2)
C ₄₁	222(8)	112(5)	116(5)	-46(5)	92(6)	-22(4)
C ₄₂	192(8)	168(8)	187(5)	12(6)	78(5)	-32(5)
C ₄₃	147(6)	189(6)	177(8)	-27(5)	48(6)	-69(6)
C ₄₄	177(6)	77(4)	124(5)	-21(4)	76(5)	-14(3)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az anizotrop termális paraméter alakja a 8. hivatkozásban van megadva a szerkezettel kapcsolatos tanulmány 6. oldalán.

^c Az atomok jelölése egyezésben van az 1. és 2. ábrával.

^d A szimmetria miatt szükséges érték, ezért becsült standard deviáció nélkül van feltüntetve.

VIII. táblázat

Hidrogéntől eltérő atomok atomkoordinátái a kristályos $\{\text{Na}\}_2\{\text{Cr}(\text{NC}_4\text{H}_4)_4\}-2\text{OC}_4\text{H}_8$ vegyületben^a

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták		
	10 ⁴ x	10 ⁴ y	10 ⁴ z
Anion			
H ₁₁	3456	3881	2541
H ₁₂	5235	2748	3688
H ₁₃	3922	2488	4628
H ₁₄	1341	2679	4164
H ₂₁	1665	4687	3285
H ₂₂	1871	6262	2985
H ₃₁	786	1274	1565
H ₃₂	483	-381	1937
A kristályosítás oldószere			
H _{41a}	2258	5576	-188
H _{41b}	3718	5388	385
H _{42a}	3756	4891	-1
H _{42b}	2464	4348	-583
H _{43a}	995	3787	-39
H _{43b}	2326	3228	377
H _{44a}	2295	3973	1384
H _{44b}	723	4191	969

^a A szerkezeti faktor számításai során a hidrogénatomokat idealizált atomokként vettük figyelembe, amelyek a megfelelő szénatomokon „ülnek”, (a szénatomok Sp²- vagy Sp³-hibridizációját és 0,96 (10^{-10} m) H-C kötéshosszat feltételezve).

^b A hidrogénatomok alsó indexként ugyanazon számjelzéssel vannak ellátva, mint a szénatomok, amelyekhez kovalens kötéssel kapcsolódnak, ahol szükséges az ugyanazon szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatomok megkülönböztetése, további (a vagy b) betűjelzést kapnak az alsó indexben.

IX. táblázat

Hidrogéntől eltérő atomokat tartalmazó anionok kötőhossza és a kötésszöge a kristályos $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}-2OC_4H_8$ vegyületben^a

Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)	Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)
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)		
Típus ^b	Szög, fok	Típus ^b	Szög, fok
N ₁ CrN ₂	92,5(1)	N ₁ C ₁₁ C ₁₂	110,5(5)
N ₁ CrN ₃	87,5(1)	C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	107,3(5)
N ₁ CrN _{1'} ^c	175,1(2)	C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	106,4(5)
N ₂ CrN ₃	180,0(–) ^d	N ₁ C ₁₄ C ₁₃	110,9(5)
		N ₂ C ₂₁ C ₂₂	110,2(4)
CrN ₁ C ₁₁	127,5(3)	C ₂₁ C ₂₂ C _{22'} ^c	106,8(3)
CrN ₁ C ₁₄	127,1(4)	N ₃ C ₃₁ C ₃₂	109,1(6)
C ₁₁ N ₁ C ₁₄	104,9(4)	C ₃₁ C ₃₂ C _{32'} ^c	107,5(5)
CrN ₂ C ₂₁	127,0(2)		
C ₂₁ N ₂ C _{21'} ^c	106,0(5)		
CrN ₃ C ₃₁	126,7(3)		
C ₃₁ N ₃ C _{31'} ^c	106,7(6)		

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. ábrával.

^c A (') jelzéssel ellátott atomokat a –x, –y, 1/2–z szimmetriaműveletek kapcsolják össze a jelzés nélküli atomokkal.

X. táblázat

A hidrogéntől eltérő atomokat tartalmazó kationok és a kristályosítás oldószere és kötőhossza és kötésszöge az $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}-2OC_4H_8$ vegyületben^a

Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)	Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)
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)
Típus ^b	Szög, fok	Típus ^b	Szög, fok
O ₁ NaN _{1'} ^c	128,6(3)	C ₄₁ O ₁ C ₄₄	107,9(5)
O ₁ NaN _{3'} ^c	121,8(3)		
N _{1'} ...NaN _{3'} ^c	59,9(3)	O ₁ C ₄₁ C ₄₂	109,0(7)
		C ₄₁ C ₄₂ C ₄₃	105,0(8)
NaO ₁ C ₄₁	125,7(4)	C ₄₂ C ₄₃ C ₄₄	107,0(7)
NaO ₁ C ₄₄	121,8(4)	O ₁ C ₄₄ C ₄₃	107,6(7)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. ábrával.

^c A (') jelzéssel ellátott atomokat az 1/2–x, 1/2+y, 1/2–z szimmetriaműveletek kapcsolják össze a jelzés nélküli atomokkal.

VI. példa

A $[\text{Cr}(\text{NC}_4\text{H}_9)_5(\text{OC}_4\text{H}_9)]$ képletű egységre egykristályon röntgenvizsgálattal megállapított szerkezetet az 5. ábra, és a VI. termékre a 6. ábra mutat be. Az adatgyűjtéshez használt egykristályminta és rögzítésének leírása a következő:

Szín: bíborvörös

Alak: derékszögű paralelepipedon

Méret: $0,50 \times 0,55 \times 0,63$ mm

Kristály rögzítése: a kristályt vékony falú üvegkapillárisba ragasztjuk, és nitrogénatmoszférában lezárjuk

Kristályorientáció: a kristályt úgy helyezzük el, hogy leghosszabb éle közelítőleg párhuzamos legyen a diffraktométer Φ -tengelyével

A ω -páztázás félértékszélessége: $0,42^\circ$

A tércsoport és a cellaadatok a következők:

Kristályrendszer: monoklin

Tércsoport és száma: $2P_2 - C_2^2$ (4. számú)

A cellaméretetek legkisebb négyzetek elve alapján történő közelítése során alkalmazott, számítógép által meghatározott középértékű reflexiók száma:

$15 \ 2\Theta > 25^\circ \text{ } ^\circ\text{C} = 20 \pm 1^\circ$

Rácskonstansok értéke:

$a = 10,042(2) \text{ (} 10^{-10} \text{ m)} \quad \alpha = 90,00^\circ$

$V = 2162(1) \text{ (} 10^{-10} \text{ m)}^3$

$b = 17,242(4) \text{ (} 10^{-10} \text{ m)} \quad \beta = 106,54(2)^\circ \quad Z = 2$

$c = 13,025(3) \text{ (} 10^{-10} \text{ m)} \quad \gamma = 90,00^\circ$

$\lambda = 0,71073 \text{ (} 10^{-10} \text{ m)}$

Molekulatömeg: 788,93

Számított sűrűség: $1,212 \text{ g/cm}^3$

Lineáris abszorpciós együttható: $3\alpha \ 0,32 \text{ mm}^{-1}$

A XI–XV. táblázatok tüntetik fel a kapott paramétereket, amelyeket az 5. és 6. ábrákon bemutatott molekulaserkezetek meghatározásához használtunk.

XI. táblázat

Hidrogéntől eltérő atomok atomkoordinátái a kristályos $\{\text{Cr}_5(\text{NC}_4\text{H}_9)_5(\text{OC}_4\text{H}_9)\} \{\text{Na}\}_2 - 4\text{OC}_4\text{H}_9$ vegyületben^a

Atomtípus ^b	Fracionális koordináták			Ekvivalens izotóp termális paraméter
	10^4x	10^4y	10^4z	
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)
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)

XI. táblázat (folytatás)

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták			Ekvivalens izotóp termális paraméter
	10 ⁴ x	10 ⁴ y	10 ⁴ z	B (10 ⁻¹⁰ m) ² × 10 ^c
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)
1. kation				
Na ₁	2254(3)	3336(2)	3737(3)	75(1)
2. kation				
Na ₂	1430(3)	974(2)	126(2)	62(1)
A kristályosítás oldószer-molekulái				
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)	145(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)
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)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. és 2. ábrával.

^c Az ortogonalizált B_{ij} tenzor 1/3 része.

XII. táblázat

Hidrogéntől eltérő atomok anizotrop termális paraméterei a kristályos
 $\{\text{Cr}_5(\text{NC}_4\text{H}_4)_5(\text{OC}_4\text{H}_8)\}\{\text{Na}\}_2-4\text{OC}_4\text{H}_8$ vegyületben^{a,b}

Atomtípus ^c	Anizotrop termális paraméter (10 ⁻¹⁰ m) ² × 10					
	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Anion						
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)

XII. táblázat (folytatás)

Atomtípus ^c	Anizotrop termális paraméter (10^{-10} m) ² × 10					
	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
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)
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)
1. kation						
Na ₁	57(2)	71(2)	95(2)	−13(1)	21(2)	−2(2)
2. kation						
Na ₂	68(2)	69(2)	56(2)	−2(1)	30(1)	−3(2)
A kristályosítás oldószer-molekulái						
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)
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)

XII. táblázat (folytatás)

Atomtípus ^c	Anizotrop termális paraméter (10^{-10} m) ² × 10					
	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
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 A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az anizotrop termális paraméter alakja a 8. hivatkozásban van megadva a szerkezettel kapcsolatos tanulmány 6. oldalán.

^c Az atomok jelölése egyezésben van az 1. és 2. ábrával.

XIII. táblázat

Hidrogénatomok atomkoordinátái a kristályos {Cr₅(NC₄H₄)₅(OC₄H₈)} {Na}₂–4OC₄H₈ vegyületben^a

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták		
	10 ⁴ x	10 ⁴ y	10 ⁴ z
Anion			
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	1258
H _{4e}	1999	−107	2676
H _{1fa}	−1447	1250	4520

XIII. táblázat (folytatás)

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták		
	10 ⁴ x	10 ⁴ y	10 ⁴ z
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
A kristályosítás oldószere			
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
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

^a A szerkezeti faktor számításai során a hidrogénatomokat idealizált atomokként vettük figyelembe, amelyek a megfelelő szénatomokon „ülnek”, (a szénatomok Sp²- vagy Sp³-hibridizációját és 0,96 (10⁻¹⁰ m) H–C kötőhosszat feltételezve).

^b A hidrogénatomok alsó indexként ugyanazon szám- és betűjelzéssel vannak ellátva, mint a szénatomok, amelyekhez kapcsolódnak, ahol szükséges és ugyanazon szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatomok megkülönböztetése, további (a vagy b) betűjelzést kapnak az alsó indexben.

XIV. táblázat

Kötéshosszak hidrogéntől eltérő atomok között a $\{\text{Cr}_5(\text{NC}_4\text{H}_4)_5(\text{OC}_4\text{H}_8)\}\{\text{Na}\}_2-4\text{OC}_4\text{H}_8$ vegyületben^a

Típus ^b	Hossz (10^{-10} m)	Típus ^b	Hossz (10^{-10} m)
Cr–N _{1a}	2,035(6)	N _{a1} –O _{1g}	2,314(6)
Cr–N _{1b}	2,056(5)	N _{a1} –O _{1h}	2,271(8)
Cr–N _{1c}	2,044(5)		
Cr–N _{1d}	2,114(5)	N _{a2} –O _{1i}	2,365(7)
Cr–N _{1e}	2,024(6)	N _{a2} –O _{1j}	2,307(7)
Cr–O _{1f}	2,120(6)	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 _{3h} –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)
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 _{1i} –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 _{1c}	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 A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. ábrával.

