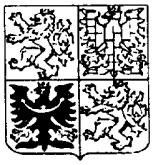
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:
283 274

(19) ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3929-90**

(22) Přihlášeno: **09. 08. 90**

(30) Právo přednosti:
10. 08. 89 US 89/392688

(40) Zveřejněno: **12. 11. 97**
(Věstník č. 11/97)

(47) Uděleno: **09. 12. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **18. 02. 98**
(Věstník č. 2/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[6]:
C 07 F 11/00
C 08 F 4/78
B 01 J 31/18
B 01 J 31/22
C 08 F 10/00

(73) Majitel patentu:
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Bartlesvilla, OK, US;

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

(74) Zástupce:
Hořejš Milan JUDr. ing., Národní 32, Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:
Sloučeniny chromu, způsob jejich výroby, katalytické kompozice na jejich bázi a jejich použití

(57) Anotace:
Sloučeniny chromu obecného vzorce $\{Cr_m(C_4H_4N)_n(OC_4H_8)_p[Na]_q\}$ kde m, n, p a q mají v uvedeném pořadí následující význam: 5, 10, 4, 0; 1, 4, 0, 0; 1, 4, 2, 2; 1, 5, 1, 0; nebo 1, 5, 5, 2. Katalytická kompozice obsahující alespoň jednu sloučeninu chromu definovanou výše, aktivační sloučeninu, kterou je alkylkovová sloučenina, v níž je kovem přednostně hliník a v níž každý z alkylových zbytků přednostně obsahuje 1 až 12 atomů uhlíku a/nebo Lewisova kyselina a popřípadě nosič, kterým je anorganický oxid buď samotný, nebo v kombinaci, fosfatovaný anorganický oxid nebo jejich směs. Způsob přípravy sloučenin chromu výše uvedeného typu, při němž se nechá reagovat směs zahrnující sůl chromu zvolenou ze souboru zahrnujícího kyseliny chromu, halogenidy chromu a jejich směsi; amid kovu obsahující alespoň jeden aminový ligand zvolený ze souboru zahrnujícího pyrrolové ligandy, deriváty pyrrolových ligandů a jejich směsi, přičemž kovem v amidu kovu je přednostně alkalický kov včetně vodíku; a rozpouštědlo, které je donorem elektronového páru a kterým je přednostně sloučenina obsahující dusík, fosfor, kyslík nebo síru nebo směs dvou nebo více takových sloučenin. Použití katalytické kompozice popsané výše pro polymeraci a/nebo trimerizaci olefinů.

CZ 283 274 B6

Sloučeniny chromu, způsob jejich výroby, katalytické kompozice na jejich bázi a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká určitých sloučenin chromu, způsobu jejich výroby, katalytických kompozic na jejich bázi a použití těchto kompozic pro polymeraci a/nebo trimerizaci olefinů.

Dosavadní stav techniky

Nosičové katalyzátory na bázi oxidů chromu jsou důležitým faktorem při výrobě olefinových polymerů, jako je polyethylen nebo kopolymery ethylenu a hexenu. Těchto katalyzátorů je možno používat při různých polymeračních postupech. Většina známých sloučenin chromu však musí být nanesena na nosiči, aby byla katalyticky účinná. Kromě toho je většina nosičových sloučenin chromu účinná jen pro polymeraci olefinů. Když se má připravit kopolymer olefinu, stává se polymerační postup složitějším, poněvadž je nutno do polymeračního reaktoru dávkovat dva různé monomery.