XV. táblázat

Kötésszögek hidrogéntől eltérő atomok között a kristályos $[\text{Cr}_5(\text{NC}_4\text{H}_4)_{10}(\text{OC}_4\text{H}_8)_4]$ vegyületben^a

Típus ^b	Szög, fok	Típus ^b	Szög, fok
$\text{N}_{1a}\text{CrN}_{1b}$	91,2(2)	$\text{O}_{1g}\text{Na}_1\text{O}_{1h}$	92,3(3)
$\text{N}_{1a}\text{CrN}_{1c}$	91,4(2)	$\text{O}_{1g}\text{Na}_1\text{C}_{1a}$	114,3(3)
$\text{N}_{1a}\text{CrN}_{1d}$	91,1(2)	$\text{O}_{1g}\text{Na}_1\text{N}_{1d}$	139,6(3)
$\text{N}_{1a}\text{CrN}_{1e}$	92,8(2)	$\text{O}_{1g}\text{Na}_1\text{C}_{1d}$	118,0(3)
$\text{N}_{1a}\text{CrO}_{1f}$	178,7(2)	$\text{O}_{1h}\text{Na}_1\text{C}_{1a}$	95,6(3)
$\text{N}_{1b}\text{CrN}_{1c}$	176,2(2)	$\text{O}_{1h}\text{Na}_1\text{N}_{1d}$	127,0(2)
$\text{N}_{1b}\text{CrN}_{1d}$	86,7(2)	$\text{O}_{1h}\text{Na}_1\text{C}_{1d}$	132,1(3)
$\text{N}_{1b}\text{CrN}_{1e}$	93,3(2)	$\text{C}_{1a}\text{Na}_1\text{N}_{1d}$	75,1(2)
$\text{N}_{1b}\text{CrO}_{1f}$	88,5(2)	$\text{C}_{1a}\text{Na}_1\text{C}_{1d}$	103,1(3)
$\text{N}_{1c}\text{CrN}_{1d}$	90,4(2)	$\text{N}_{1d}\text{Na}_1\text{C}_{1d}$	29,3(2)
$\text{N}_{1c}\text{CrN}_{1e}$	89,4(2)		
$\text{N}_{1c}\text{CrO}_{1f}$	88,8(2)	$\text{O}_{1i}\text{Na}_2\text{O}_{1j}$	90,7(3)
$\text{N}_{1d}\text{CrN}_{1e}$	176,1(2)	$\text{O}_{1i}\text{Na}_2\text{C}_{4a}$	109,3(3)
$\text{N}_{1d}\text{CrO}_{1f}$	87,6(2)	$\text{O}_{1i}\text{Na}_2\text{C}_{1c}$	131,5(2)
$\text{N}_{1e}\text{CrO}_{1f}$	88,5(2)	$\text{O}_{1j}\text{Na}_2\text{C}_{4a}$	103,2(2)
		$\text{O}_{1j}\text{Na}_2\text{C}_{1c}$	115,1(3)
$\text{CrN}_{1a}\text{C}_{1a}$	128,7(5)	$\text{C}_{4a}\text{Na}_2\text{C}_{1c}$	103,9(3)
$\text{CrN}_{1a}\text{C}_{4a}$	126,3(5)		
$\text{CrN}_{1b}\text{C}_{1b}$	127,0(4)	$\text{Na}_1\text{O}_{1g}\text{C}_{1g}$	131,4(6)
$\text{CrN}_{1b}\text{C}_{4b}$	127,3(5)	$\text{Na}_1\text{O}_{1g}\text{C}_{4g}$	124,0(8)
$\text{CrN}_{1c}\text{C}_{1c}$	128,5(5)	$\text{Na}_1\text{O}_{1h}\text{C}_{1h}$	132,2(7)
$\text{CrN}_{1c}\text{C}_{4c}$	126,7(5)	$\text{Na}_1\text{O}_{1h}\text{C}_{4h}$	116,6(6)
$\text{CrN}_{1d}\text{C}_{1d}$	127,7(5)	$\text{Na}_2\text{O}_{1i}\text{C}_{1i}$	120,9(8)
$\text{CrN}_{1d}\text{C}_{4d}$	125,7(5)	$\text{Na}_2\text{O}_{1i}\text{C}_{4i}$	126,8(7)
$\text{CrN}_{1e}\text{C}_{1e}$	127,7(5)	$\text{Na}_2\text{O}_{1j}\text{C}_{1j}$	123,1(6)
$\text{CrN}_{1e}\text{C}_{4e}$	126,2(4)	$\text{Na}_2\text{O}_{1j}\text{C}_{4j}$	125,8(5)
$\text{CrO}_{1f}\text{C}_{1f}$	126,4(4)	$\text{C}_{1g}\text{O}_{1g}\text{C}_{4g}$	104,3(8)
$\text{CrO}_{1f}\text{C}_{4f}$	123,1(5)	$\text{C}_{1h}\text{O}_{1h}\text{C}_{4h}$	108,9(9)
		$\text{C}_{1i}\text{O}_{1i}\text{C}_{4i}$	107,8(11)
$\text{C}_{1a}\text{N}_{1a}\text{C}_{4a}$	105,0(6)	$\text{C}_{1j}\text{O}_{1j}\text{C}_{4j}$	107,7(7)
$\text{C}_{2b}\text{N}_{1b}\text{C}_{4b}$	105,2(5)		
$\text{C}_{1c}\text{N}_{1c}\text{C}_{4c}$	104,0(5)	$\text{O}_{1g}\text{C}_{1g}\text{C}_{2g}$	111(1)
$\text{C}_{1d}\text{N}_{1d}\text{C}_{4d}$	106,6(6)	$\text{C}_{1g}\text{C}_{2g}\text{C}_{3g}$	103(1)
$\text{C}_{1e}\text{N}_{1e}\text{C}_{4e}$	106,0(6)	$\text{C}_{2g}\text{C}_{3g}\text{C}_{4g}$	103(1)
		$\text{C}_{3g}\text{C}_{4g}\text{O}_{1g}$	110(1)
$\text{C}_{1f}\text{O}_{1f}\text{C}_{4f}$	110,5(6)	$\text{O}_{1h}\text{C}_{1h}\text{C}_{1h}$	106(1)
		$\text{C}_{1h}\text{C}_{2h}\text{C}_{3h}$	106(1)
$\text{N}_{1a}\text{C}_{1a}\text{C}_{2a}$	111,1(7)	$\text{C}_{2h}\text{C}_{3h}\text{C}_{4h}$	109(1)
$\text{C}_{2a}\text{C}_{2a}\text{C}_{3a}$	106,1(8)	$\text{C}_{3h}\text{C}_{4h}\text{O}_{1h}$	106(1)
$\text{C}_{2a}\text{C}_{3a}\text{C}_{4a}$	107,5(7)	$\text{O}_{1i}\text{C}_{1i}\text{C}_{2i}$	110(2)
$\text{C}_{3a}\text{C}_{4a}\text{N}_{1a}$	110,3(7)	$\text{C}_{1i}\text{C}_{2i}\text{C}_{3i}$	105(2)
$\text{N}_{1b}\text{C}_{1b}\text{C}_{2b}$	110,6(7)	$\text{C}_{2i}\text{C}_{3i}\text{C}_{4i}$	106(2)
$\text{C}_{1b}\text{C}_{2b}\text{C}_{3b}$	107,6(8)	$\text{C}_{3i}\text{C}_{4i}\text{O}_{1i}$	107(1)

XV. táblázat (folytatás)

Típus ^b	Szög, fok	Típus ^b	Szög, fok
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 _{1j} 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 ₁ C _{1a} N _{1a}	95,0(4)
N _{1d} C _{1d} C _{2d}	109,0(7)	Na ₁ C _{1a} C _{2a}	106,7(5)
C _{1d} C _{2d} C _{3d}	107,6(8)	Na ₁ N _{1d} Cr	107,7(3)
C _{2d} C _{3d} C _{4d}	105,4(8)	Na ₁ N _{1d} C _{1d}	72,6(4)
C _{3d} C _{4d} N _{1d}	111,5(7)	Na ₁ N _{1d} C _{4d}	86,4(4)
N _{1e} C _{1e} C _{2e}	111,0(7)	Na ₁ C _{1d} N _{1d}	78,1(4)
C _{1e} C _{2e} C _{3e}	105,2(7)	Na ₁ C _{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 ₂ C _{4a} N _{1a}	90,2(3)
O _{1f} C _{1f} C _{2f}		Na ₂ C _{4a} C _{3a}	104,0(5)
C _{1f} C _{2f} C _{3f}	104,4(7)	Na ₂ C _{1e} N _{1e}	78,1(4)
C _{2f} C _{3f} C _{4f}	105,0(9)	Na ₂ C _{1e} C _{2e}	91,7(6)
C _{3f} C _{4f} O _{1f}	104,9(9)		
	104,7(7)		

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. ábrával.

VII. példa

A nátrium-2,5-dimetil-pirrolid és króm(II)-klorid reakciótermékeként kapott halványkék szilárd anyagot, a VI. terméket aktív katalizátor készítésére használjuk. 5,0 ml (49,1 mmol) 2,5-dimetil-pirrolt feleslegben adagolt nátriummal (petroléterben készült 40 tömeg%-os diszperzió) 125 ml tetrahidrofuranban környezeti hőmérsékleten elkeverünk. A reakcióelegyet nitrogénatmoszféra alatt 12 órán keresztül refluxeltét alatt forraljuk, majd a nátrium feleslegének eltávolítására szűrjük. A nátrium-2,5-dimetil-pirrolidot in situ használjuk, és környezeti hőmérsékleten 3,03 g (27,4 mmol) króm(II)-kloridhoz adjuk. A reakcióelegyet nitrogénatmoszféra alatt 48 órán keresztül refluxeltét alatt forraljuk. A szürkészöld oldatot (közepes porozitású frittel) környezeti hőmérsékleten szűrjük, és az oldószert vákuum alatt eltávolítjuk, majd 12 órán keresztül vákuumban szárazra szivatjuk le, amelynek során szürke/zöld szilárd anyagot nyerünk. Ezt a szürke/zöld szilárd anyagot pentánnal mossuk, ennek során világoskék szilárd anyag alakjában kapjuk a VI. terméket, amelyet szűréssel gyűjtünk össze. A VI. terméket további tisztítás nélkül aktív katalizátor készítésére használjuk.

VIII. példa

Katalizátorok előállítására

Valamennyi polimerizációs kísérletet egy 2 dm³ térfogatú reaktorban végezzük zagyra (részecskékre) jel-

lemző viszonyok között. A hígítószer izobután, és a reaktor hőmérséklete 90 °C. A polimerizálás során a reaktor nyomását 382 MPa értéken tartjuk úgy, hogy szükség szerint etilént adagolunk.

A reaktor töltését a következő módon adagoljuk be. Miután a reaktort 100 °C hőmérsékleten legalább 15 percen keresztül nitrogénárammal öblítettük, a reaktor hőmérsékletét 90 °C-ra csökkentjük, és csekély nitrogénellenáramban beadagoljuk a hordozóra felvitt króm-pirrolid-katalizátor előre bemért mennyiségét. A reaktorba ezután 1 dm³ izobutánt adunk, és végül a reaktor nyomását etilénnel biztosítjuk.

Az etilénfogyást előre kalibrált etilénáramlás-mérővel állapítjuk meg. A cseppfolyós termékelegyből 30 perc reakcióidő után veszünk mintát anélkül, hogy a reaktor nyomását csökkentenénk. Ezt úgy végezzük el, hogy a reaktor aljába benyúló, frittben végződő csővel ellátott acél mintavevő hengert 1,39–2,1 MPa nyomásig megtöltünk. Az ily módon vett mintákat gázkromatográfia és gázkromatográfia-tömegspektrometria segítségével megelemezük. A szelektivitásukat 100%-ra normalizáljuk. Szilárd termékeket úgy kapunk, hogy a reaktort az atmoszférára szellőztetjük, a szilárd anyag-tól a folyadékot dekantálással választjuk el. A szilárd anyagokat ezután 100 °C hőmérsékleten vákuumkémencében szárítjuk, és mérjük. A szilárd termék kitermelését úgy kapjuk meg, hogy a szilárd anyag és katalizátormaradék egyesített tömegét meghatározzuk, és eb-

ből kivonjuk az előre bemért katalizátortöltetet. Az illékony termékek kitermelését úgy határozzuk meg, hogy az áramlásmérővel meghatározott, grammokban kifejezett etilénfogyasztásból kivonjuk a szilárd termékek kitermelését.

Az aktivitás általában 300–1500 g termék/g katalizátor/óra tartományban van a 30 perces kísérleti időre számítva, amint a XVI. táblázatban látható. A kapott terméket általában 97–99,5 tömeg% folyadék és 0,5–3 tömeg% polimer (viasz) reprezentálja. A cseppfolyós frakció általában 85 tömeg% hexén, 11 tömeg% dekén, 2 tömeg% tetradekén a cseppfolyós frakció teljes tömegére vonatkoztatva. A cseppfolyós termékek keverékének maradványát olefinnek nyomnyi mennyiségű eloszlása teszi ki, amely általában a termékkeverék 1–2 tömeg%-át teszi ki, lásd a XVII. táblázatot.

Aktív katalizátorokat króm-pirrolid-komplexekből készítettük a következőkben leírtak szerint. A toluollal és/vagy pentánnal végzett öblítésekhez 15–30 ml folyadékot használunk.

1. kísérlet

0,158 g (THF oldószerben készített) V. terméket 4 órán keresztül nitrogénáramban 80 °C hőmérsékletre hevítünk a maradék THF eltávolítására, majd környezeti hőmérsékleten 15 ml toluollal zagyosítjuk. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 9,0 ml-ét adjuk, és 24 órán keresztül keverjük. TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és az V. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 2,00 g alumínium-foszfátot (P/Al molarány=0,4) adunk, és további 24 órán keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként szűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal mossuk. A 0,3143 g katalizátort közvetlenül a reaktorba töltjük polimerizálás céljára. A katalizátortöltet betöltése után, de az izobután (reaktoroldószer) betöltése előtt 1,0 ml heptánban készült 0,5 tömeg%-os TEA-oldatot adunk a reaktorba, a nyersanyagokban lévő katalizátormérgek kiűzésére.

2. kísérlet

0,081 g (THF oldószerben készített) V. terméket 4 órán keresztül nitrogénáramban 80 °C hőmérsékletre hevítünk a maradék THF eltávolítására, majd környezeti hőmérsékleten 15 ml toluollal zagyosítjuk. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 2,0 ml-ét adjuk, és 24 órán keresztül keverjük. TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és az V. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 1,50 g alumínium-foszfátot (P/Al molarány=0,4) adunk, és további 24 órán keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként szűrjük, kétszer dimetil-benzollal, majd kétszer pentánnal mossuk. A 0,4333 g katalizátort közvetlenül a reaktorba töltjük polimerizálás céljára. A katalizátortöltet betöltése után, de az izobután (reaktoroldószer) betöltése előtt 3,0 ml heptánban készült 0,5 tömeg%-os TEA-oldatot adunk a reaktorba, a nyersanyagokban lévő katalizátormérgek kiűtésére.

3. kísérlet

0,093 g (DME oldószerben készített) V. terméket 15 ml toluollal zagyá alakítunk környezeti hőmérséklet-

ten. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 5,0 ml-ét adjuk, és 24 órán keresztül keverjük. A TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és az V. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 1,0 g alumínium-foszfátot (P/Al molarány=0,4) adunk, és további 24 órán keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként kiszűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal öblítjük. 0,1567 g katalizátort közvetlenül a reaktorba töltünk polimerizálás céljára. 3,0 ml heptánban készült 0,5 tömeg%-os TEA-oldatot a katalizátor betöltése után, de az izobután (reaktoroldószer) betöltése előtt a reaktorba adagolunk a nyersanyagokban lévő katalizátormérgek kiűzésére.

4. kísérlet

0,080 g (THF oldószerben készített) I. terméket 15 ml toluollal zagyá alakítunk környezeti hőmérsékleten. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 6,0 ml-ét adjuk, és 16 órán keresztül keverjük. A TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és az I. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 1,50 g alumínium-foszfátot (P/Al molarány=0,4) adunk, és további 16 órán keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként kiszűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal öblítjük. 1,1988 g katalizátort közvetlenül a reaktorba töltünk polimerizálás céljára.

5. kísérlet

0,079 g (THF oldószerben készített) II. terméket 15 ml toluollal zagyá alakítunk környezeti hőmérsékleten. Az oldathoz TEA toluollal készített 1,9 mólos oldatának 2,0 ml-ét adjuk, és 8 órán keresztül keverjük. A TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és a II. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 0,50 g alumínium-foszfátot (P/Al molarány=0,4) adunk, és további 16 órán keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként kiszűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal öblítjük. 0,4829 g katalizátort közvetlenül a reaktorba töltünk polimerizálás céljára.

6. kísérlet

0,071 g (THF oldószerben készített) V. terméket 4 órán keresztül nitrogénáramban 80 °C hőmérsékletre hevítünk a maradék THF eltávolítására, majd környezeti hőmérsékleten 15 ml toluollal zagyosítjuk. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 2,0 ml-ét adjuk, és 1 órán keresztül keverjük. TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és az V. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 2,52 g SiO₂-ot adunk, és további 2 percen keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként szűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal mossuk. Az összes katalizátort közvetlenül a reaktorba töltjük polimerizálás céljára.

7. kísérlet

0,103 g (THF oldószerben készített) II. terméket 15 ml toluollal zagyá alakítunk környezeti hőmérsékleten. Az oldathoz TEA toluollal készített 1,9 mólos oldatának 1,0 ml-ét adjuk, és 10 percen keresztül keverjük. A TEA adagolását követően azonnal barna oldat

keletkezik, és a II. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 2,27 g alumínium-foszfátot adunk, és további 2 per-
cen keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként kiszűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal öblítjük. 1,2926 g katalizátort közvetlenül a reaktorba töltünk polimerizálás céljára.

8. kísérlet

0,120 g (THF oldószerben készített) I. terméket 15 ml toluollal zaggyá alakítunk környezeti hőmérsékleten. Az oldathoz TEA toluollal készített 1 mólos oldatának 2,0 ml-ét adjuk, és 2 napon keresztül keverjük. A TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és az I. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 1,0 g SiO_2 -ot adunk, és további 3 héten keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként kiszűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal öblítjük. Az összes katalizátort közvetlenül a reaktorba töltünk polimerizálás céljára.

9. kísérlet

0,106 g (THF oldószerben készített) III. terméket 15 ml toluollal zaggyá alakítunk környezeti hőmérsékleten. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1,9 mólos oldatának 2,5 ml-ét adjuk, és 2 órán keresztül keverjük. A TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és a III. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 0,65 g alumínium-foszfátot (P/Al molarány=0,4) adunk, és további 2 órán keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként kiszűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal öblítjük. Az összes katalizátort közvetlenül a reaktorba töltünk polimerizálás céljára. 1,5 ml pentánban készült 1,0 tömeg%-os TEA-oldatot a katalizátor betöltése után, de az izobután (reaktoroldószer) betöltése előtt a reaktorba adagolunk a nyersanyagokban lévő katalizátormérgek kiűzésére.

10. kísérlet

0,030 g (THF oldószerben készített) V. terméket 4 órán keresztül nitrogénáramban 80 °C hőmérsékletre hevítünk a maradék THF eltávolítására, majd környezeti hőmérsékleten 15 ml toluollal zaggyosítjuk. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 3,0 ml-ét adjuk, és 16 órán keresztül keverjük. TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és az V. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 2,0 g alumínium-foszfátot (P/Al arány=0,9) adunk, és további 16 órán keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként szűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal mossuk. 0,322 g katalizátort közvetlenül a reaktorba töltjük polimerizálás céljára.

11. kísérlet

0,067 g (THF oldószerben készített) V. terméket 15 ml toluollal zaggyá alakítunk környezeti hőmérsékleten. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 4,0 ml-ét adjuk, és 24 órán keresztül keverjük. A TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és az V. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 1,0 g alumínium-foszfátot (P/Al molarány=0,4) adunk, és további 24 órán keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként ki-

szűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal öblítjük. Az összes katalizátort közvetlenül a reaktorba töltünk polimerizálás céljára. 3,0 ml heptánban készült 0,5 tömeg%-os TEA-oldatot a katalizátor betöltése után, de az izobután (reaktoroldószer) betöltése előtt a reaktorba adagolunk a nyersanyagokban lévő katalizátormérgek kiűzésére.

12. kísérlet

0,073 g (THF oldószerben készített) V. terméket 4 órán keresztül nitrogénáramban 80 °C hőmérsékletre hevítünk a maradék THF eltávolítására, majd környezeti hőmérsékleten 15 ml toluollal zaggyosítjuk. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 6,0 ml-ét adjuk, és 24 órán keresztül keverjük. TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és az V. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 7,0 g P/SiO_2 -ot adunk, további 24 órán keresztül keverjük, miközben közel színtelenné válik. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként szűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal mossuk. A 2,85 g katalizátort közvetlenül a reaktorba töltjük polimerizálás céljára.

13. kísérlet

0,125 g II. terméket 4 órán át környezeti hőmérsékleten 15 ml dietil-benzollal zaggyosítjuk. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 9,0 ml-ét adjuk, és 8 órán keresztül keverjük. TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és a II. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 2,0 g $\text{F/Al}_2\text{O}_3$ -ot adunk, további 12 órán keresztül keverjük, miközben közel színtelenné válik. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként szűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal mossuk. A 0,5477 g katalizátort közvetlenül a reaktorba töltjük polimerizálás céljára.

14. kísérlet

0,125 g VI. terméket környezeti hőmérsékleten 15 ml toluollal zaggyosítjuk. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 1,5 ml-ét adjuk, és 10 per-
cen keresztül keverjük. TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és a VI. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 2,0 g SiO_2 -ot adunk, további 1 per-
cen keresztül keverjük, miközben közel színtelenné válik. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként szűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal mossuk. Az összes katalizátort közvetlenül a reaktorba töltjük polimerizálás céljára.

15. kísérlet

0,30 g (DME oldószerben készített) V. terméket 15 ml dimetoxi-etánban oldunk, amelynek során zöld oldat keletkezik. Ezt az oldatot ezután 2,00 g alumínium-foszfáttal (P/Al molarány=0,4) keverjük össze, és a keverést 1 órán keresztül folytatjuk. A hordozóra felvitt zöld anyagot az oldatból kiszűrjük, dimetoxi-etánnal öblítjük, és 90 °C hőmérsékleten nitrogénáramban szárítjuk. A kapott anyagot ezután 15 ml toluollal és 3 ml trietil-alumíniummal (Aldrich-gyártmányú, hexánnal készült 1,0 mólos oldat) további 3 órán keresztül keverjük. A barna, hordozón lévő katalizátort szűrés-
sel összegyűjtjük, pentánnal öblítjük, és vákuum alatt szárítjuk. 0,4609 g katalizátort közvetlenül a reaktorba

viszünk polimerizálás céljából. TEA 0,5 tömeg%-os, heptánban készült oldatának 3,0 ml-ét a katalizátor betöltése után, de az izobután (reaktoroldószer) betöltése előtt a reaktorba adagoljuk a nyersanyagokban lévő katalizátormérgek kiűzésére.

16. kísérlet

0,058 g (THF oldószerben készített) V. terméket 4 órán keresztül nitrogénáramban 80 °C hőmérsékletre hevítünk a maradék THF eltávolítására, majd környezeti hőmérsékleten 15 ml toluollal zagysítjuk. Az oldathoz TEA hexánnal készített 1 mólos oldatának 4,0 ml-ét adjuk, és 2 órán keresztül keverjük. TEA adagolását követően azonnal barna oldat keletkezik, és az V. termék teljesen feloldódik. Az oldathoz 1,0 g alumínium-foszfátot (P/Al mólarány=0,4) adunk, és további 1 órán keresztül keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként szűrjük, kétszer benzollal, majd kétszer pentánnal mossuk. Az összes katalizátort közvetlenül a reaktorba töltjük polimerizálás céljára. A katalizátortöltet betöltése után, de az izobután (reaktoroldószer) betöltése előtt 3,0 ml heptánban készült 0,5 tömeg%-os TEA-oldatot adunk a reaktorba, a nyersanyagokban lévő katalizátormérgek kiűzésére.