Rovněž katalyzátory trimerizace olefinů jsou v tomto oboru známy, jejich nevýhodou však obvykle bývá nedostatek selektivity na požadovaný produkt a také nízký výtěžek produktu. Pokud se však trimerizace olefinů provádí účinně, mohou se jí získat užitečné olefiny, které lze buď dále trimerizovat, nebo popřípadě zavádět do polymeračního procesu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou jednak sloučeniny chromu obecného vzorce I

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

kde m, n, p a q mají následující význam:

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

Předmětem vynálezu je dále katalytická kompozice, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje alespoň jednu sloučeninu chromu obecného vzorce I definovanou výše, aktivační sloučeninu, kterou je alkylkovová sloučenina, v níž je kovem přednostně hliník a v níž každý z alkylových zbytků přednostně obsahuje 1 až 12 atomů uhlíku a/nebo Lewisova kyselina a popřípadě nosič, kterým je anorganický oxid buď samotný, nebo v kombinaci, fosfatovaný anorganický oxid nebo jejich směs.

Předmětem vynálezu je dále také způsob přípravy sloučenin chromu výše uvedeného typu, jehož podstata spočívá v tom, že se nechá reagovat směs zahrnující sůl chromu zvolenou ze souboru

zahrnujícího kyseliny chromu, halogenidy chromu a jejich směsi, amid kovu obsahující alespoň jeden aminový ligand zvolený ze souboru zahrnujícího pyrrolové ligandy, deriváty pyrrolových ligandů a jejich směsi, přičemž kovem v amidu kovu je přednostně alkalický kov včetně vodíku; a rozpouštědlo, které je donorem elektronového páru a kterým je přednostně sloučenina obsahující dusík, fosfor, kyslík nebo síru nebo směs dvou nebo více takových sloučenin.

Konečně je předmětem vynálezu také použití katalytické kompozice definované výše pro polymeraci a/nebo trimerizaci olefinů.

Přehled obrázků na výkresech

Na obr. 1 je uvedena počítačová projekce zjednodušeného prostorového strukturního modelu či vzorce molekuly produktu $Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$ navržená na základě rentgenové krystalografie za použití monokrystalu této látky. V modelu jsou atomy znázorněny koulemi a vazby tyčemi s vyjímkou atomů chromu, které jsou znázorněny jako thermální elipsoidy.

Na obr. 2 je znázorněna další projekce prostorového strukturního modelu stejné molekuly jako na obr. 1. I v tomto případě jsou atomy chromu znázorněny jako thermální elipsoidy na rozdíl od ostatních atomů, které jsou znázorněny jako koule.

Na obr. 3 je uvedena počítačová Ortepova kresba struktury zjednodušeně znázorňující molekulu produktu III chemického vzorce $Cr(NC_4H_4)_4$ na základě dat rentgenové krystalografie za použití monokrystalu této látky.

Na obr. 4 je znázorněna další projekce prostorového strukturního modelu stejné molekuly jako na obr. 3; v tomto případě je však ukázána celá krystalová struktura či mřížka vzorce $Cr(NC_4H_4)Na_2.2\ OC_4H_8$. V modelu jsou atomy znázorněny koulemi a vazby tyčemi s výjimkou atomů chromu, které jsou znázorněny jako thermální elipsoidy.

Na obr. 5 je uvedena počítačová Ortepova kresba struktury zjednodušeně znázorňující molekulu produktu IV chemického vzorce $Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)$, na základě dat rentgenové krystalografie za použití monokrystalu této látky.

Na obr. 6 je uvedena další zjednodušená projekce prostorového strukturního modelu stejné sloučeniny, jako je na obr. 5, v tomto případě je však ukázána celková krystalová struktura nebo mřížka vzorce $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_3H_8)][Na]_2.4(OC_4H_8)$. V modelu jsou atomy znázorněny koulemi a vazby tyčemi s výjimkou atomů chromu, které jsou znázorněny jako thermální elipsoidy.

Na obr. 7 je uvedena počítačová Ortepova kresba struktury zjednodušeně znázorňující molekulu produktu V chemického vzorce $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na$, která zahrnuje celou krystalovou strukturu nebo mřížku, na základě dat rentgenové krystalografie za použití monokrystalu této látky.

Na obr. 8 je uvedena další zjednodušená projekce prostorového modelu stejné molekuly jako na obr. 7.

Na obr. 9 je uvedena další zjednodušená projekce prostorového strukturního modelu sloučeniny chemického vzorce $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)$. V modelu jsou atomy znázorněny koulemi a vazby tyčemi s výjimkou atomů chromu, které jsou znázorněny jako thermální elipsoidy. Jedná se o stejnou molekulu, jaká je znázorněna na obr. 7 a 8, není však ukázána celá krystalová struktura nebo mřížka.

Sloučeniny chromu podle vynálezu, kterých je možno přednostně používat pro trimerizaci olefinů a popřípadě polymeraci olefinů, je možno vyrobit z reakční směsi obsahující sůl chromu, amid kovu a jakékoliv rozpouštědlo, které je donorem elektronového páru, jako je například ether. V tomto popisu jsou sloučeniny chromu podle vynálezu označovány několika vzájemně zaměnitelnými jmény, jako jsou sloučeniny chromu, komplexy chromu, chrompyrrolové komplexy a/nebo pyrrolidy chromu.

Jako soli chromu se může používat jedné nebo více organických nebo anorganických solí, v nichž je chrom v oxidačním stavu v rozmezí od 0 do 6. Do rámce této definice solí chromu spadá i chrom v kovovém stavu. Soli chromu lze obecně charakterizovat obecným vzorcem CrX_n, kde X představuje jakýkoliv organický nebo anorganický zbytek, přičemž jednotlivé zbytky X jsou stejné nebo různé, a n představuje celé číslo s hodnotou od 1 do 6. Organické zbytky mohou obsahovat asi 1 až asi 20 atomů uhlíku a volí se ze souboru zahrnujícího alkoxyskupiny, esterové skupiny, ketoskupiny a/nebo amidoskupiny. Organické zbytky mohou mít přímý nebo rozvětvený řetězec a mohou být cyklické nebo acyklické, aromatické nebo alifatické. Může se také jednat o směs alifatických, aromatických a/nebo cykloalifatických skupin. Jako příklady anorganických zbytků, na něž se však vynález neomezuje, je možno uvést halogenidy, sírany a/nebo oxidy.

Přednostními solemi chromu jsou halogenidy, jako je například bromid chromnatý, bromid chromitý, jodid chromnatý, jodid chromitý, fluorid chromnatý, fluorid chromitý, chlorid chromnatý, chlorid chromitý a jejich směsi. Nejvhodnějšími solemi chromu jsou chloridy, jako je chlorid chromnatý a/nebo chlorid chromitý, poněvadž v případě jejich použití se jednoduše odstraňují vedlejší produkty, jako například chlorid sodný, a poněvadž jsou poměrně laciné.

Jako amidu kovu se může používat jakéhokoliv amidu kovu, který reaguje se solí chromu za vzniku chrom-amidového komplexu. Obecně lze říci, že amidem kovu může být jakýkoliv heteroleptický nebo homoleptický komplex nebo sůl kovu s amidovým zbytkem tvořeným jakýmkoliv zbytkem obsahujícím dusík. Amid kovu se může buď přidat k reakční směsi hotový, nebo se může vytvořit "in situ". Amid kovu obvykle obsahuje asi 1 až asi 20 atomů uhlíku. Jako příklady amidů kovů, na něž se však vynález neomezuje, je možno uvést jakékoliv amidy odvozené od primárních a/nebo sekundárních aminů a alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin (tj. ze skupiny IA, včetně vodíku a ze skupiny IIA periodické tabulky). Z uvedené charakterizace vyplývá, že pro účely vynálezu se pod pojem "amidy" zahrnují i "aminy". Uhlovodíkový zbytek soli kovového amidu je zvolen ze souboru zahrnujícího skupiny s přímým nebo rozvětveným řetězcem. Může se jednat o cyklické nebo acyklické, aromatické nebo alifatické zbytky nebo směsi dvou nebo více těchto zbytků. Přednostně se amid kovu volí ze skupiny amidů prvků zařazených do skupiny IA periodické tabulky, včetně vodíku nebo IIA periodické tabulky, poněvadž snadno reagují s halogenidy chromu.