17. kísérlet

0,1610 g I. terméket 90 °C hőmérsékleten közvetlenül a reaktorba töltünk. A reaktorba adagolunk 1 dm³ izobutánt, és etilénnel a nyomást 3,82 MPa értékre állítjuk be. Etilénfogyás nem volt észlelhető, ezért 0,35 MPa nyomásnak megfelelő mennyiségű hidrogént adagolunk a reaktorba, amely nem váltott ki etilénfogyasztást. Etilénfogyasztást 2,0 ml hexánban készült 1 mólos TEA-oldat adagolása váltott ki.

18. kísérlet

0,3528 g VI. terméket 90 °C hőmérsékleten közvetlenül a reaktorba töltünk. A reaktorba adagolunk 1 dm³ izobutánt, és etilénnel a nyomást 3,82 MPa értékre állít-

juk be. Etilénfogyás nem volt észlelhető, ezért 2,0 ml hexánban készült 1 mólos TEA-oldatot adagoltunk, amely nem váltott ki etilénfogyasztást.

19. kísérlet

5 0,3482 g VI. terméket 90 °C hőmérsékleten közvetlenül a reaktorba adagolunk. A reaktorba adagolunk 2,0 ml hexánban készült 1 mólos TEA-oldatot is 1 dm³ izobután beadagolása előtt. A reaktort 3,82 MPa nyomásig megtöltjük etilénnel. Etilénfogyasztás nem észlelhető, ezért 0,21 MPa nyomásnak megfelelő hidrogént töltünk a reaktorba, ami etilénfogyasztást vált ki.

20. kísérlet

0,202 g (DME oldószerben készített) V. terméket, toluolban készített 6,0 ml 1,9 mólos TEA és 2,0 g alumínium-foszfát (P/Al mólarány=0,4) környezeti hőmérsékleten 15 ml toluollal keverjük. Az összekeverés során azonnal barna oldat keletkezik, és az V. termék teljesen feloldódik. A barna oldatot 48 óráig keverjük. A hordozóra felvitt katalizátort az oldatból barna szilárd anyagként kiszűrjük, kétszer toluollal, majd kétszer pentánnal öblítjük. 0,0671 g katalizátort közvetlenül a reaktorba töltünk polimerizálás céljára. 1,0 ml 0,5 tömeg%-os TEA heptános oldatát a katalizátor betöltése után, de az izobután (reaktoroldószer) betöltése előtt a reaktorba adagolunk a nyersanyagokban lévő katalizátormérgek kiűzésére.

30 A XVI. táblázatban lévő adatok azt mutatják, hogy a találmány szerinti eljárással előállított krómvegyületek vagy hordozóra felvive (1–16., 20. kísérletek), vagy hordozómentesen (17–19. kísérletek) alkalmazhatók olefin polimerizálására és/vagy trimerizálására. Ezen túl a körülmények megválaszthatók úgy, hogy a trimerizált termék mennyisége növekedjen (1–5. és 9. kísérletek), vagy nagyobb kitermeléssel szilárd vagy polimer terméket nyerjünk (6., 7. és 13. kísérletek). Az 1., 3. és 20. kísérletek igazolják, hogy nagy aktivitás érhető el.

XVI. táblázat

Kísérlet ^a	Katalizátor	Hordozó ^b	Termék (tömeg%)	Aktivitás ^c
1.	(V)/TEA/toluol	AlPO ₄	98,4% folyadék, 1,6% szilárd	1030
2.	(V)/TEA/dietil-benzol	AlPO ₄	99,4% folyadék, 0,6% szilárd	730
3.	(V)/TEA/toluol	AlPO ₄	99,4% folyadék, 0,6% szilárd	1450
4.	(I)/TEA/toluol	AlPO ₄	98,6% folyadék, 1,4% szilárd	360
5.	(II)/TEA/toluol	AlPO ₄	98,2% folyadék, 1,8% szilárd	580
6.	(V)/TEA/toluol	SiO ₂	89,0% folyadék, 11,0% szilárd	80
7.	(II)/TEA/toluol	Al ₂ O ₃	55,8% folyadék, 44,2% szilárd	50
8.	(I)/TEA/toluol	SiO ₂	93,3% folyadék, 6,7% szilárd	400
9.	(III)/TEA/toluol	AlPO ₄	99,8% folyadék, 0,2% szilárd	100
10.	(V)/TEA/toluol	AlPO ₄ (.9)	96,8% folyadék, 3,2% szilárd	930
11.	(V)/TEA/pentán	AlPO ₄	(nyomokban) folyadék, (nyomokban) szilárd	nem reaktív
12.	(V)/TEA/toluol	P/SiO ₂	98,1% folyadék, 1,9% szilárd	90

XVI. táblázat (folytatás)

Kísérlet ^a	Katalizátor	Hordozó ^b	Termék (tömeg%)	Aktivitás ^c
13.	(II)/TEA/dietil-benzol	F/Al ₂ O ₃	88,0% folyadék, 12,0% szilárd	300
14.	(VI)/TEA/toluol	SiO ₂	94,3% folyadék, 5,7% szilárd	40
15.	(V)/DME	AlPO ₄	98,0% folyadék, 2,0% szilárd	550
16.	(V)/TEA/benzol	AlPO ₄	99,1% folyadék, 0,9% szilárd	500
17.	(I)/TEA	–	98,3% folyadék, 1,7% szilárd	340
18.	(VI)/TEA	–	99,4% folyadék, 0,6% szilárd	180
19.	(VI)/TEA	–	98,1% folyadék, 1,9% szilárd	230
20.	(V)/TEA	AlPO ₄	99,5% folyadék, 0,5% szilárd	2760

Megjegyzések a XVI. táblázathoz:

^a Az összes kísérletet 90 °C hőmérsékleten, izobután oldószerben, 3,82 Mpa nyomáson végeztük.

^b A P/Al mólarány=0,4, kivéve a 10. kísérletet, amelyben a P/Al mólarány=0,9.

^c A g termék/g króm/óra adatok 30 perces kísérleti időtartamból számítottak

^d Kísérleti hiba miatt a tényleges értéknél kisebbnek véljük, a valóságos értékre vonatkozó becslés: 2000.

XVII. táblázat

Kísérlet	C4	1-hexán	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

IX. példa

A 7. és 8. ábrán bemutatott

Cr(NC₄H₉)₃Cl(O₂C₂H₄(CH₃)₂)₃Na és a 9. ábrán bemutatott Cr(NC₄H₉)₃Cl(O₂C₂H₄(CH₃)₂) struktúrák kristályszerkezetét egykristályon röntgenvizsgálattal állapítjuk meg. Ezeket a kristályokat a III. példában leírtak szerint kapjuk. Röntgenvizsgálatra alkalmas minőségű kristályokat azonban úgy nyerünk, ha a sötétzöld szűrt oldatot mintegy 2 napon keresztül környezeti hőmérsékleten és nyomáson inert atmoszférában, mint nitrogénben tartjuk. A C₂₄H₄₂N₃O₆CrNaCl összegképletre vonatkozó elemanalízis:

számított: C 49,78 tömeg% H 7,31 tömeg%

N 7,26 tömeg%

talált: C 49,80 tömeg% H 7,39 tömeg%

N 7,18 tömeg%.

Az adatgyűjtéshez használt egykristályminta és rögzítésének leírása a következő:

Szín: zöldesfekete

Alak: derékszögű paralelepipedon

Méret: 0,44 × 0,62 × 0,62 mm

Kristály rögzítése: a kristályt nitrogénatmoszférában epoxigyantával vékony falú üvegkapillárisba zárjuk

Kristályorientáció: a kristályt úgy helyezzük el, hogy egyik hosszabb éle közelítőleg párhuzamos legyen a diffraktométer Φ-tengelyével

A ω-páztázás félértékszélessége: 0,38°

A tércsoport és a cellaadatok a következők:

Kristályrendszer: monoklin

Tércsoport és száma: ²P₂/c–C_{2h}⁵ (14. számú)

A cellaméreték legkisebb négyzetek elve alapján történő közelítése során alkalmazott, számítógép által meghatározott középértékű reflexiók száma:

15 2Θ > 25° °C = 20 ± 1°

Rácskonstansok értéke:

a = 8,135(2) (10⁻¹⁰ m) α = 90,00°

V = 3027(1) (10⁻¹⁰ m)³

b = 22,337(5) (10⁻¹⁰ m) β = 91,67(2)° Z = 4

c = 16,667(4) (10⁻¹⁰ m) γ = 90,00°

λ = 0,71073 (10⁻¹⁰ m)

Molekulatömeg: 579,05

Számított sűrűség: 1,271 g/cm³

Lineáris abszorpciós együttható: ^{3a} 0,51 mm⁻¹

A XVIII–XXII. táblázatok tüntetik fel a kapott paramétereket, amelyeket a 7. és 8. ábrán bemutatott molekulaszervezetek meghatározásához használtunk.

XVIII. táblázat

Hidrogéntől eltérő atomok atomkoordinátái a kristályos $[\text{Cr}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3\text{Cl}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)_3\text{Na}]$ vegyületben^a

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták			Ekvivalens izotóp termális paraméter
	10^4x	10^4y	10^4z	$B (10^{-10} \text{ m})^2 \times 10^c$
Cr	-1030(1)	559(1)	3005(1)	30(1)
Cl	135(1)	-26(1)	1981(1)	41(1)
N _a	-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)
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)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becslött standard deviációja.^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. ábrával.^c Az ortogonalizált B_{ij} tenzor 1/3 része.

XIX. táblázat
Hidrogéntől eltérő atomok anizotrop termális paraméterei a kristályos
[Cr(NC₄H₄)₃Cl(O₂C₂H₄(CH₃)₂)₃Na] vegyületben^{a,b}

Atomtípus ^c	Anizotrop termális paraméter (10 ⁻¹⁰ m) ² × 10					
	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)
N _a	47(1)	48(1)	44(1)	0(1)	3(1)	-4(1)
N _i	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)
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}	116(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)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az anizotrop termális paraméter alakja a 8. hivatkozásban van megadva a szerkezettel kapcsolatos tanulmány 6. oldalán.

^c Az atomok jelölése egyezéskben van az 1. ábrával.

XX. táblázat

Hidrogénatomok atomkoordinátái a kristályos $[\text{Cr}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3\text{Cl}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)_3\text{Na}]$ vegyületben^a

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták		
	10^4x	10^4y	10^4z
H ₁₁	-4089	350	1823
H ₁₂	-6043	-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
H _{4aa}	-256	-834	3484
H _{4ab}	926	-806	4242
H _{4ac}	1586	-646	3395
H _{1ba}	-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 _{3ca}	-3168	-1848	3661
H _{3cb}	-1397	-1884	4055
H _{3cc}	-2164	-2446	3624

XX. táblázat (folytatás)

Atomtípus ^b	Frakcionális koordináták		
	10 ⁴ x	10 ⁴ y	10 ⁴ z
H _{4ca}	456	-1357	454
H _{4cb}	2033	-1690	780
H _{4cc}	1756	-1015	996

Megjegyzések a XX. táblázathoz:

- ^a A hat metilcsoportot mereven elforduló molekularészként közelítettük Sp³-hibridizáció és 0,96 (10⁻¹⁰ m) kötéshossz feltételezésével. Valamennyi metilcsoport kezdeti orientációját a hidrogénatomok Fourier-pozícióinak különbségéből határoztuk meg. A metilcsoportok végső orientációját a három rotációs paraméter útján határoztuk meg. A mereven elfordulóknak feltételezett metilcsoportok közelítése 103°–115° tartományba eső O–C–H szöveget eredményezett. A fennmaradó hidrogénatomokat a szerkezeti faktor számításai során idealizált atomként vettük figyelembe, amelyek a megfelelő szénatomokon „ülnek” (a szénatomok Sp²- vagy Sp³-hibridizációját és 0,96 (10⁻¹⁰ m) kötéshosszat feltételezve). A hidrogénatomok izotrop termális paramétereként a hozzá kovalens kötéssel kapcsolódó szénatom ekvivalens izotrop termális paraméterének 1,2-szeresét vettük.
- ^b A hidrogénatomok alsó indexként ugyanazon jelzéssel vannak ellátva, mint a szénatomok, amelyekhez kapcsolódnak, ahol szükséges az ugyanazon szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatomok megkülönböztetése, további (a, b vagy c) betűjelzést kapnak az alsó indexben.