Jako příklady přednostních amidů kovů, na jejichž použití se však vynález neomezuje, je možno uvést lithium dimethylamid, lithium diethylamid, lithium diisopropylamid, lithium dicyklohexylamid, natrium bis(trimethylsilyl)amid, natrium indolid, natrium pyrrolid a směsi dvou nebo více těchto látek. Z amidů kovů se největší přednost dává pyrrolidu. Pro účely tohoto popisu je pyrrolid definován jako sloučenina obsahující pětičlenný heterocyklus obsahující dusík, jako je například pyrrol, deriváty pyrrolu a jejich směsi. Jako konkretní příklady pyrrolidů je možno uvést pyrrolid vodíku (pyrrol), lithium pyrrolid, natrium pyrrolid, kalium pyrrolid, cesium pyrrolid a/nebo soli substituovaných pyrrolidů, poněvadž mají vysokou reaktivitu vůči ostatním reakčním složkám. Jako příklady solí substituovaných pyrrolidů, na něž se však vynález neomezuje, je možno uvést natrium 2,5–dimethylpyrrolid a/nebo 3,4–dimethylpyrrolid. Když se jako amidu kovu použije pyrrolidového ligandu, je výslednou sloučeninou chromu pyrrolid chromu.

Jako rozpouštědla, které je donorem elektronového páru, se může používat jakéhokoliv rozpouštědla tohoto typu, v němž může proběhnout reakce mezi solí chromu a amidem kovu. Vynález není omezen žádnými teoriemi, ale předpokládá se, že rozpouštědlo, které je donorem elektronového páru, může být jak reakčním rozpouštědlem, tak možnou reakční složkou. Jako neomezující příklady elektrondonorních rozpouštědel je možno uvést sloučeniny obsahující dusík, kyslík, fosfor a/nebo sloučeniny obsahující síru a/nebo ethery.

Jako neomezující příklady sloučenin obsahujících dusík je možno uvést nitrily, jako například, acetonitril, amidy, jako například pyridin a/nebo deriváty pyridinu; a/nebo amidy. Jako další neomezující příklady dusíkatých sloučenin je možno uvést nitromethan, dimethylpyridin, dimethylformamid, N–methylformamid, anilin, nitro benzen, tetramethyldiaminomethan, hexamethyldisilazan a/nebo pyrrolidon.

Jako neomezující příklady kyslíkatých sloučenin je možno uvést aceton, ethylacetát, methylacetát, methanol, ethanol, methylethylketon, acetaldehyd, furan a/nebo hexamethyldisiloxan.

Jako neomezující příklady sloučenin obsahujících fosfor je možno uvést hexamethylfosforamid, hexamethylfosfortriamid, triethylfosfit, tributylfosfinoxid a/nebo triethylfosfin.

Jako neomezující příklady sloučenin obsahujících síru je možno uvést sirouhlík, dimethylsulfoxid, tetramethylensulfon, thiofen a/nebo dimethylsulfid nebo jejich směsi.

Jako etheru se může v reakční směsi použít jedné nebo více etherových sloučenin umožňujících reakci mezi sloučeninou chromu a amidem kovu. Aniž by byl vynález vázán nějakou teorií, předpokládá se, že ether může být jak reakčním rozpouštědlem, tak možnou reakční složkou. Jako etheru se může použít jakékoliv alifatické a/nebo aromatické sloučeniny obsahující funkční skupinu R–O–R, kde skupiny R mohou být stejné nebo různé, ale přednostně se nejedná o atomy vodíku. Přednostními ethery jsou alifatické ethery s ohledem na bezpečnost, poněvadž aromatické ethery jsou pro člověka toxické. Kromě toho se z etherů dává před nost těm, které usnadňují reakci mezi halogenidem chromu a pyrrolidem kovu ze skupiny IA nebo IIA, a které lze také snadno odstraňovat z reakční směsi. Jako neomezující příklady těchto sloučenin je možno uvést tetrahydrofuran, dioxan, diethylether, dimethoxyethan (glym), diglym, triglym a směsi dvou nebo více těchto látek. Největší přednost se přitom dává tetrahydrofuranu, derivátům tetrahydrofuranu, dimethoxyethanu, derivátům dimethoxyethanu a jejich směsím ze shora uvedených důvodů a pak také proto, že přednostní soli aminů jsou v těchto etherech rozpustné.