XXI. táblázat

Kötéshosszak hidrogéntől eltérő atomok között a [Cr(NC₄H₄)₃Cl(O₂C₂H₄(CH₃)₂)₃Na] vegyületben^a

Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)	Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)
Cr–Cl	2,369(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}	1,448(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)		
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)

XXI. táblázat (folytatás)

Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)	Típus ^b	Hossz (10 ⁻¹⁰ m)
Na–C ₁₄	3,104(5)	Na–O _{2c}	2,408(5)
Na–C _{g1} ^c	2,788(–)		

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becült standard deviációja.

^b Az atomok jelölése egyezésben van az 1. ábrával.

^c A C_{g1} szimbólumot az N₁, C₁₁, C₁₂, C₁₃ és C₁₄ atomokat tartalmazó 5 tagú gyűrű gravitációs középpontjának jelölésére használjuk, ezt az értéket ezért becült standard deviáció nélkül tüntetjük fel.

XXII. táblázat

Kötésszögek hidrogéntől eltérő atomok között a kristályos [Cr(NC₄H₄)₃Cl(O₂C₂H₄(CH₃)₂)₃Na] vegyületben^a

Típus ^b	Szög, fok	Típus ^b	Szög, fok
ClCrN ₁	89,1(1)	ClCrN ₂	173,9(1)
N ₁ CrN ₂	94,0(1)	ClCrN ₃	94,5(1)
N ₁ CrN ₃	93,5(1)	N ₂ CrN ₃	90,5(1)
ClCrO _{1a}	86,9(1)	N ₁ CrO _{1a}	171,9(1)
N ₂ CrO _{1a}	89,4(1)	N ₃ CrO _{1a}	93,8(1)
ClCrO _{2a}	88,9(1)	N ₁ CrO _{2a}	94,7(1)
N ₂ CrO _{2a}	85,7(1)	N ₃ CrO _{2a}	171,2(1)
O _{1a} CrO _{2a}	78,2(1)		
CrN ₁ C ₁₁	124,4(3)	C ₁₁ N ₁ C ₁₄	105,7(3)
CrN ₁ C ₁₄	128,6(3)	C ₂₁ N ₂ C ₂₄	106,1(4)
CrN ₂ C ₂₁	126,6(3)	C ₃₁ N ₃ C ₃₄	106,0(3)
CrN ₂ C ₂₄	126,5(3)		
CrN ₃ C ₃₁	125,0(3)	CrO _{1a} C _{1a}	113,5(2)
CrN ₃ C ₃₄	128,3(3)	CrO _{1a} C _{3a}	122,5(3)
		C _{1a} O _{1a} C _{3a}	110,5(3)
N ₁ C ₁₁ C ₁₂	110,3(4)	CrO _{2a} C _{2a}	107,4(2)
C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	106,9(4)	CrO _{2a} C _{4a}	124,9(3)
C ₁₂ C ₁₂ C ₁₄	106,5(4)	C _{2a} O _{2a} C _{4a}	111,8(3)
N ₁ C ₁₄ C ₁₃	110,6(4)	C _{1b} O _{1b} C _{3b}	114,7(4)
N ₂ C 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 ₂ C ₂₄ C ₂₃	109,7(4)		
N ₃ C 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 ₃ C 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)	O _{1b} NaO _{2b}	67,4(2)

XXII. táblázat (folytatás)

Típus ^b	Szög, fok	Típus ^b	Szög, fok
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 ₁ NaC ₁₁	25,9(2)		
N ₁ NaC ₁₄	25,5(2)	N ₁ NaC ₁₂	43,8(2)
C ₁₁ NaC ₁₂	27,0(2)	N ₁ NaC 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)

^a A zárójelben lévő számok az utolsó szignifikáns számjegy becsült standard deviációja.

^b Az atomok jelölése egyezéshen van az 1. ábrával.

^c A C_{g1} szimbólumot az N₁, C₁₁, C₁₂, C₁₃ és C₁₄ atomokat tartalmazó 5 tagú gyűrű gravitációs középpontjának jelölésére használjuk, ezt az értéket ezért becsült standard deviáció nélkül tüntetjük fel.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. (I) általános képletű vegyületek,
 $\{[Cr_m(LIG^1)_r(LIG^2)_s]Me_t(LIG^2)_u\}$ (I)
 amely képletben

LIG¹ jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoporttal egy- vagy kétszeresen helyettesített pirrol,
 LIG² jelentése tetrahydrofuran és di(1–6 szénatomos)alkoxi-(1–8 szénatomos)alkánok közül választott oldószer,

Me jelentése alkálifématom, és
 m, r, s, t és u értéke az alábbi:

m	r	s	t	u
5	10	4	0	0
1	4	0	0	0
1	4	0	2	2
1	5	1	0	0
1	5	1	4	4

2. Az 1. igénypont szerinti Cr₅(C₄H₄N)₁₀(OC₄H₈)₄ képletű vegyület.

3. Az 1. igénypont szerinti [Cr(C₄H₄N)₄][Na]₂(OC₄H₈)₂ képletű vegyület.

4. Az 1. igénypont szerinti [Cr(C₄H₄N)₅(OC₄H₈)₄] képletű vegyület.

5. Az 1. igénypont szerinti [Cr(C₄H₄N)₅(OC₄H₈)₄][Na]₂(OC₄H₈)₄ képletű vegyület.

6. (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (I') általános képletű vegyületek,
 $\{[Cr_m(LIG^1)_r(LIG^2)_s]Me_t(LIG^2)_u\}$ (I')
 amely képletben

LIG¹ jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoporttal egy- vagy kétszeresen helyettesített pirrol,

25 LIG² jelentése di(1–6 szénatomos)alkoxi-(1–8 szénatomos)alkánok közül választott oldószer,
 Me jelentése alkálifématom, és
 m, r, s, t és u értéke az alábbi:

m	r	s	t	u
5	10	4	0	0
1	4	0	0	0
1	4	0	2	2
1	5	1	0	0
1	5	1	4	4

7. A 6. igénypont szerinti [Cr(C₄H₄N)₄] képletű vegyület.

8. Eljárás (I) általános képletű vegyületek
 $\{[Cr_m(LIG^1)_r(LIG^2)_s]Me_t(LIG^2)_u\}$ (I)
 – amely képletben

LIG¹ jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoporttal egy- vagy kétszeresen helyettesített pirrol,
 LIG² jelentése tetrahydrofuran és di(1–6 szénatomos)alkoxi-(1–8 szénatomos)alkánok közül választott oldószer,

Me jelentése alkálifématom, és
 m, r, s, t és u értéke az alábbi:

m	r	s	t	u
5	10	4	0	0
1	4	0	0	0
1	4	0	2	2
1	5	1	0	0
1	5	1	4	4

– előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy krómvegyület, adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoporttal egy- vagy kétszeresen helyettesített alkálifém-pirrolok közül választott fémamid, valamint tetrahidrofurán és di(1–6 szénatomos)alkoxi-(1–8 szénatomos)alkánok közül választott oldószerkeletét inert körülmények között az oldószer forráspontjáiig terjedő hőmérsékleten reagáltatjuk, ahol a krómvegyület és a fémamid mólárányát 1:0,5 és 1:10 közötti értékként választjuk meg, és adott esetben a kapott vegyületet ismert módon elválasztjuk és/vagy tisztítjuk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy krómvegyületként krómsava(ka)t, króm-halogenide(ke)t vagy azok keverékét használjuk.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy króm-halogenidként króm(II)-kloridot, króm(III)-kloridot vagy azok keverékét használjuk.

11. A 8–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciópartnerek elegyét cseppfolyós állapotban tartjuk.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciópartnerek elegyét 1 perc és 1 hét közötti időtartamig tartjuk cseppfolyós állapotban.

13. A 8–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciópartnerek elegyét visszacsépegető hűtő alatt forraljuk.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióelegyet szűrve a reakció melléktermékeit eltávolítjuk.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szűrés útján kapott folyadékot kezelve szilárd anyagot állítunk elő.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szűrés útján kapott folyadékot lassan bepároljuk.

17. A 15. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szűrés útján kapott folyadékot apoláros oldószerekkel kezeljük.

18. A 8. és 11–17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 1 mol króm(II)-kloridot 2 mol nátrium-pirrollal és tetrahidrofuránnal reagáltatunk.

19. A 8. és 11–17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a króm(II)-kloridot feleslegben lévő nátrium-pirrollal és tetrahidrofuránnal reagáltatjuk.

20. A 8. és 11–17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a króm(III)-kloridot dimetil-pirrol és tetrahidrofurán feleslegével reagáltatjuk.

21. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (I') általános képletű vegyületek $\{[Cr_m(LIG^1)_r(LIG^2)_s]Me_t(LIG^2)_u\}$ (I')

– amely képletben
LIG¹ jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoporttal egy- vagy kétszeresen helyettesített pirrol,
LIG² jelentése di(1–6 szénatomos)alkoxi-(1–8 szénatomos)alkánok közül választott oldószer,
Me jelentése alkálifématom, és
m, r, s, t és u értéke az alábbi:

m	r	s	t	u
5	10	4	0	0
1	4	0	0	0
1	4	0	2	2
1	5	1	0	0
1	5	1	4	4

10 – előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy krómvegyület, adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoporttal egy- vagy kétszeresen helyettesített alkálifém-pirrolok közül választott fémamid, valamint di(1–6 szénatomos)alkoxi-(1–8 szénatomos)alkánok közül választott oldószerkeletét inert körülmények között az oldószer forráspontjáiig terjedő hőmérsékleten reagáltatjuk, ahol a krómvegyület és a fémamid mólárányát 1:0,5 és 1:10 közötti értékként választjuk meg, és adott esetben a kapott vegyületet ismert módon elválasztjuk és/vagy tisztítjuk.

20 22. A 21. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy krómvegyületként krómsava(ka)t, króm-halogenide(ke)t vagy azok keverékét használjuk.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy króm-halogenidként króm(II)-kloridot, króm(III)-kloridot vagy azok keverékét használjuk.

24. A 21–23. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciópartnerek elegyét cseppfolyós állapotban tartjuk.

25. A 24. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciópartnerek elegyét 1 perc és 1 hét közötti időtartamig tartjuk cseppfolyós állapotban.

26. A 21–25. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciópartnerek elegyét visszacsépegető hűtő alatt forraljuk.

27. A 26. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióelegyet szűrve a reakció melléktermékeit eltávolítjuk.

28. A 27. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szűrés útján kapott folyadékot kezelve szilárd anyagot állítunk elő.

29. A 28. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szűrés útján kapott folyadékot lassan bepároljuk.

30. A 28. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szűrés útján kapott folyadékot apoláros oldószerekkel kezeljük.

31. A 21. és 24–30. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 1 mol króm(III)-kloridot 3 mol nátrium-pirrollal és dimetoxi-etán feleslegével reagáltatjuk.

32. Eljárás olefinek trimerizálását és/vagy polimerizálását katalizáló krómvegyületeket tartalmazó katalizátorok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

a) egy 8. igénypont szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületet – amely képletben LIG¹, LIG² és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke a 8. igénypontban megadott – a periódusos rendszer III. oszlopába tartozó fém-(1–8 szénatomos)alkilek és Lewis-savak közül választott aktiválószerrel reagáltatunk, vagy

b) egy 8. igénypont szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületet – amely képletben LIG^1 , LIG^2 és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke a 8. igénypontban megadott – a periódusos rendszer III., IV. és V. oszlopába tartozó elemek – adott esetben a periódusos rendszer V. vagy VII. oszlopába tartozó elemekkel adalékolt – oxidjai vagy kettős oxidjai közül választott szervesetlen katalizátorhordozóval keverünk össze, majd a kapott zagyhoz – a periódusos rendszer III. oszlopába tartozó fém-(1–8 szénatomos)alkilek és Lewis-savak közül választott – aktiválószerrel adunk, amelyet előnyösen adott esetben 1–8 szénatomos alkoxicsoporthal egyszerűen vagy többszörösen helyettesített benzol közül választott szénhidrogén oldószerben oldunk, vagy

c) egy 8. igénypont szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületet – amely képletben LIG^1 , LIG^2 és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke a 8. igénypontban megadott – a b) eljárásváltozat szerinti szénhidrogén oldószerrel és aktiválószerrel elegyítünk, a kapott elegyet keverjük, majd a katalizátorhordozót hozzáadjuk, és/vagy a kapott eleggyel érintkeztetjük, ahol 1 g krómvegyületre vonatkoztatva legfeljebb 200 g aktiválószerrel, és adott esetben 1 g katalizátorhordozóra vonatkoztatva 0,001–5 g krómvegyületet használunk.

33. Eljárás olefinek trimerizálását és/vagy polimerizálását katalizáló krómvegyületeket tartalmazó katalizátorok előállítására, azzal jellemezve, hogy

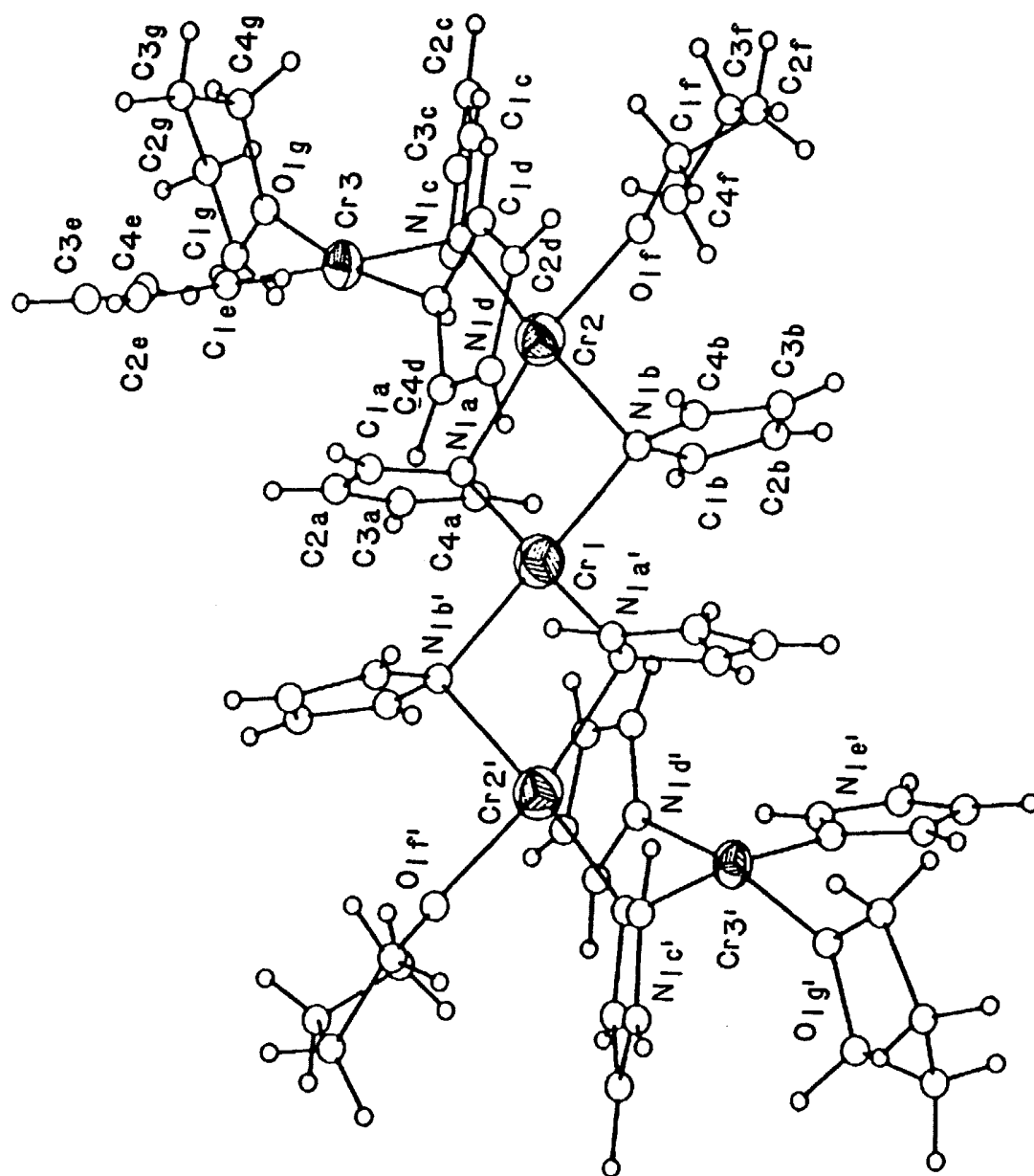
a) egy 21. igénypont szerinti eljárással előállított (I') általános képletű vegyületet – amely képletben LIG^1 , LIG^2 és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke a 21. igénypontban megadott – a periódusos rendszer III. oszlopába tartozó fém-(1–8 szénatomos)alkilek és Lewis-savak közül választott aktiválószerrel reagáltatunk, vagy

b) egy 21. igénypont szerinti eljárással előállított (I') általános képletű vegyületet – amely képletben LIG^1 , LIG^2 és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke a 21. igénypontban megadott – a periódusos rendszer III., IV. és V. oszlopába tartozó elemek – adott esetben a periódusos rendszer V. vagy VII. oszlopába tartozó elemekkel adalékolt – oxidjai vagy kettős oxidjai közül választott szervesetlen katalizátorhordozóval keverjük össze, majd a kapott zagyhoz – a periódusos rendszer III. oszlopába tartozó fém-(1–8 szénatomos)alkilek és Lewis-savak közül választott – aktiválószerrel adunk, amelyet előnyösen adott esetben 1–8 szénatomos alkoxicsoporthal egyszerűen vagy többszörösen helyettesített benzol közül választott szénhidrogén oldószerben oldunk, vagy

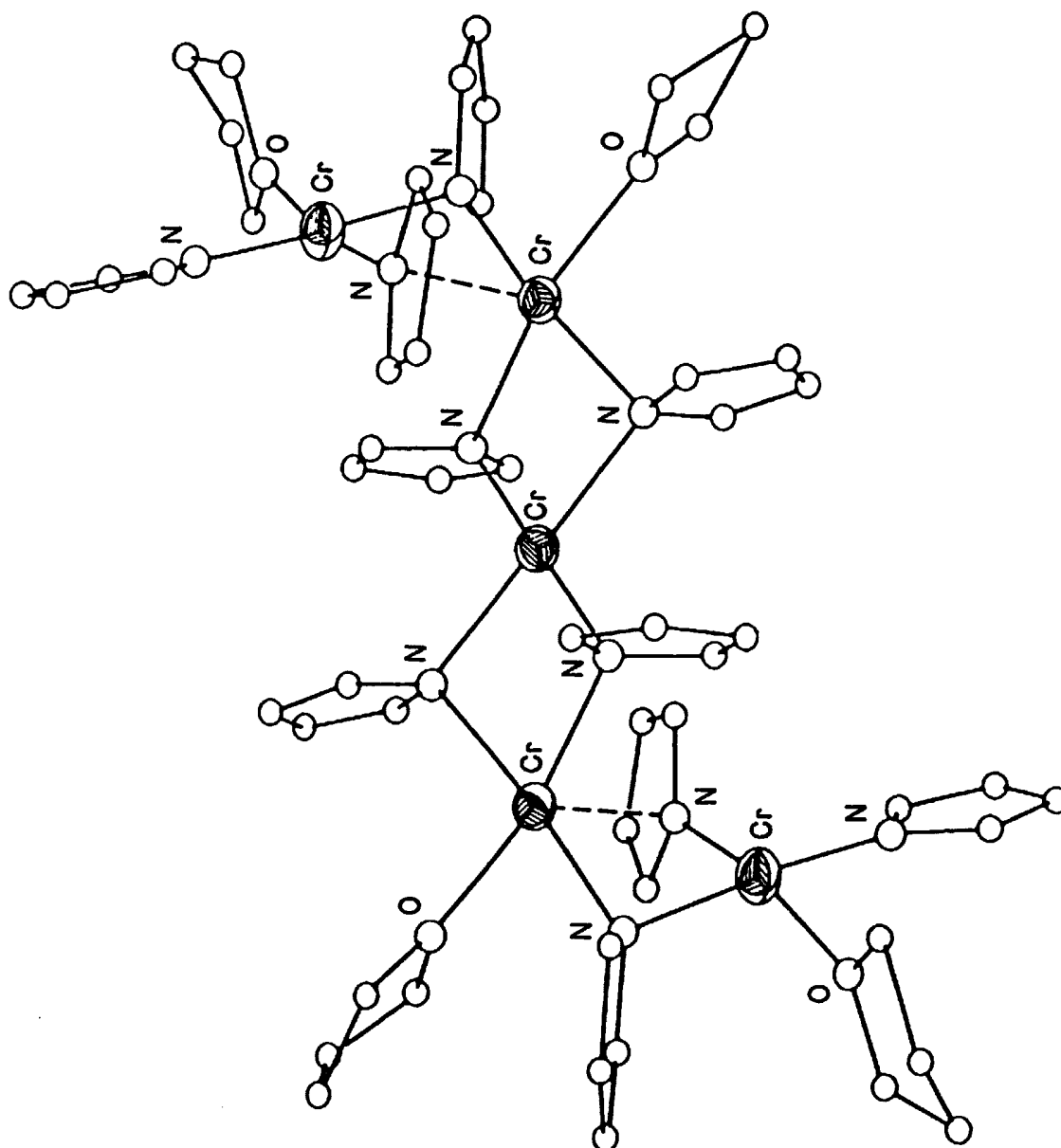
c) egy 21. igénypont szerinti eljárással előállított (I') általános képletű vegyületet – amely képletben LIG^1 , LIG^2 és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke a 21. igénypontban megadott – a b) eljárásváltozat szerinti szénhidrogén oldószerrel és aktiválószerrel elegyítünk, a kapott elegyet keverjük, majd a katalizátorhordozót hozzáadjuk, és/vagy a kapott eleggyel érintkeztetjük, ahol 1 g krómvegyületre vonatkoztatva legfeljebb 200 g aktiválószerrel, és adott esetben 1 g katalizátorhordozóra vonatkoztatva 0,001–5 g krómvegyületet használunk.

34. Olefinek trimerizálását és/vagy polimerizálását katalizáló krómvegyületeket tartalmazó katalizátorok, amelyek legalább egy 8. igénypont szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületet – amely képletben LIG^1 , LIG^2 és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke a 8. igénypontban megadott –, a periódusos rendszer III. oszlopába tartozó fém-(1–8 szénatomos)alkilek és Lewis-savak közül választott, adott esetben 1–8 szénatomos alkoxicsoporthal egyszerűen vagy többszörösen helyettesített benzol közül választott szénhidrogén oldószerben oldott aktiválószerrel és adott esetben a periódusos rendszer III., IV. és V. oszlopába tartozó elemek – adott esetben a periódusos rendszer V. vagy VII. oszlopába tartozó elemekkel adalékolt – oxidjai vagy kettős oxidjai közül választott szervesetlen katalizátorhordozót tartalmaznak, amelyek 1 g krómvegyületre vonatkoztatva legfeljebb 200 g aktiválószerrel, és adott esetben 1 g katalizátorhordozóra vonatkoztatva 0,001–5 g krómvegyületet tartalmaznak.

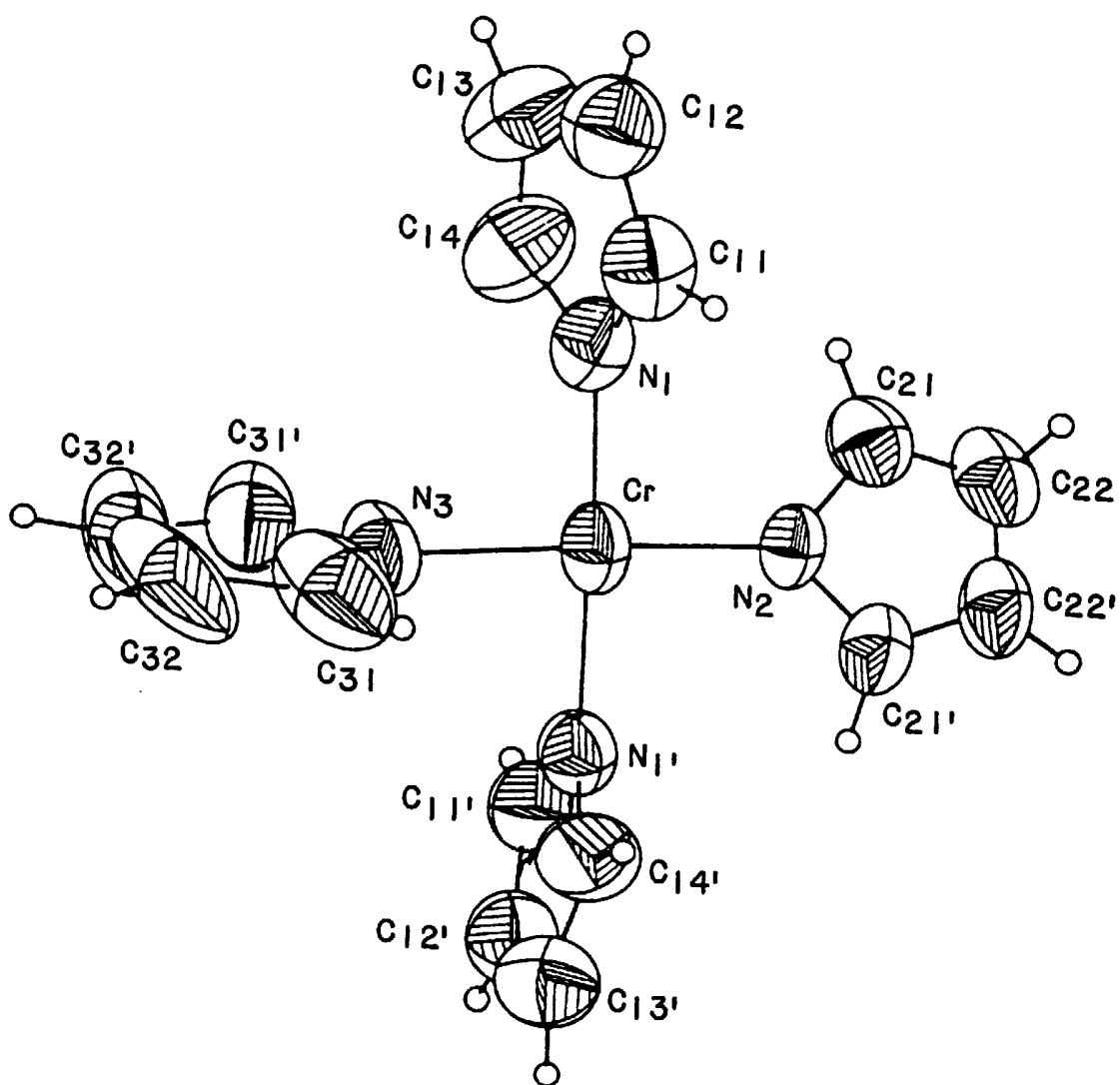
35. Olefinek trimerizálását és/vagy polimerizálását katalizáló krómvegyületeket tartalmazó katalizátorok, amelyek legalább egy 21. igénypont szerinti eljárással előállított (I') általános képletű vegyületet – amely képletben LIG^1 , LIG^2 és Me jelentése, valamint m, r, s, t és u értéke a 21. igénypontban megadott –, a periódusos rendszer III. oszlopába tartozó fém-(1–8 szénatomos)alkilek és Lewis-savak közül választott, adott esetben 1–8 szénatomos alkoxicsoporthal egyszerűen vagy többszörösen helyettesített benzol közül választott szénhidrogén oldószerben oldott aktiválószerrel és adott esetben a periódusos rendszer III., IV. és V. oszlopába tartozó elemek – adott esetben a periódusos rendszer V. vagy VII. oszlopába tartozó elemekkel adalékolt – oxidjai vagy kettős oxidjai közül választott szervesetlen katalizátorhordozót tartalmaznak, amelyek 1 g krómvegyületre vonatkoztatva legfeljebb 200 g aktiválószerrel, és adott esetben 1 g katalizátorhordozóra vonatkoztatva 0,001–5 g krómvegyületet tartalmaznak.



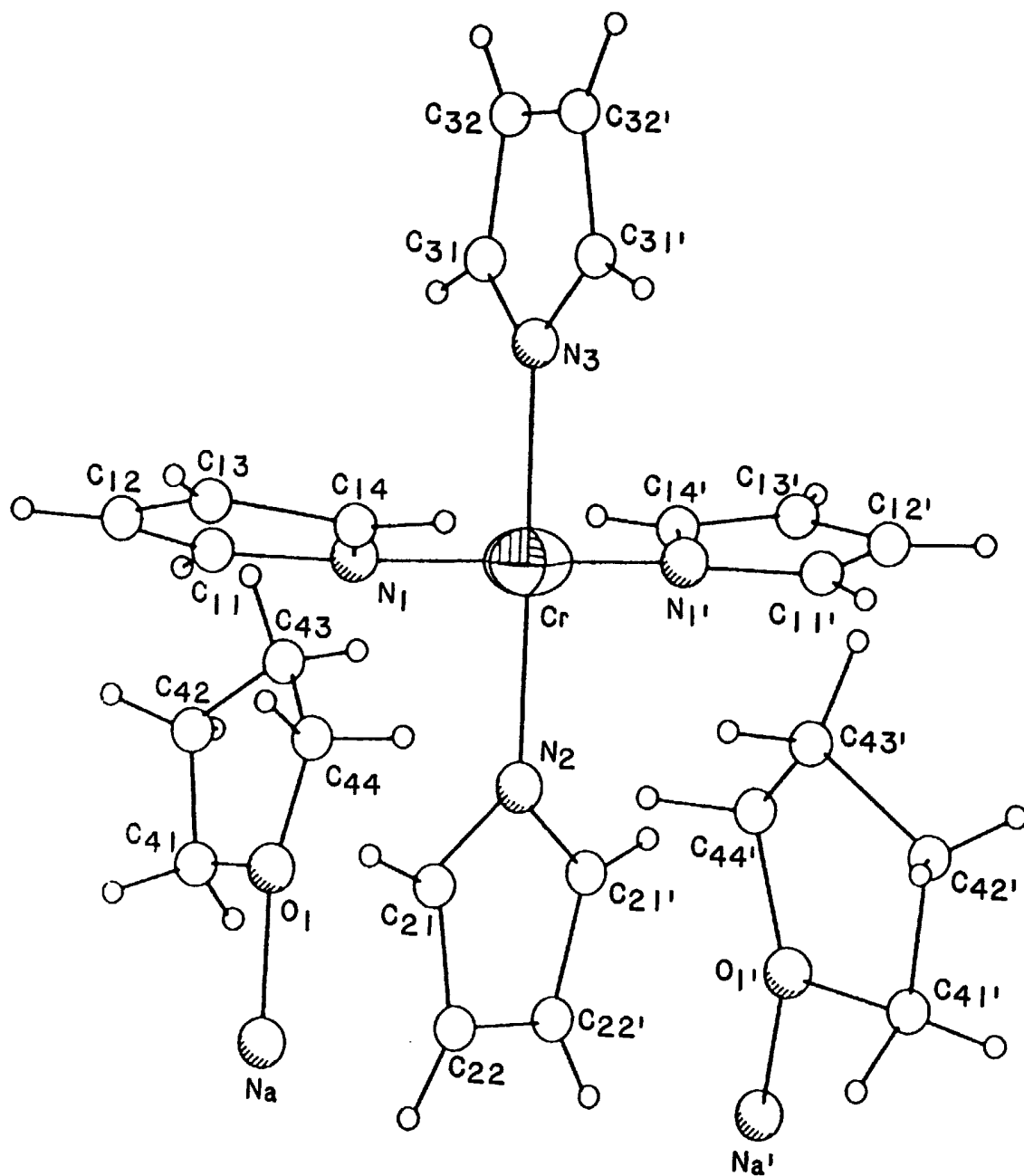
1. ábra



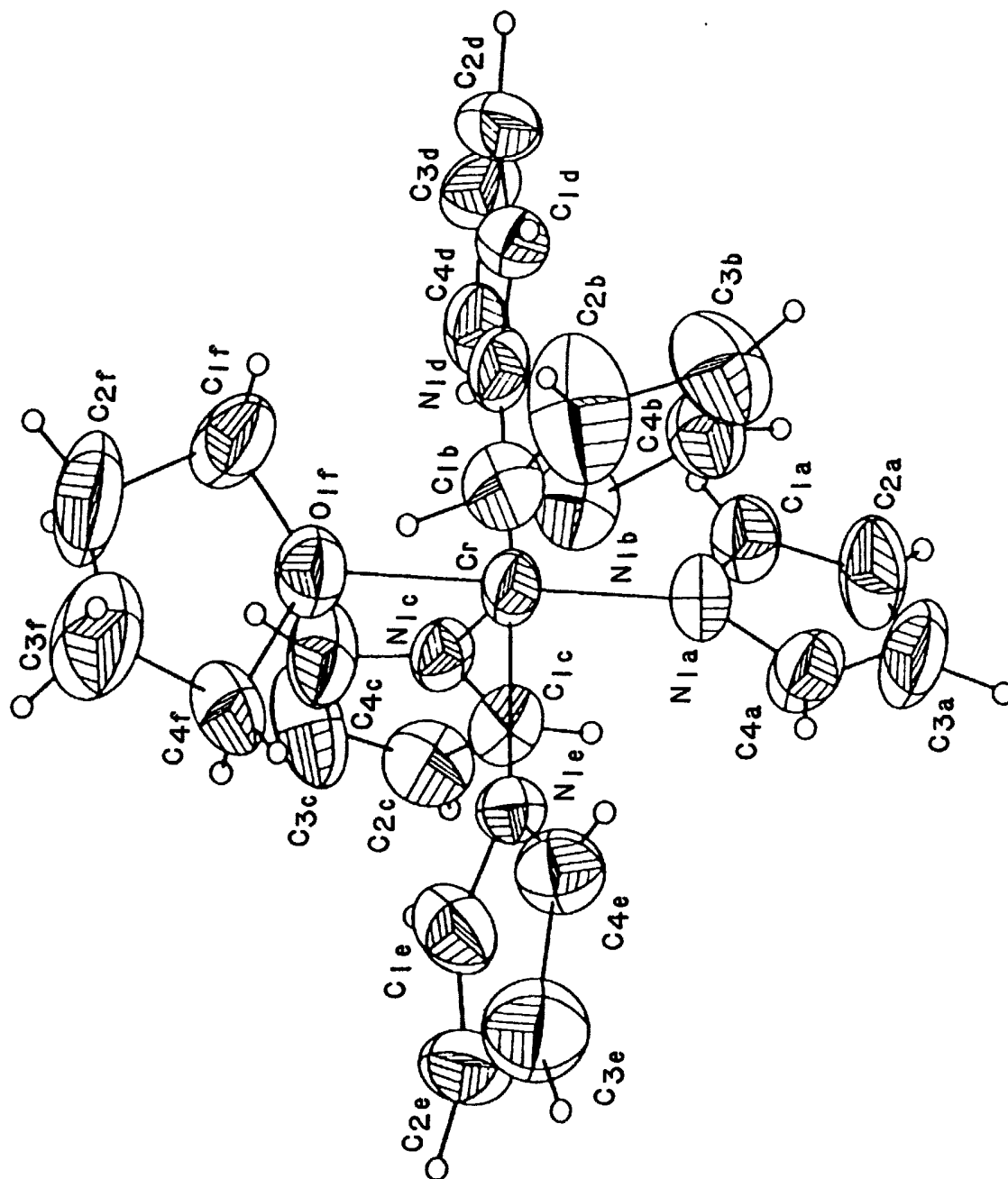
2. ábra



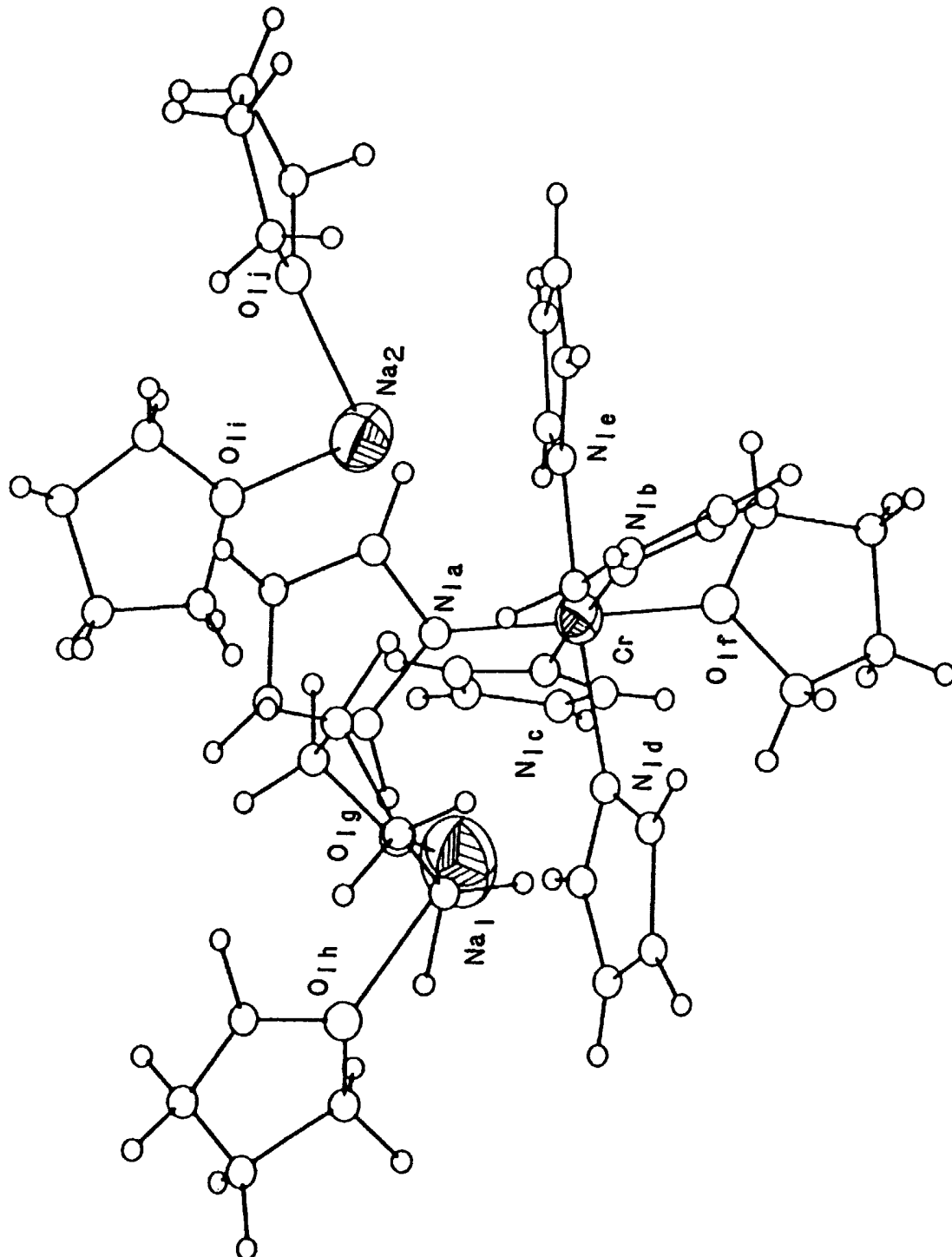
3. ábra



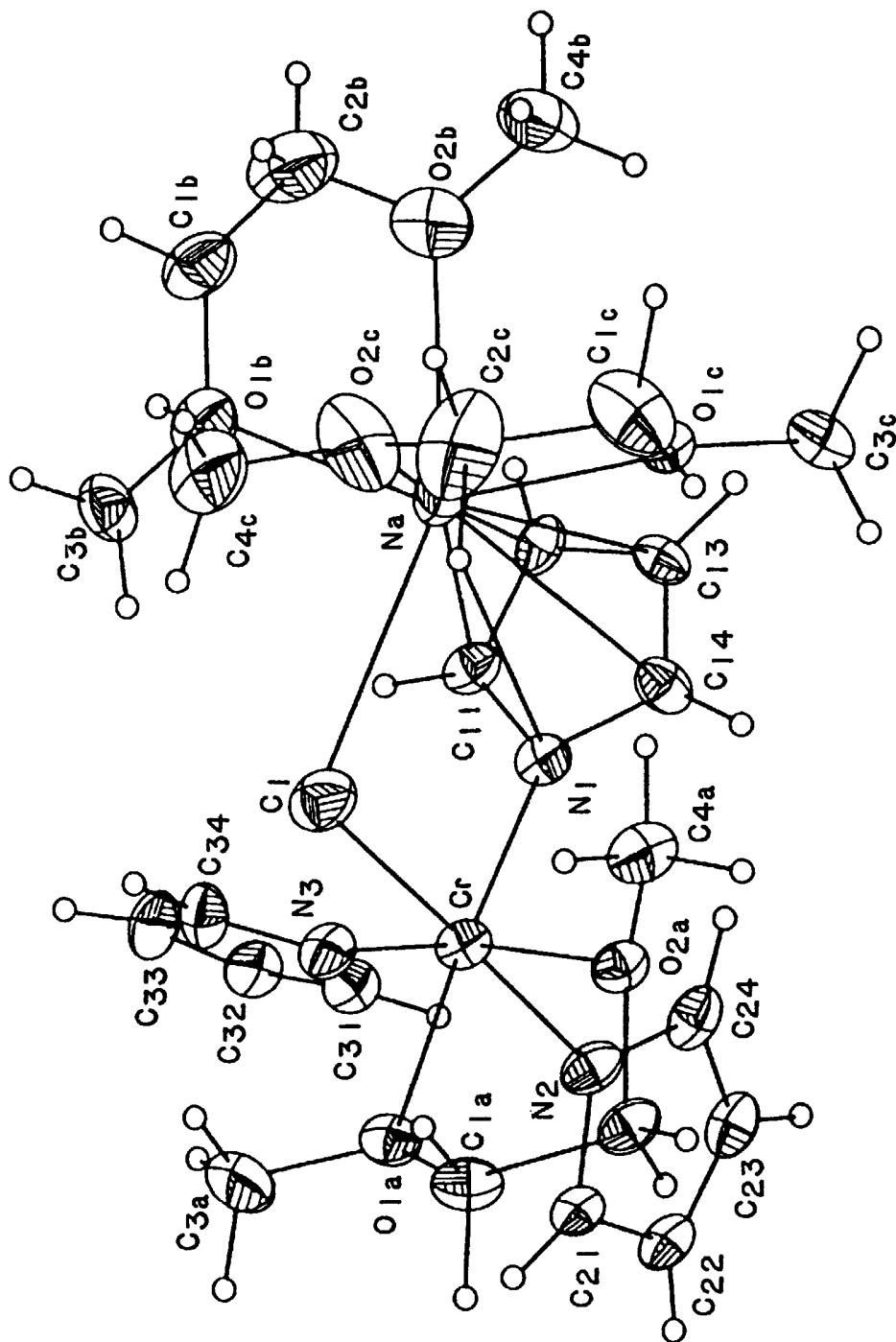
4. ábra



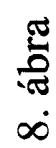
5. ábra

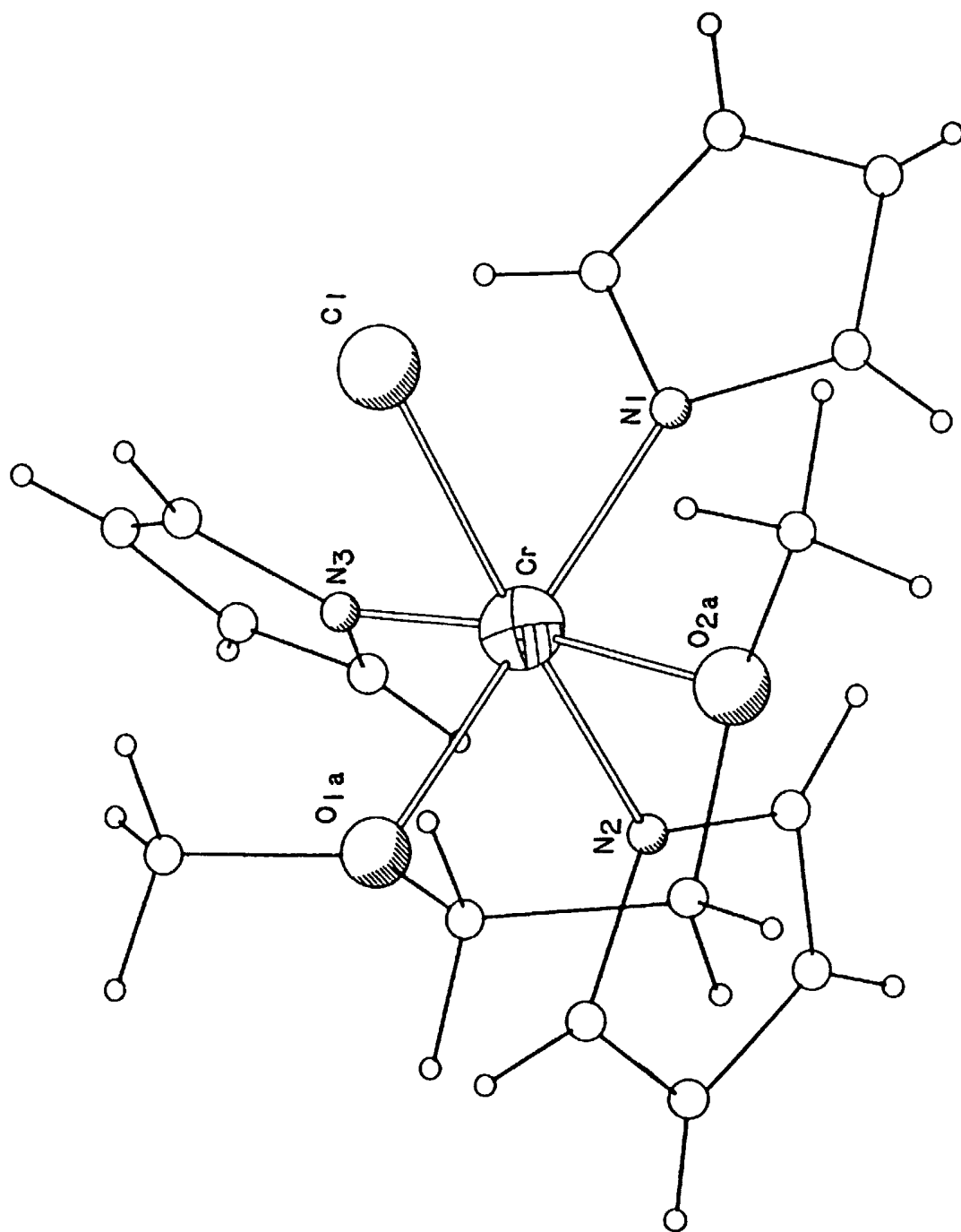


6. ábra



7. ábra





9. ábra