Množství každého z reaktantů použitých pro přípravu jedné nebo více nových sloučenin chromu se může měnit v závislosti na tom, jaká sloučenina chromu je požadována jako produkt. V zájmu výroby určitého produktu je tedy možno použít jakéhokoliv množství reakčních složek. Při různém stechiometrickém poměru se mohou získat různé sloučeniny chromu. Tak například při reakci asi jed noho molu soli dvojmocného chromu s asi dvěma moly natrium pyrrolidu se může získat jiný produkt, než při reakci asi jednoho molu chromnaté soli s přebytkem natrium pyrrolidu. Kromě toho, jak již bylo uvedeno výše, když se zvolí odlišné, i když podobné, složky, mohou se získat odlišné produkty. Tak například za použití tetrahydrofuranu nebo dimethoxyethanu může vzniknout odlišný reakční produkt.

Tři reakční složky se mohou smísit jakýmkoliv způsobem za podmínek vhodných pro získání roztoku obsahujícího jednu nebo více sloučenin chromu podle vynálezu. Reakce přednostně probíhá v nepřítomnosti kyslíku, tedy pod inertní atmosférou, například pod atmosférou dusíku a/nebo argonu. Reakce se může provádět za jakéhokoliv tlaku, který postačuje pro udržení reakčních složek v kapalném stavu. Obvykle leží vhodný tlak v rozmezí od asi tlaku

atmosférického do asi 0,3 MPa. Pro jednoduchost provedení se obvykle používá tlaku atmosférického.

Jako reakční teplota přichází v úvahu jakákoliv teplota, při níž jsou ethery zachovány v kapalné formě. Aby reakce probíhala účinněji, dává se přednost teplotám v blízkosti teploty varu použitého etheru. Nejvýhodněji se reakce provádí při teplotě varu etheru tak, že se reakční směs určitou dobu vaří pod zpětným chladičem.

Pod pojmem reakční doba se rozumí doba potřebná pro proběhnutí reakce. Tato doba může být libovolná. V závislosti na reakčních složkách a reakční teplotě a tlaku bude reakční doba kolísat od asi 1 minuty do asi 1 týdne. Obvykle leží reakční doba v rozmezí od asi 3 hodin do asi 5 dnů. Za optimálních podmínek může být reakční doba v rozmezí od asi 3 do asi 48 hodin.

Když je reakce skončena, může se pevný reakční produkt izolovat jakýmkoliv způsobem známým v v tomto oboru. Není to sice nevyhnutelné, ale přednostně se reakční směs nejprve přefiltruje, aby se odstranily všechny případné vedlejší produkty, jako například sole, jako chlorid sodný. Teprve potom se provádí další zpracování. Odstraňování případných vedlejších produktů sice není nezbytné, ale přednostně se provádí proto, aby se usnadnilo další čištění chromového produktu. Jako příklad jedné metody izolace pevného produktu z reakční směsi po filtraci je možno uvést odstranění přebytku etheru. Přebytek rozpouštědla schopného poskytnout elektronový pár, jako například etheru, se může odstranit jakýmkoliv způsobem známým v tomto oboru. Jako neomezující příklady vhodných způsobů odstraňování přebytku etheru je možno uvést pomalé odpařování, odpařování za vakua a/nebo proplachování dusíkem.

Může se používat i jiných způsobů odstraňování elektrondonorního rozpouštědla, jako například etheru, a to samotných nebo ve vzájemné kombinaci. Tak například se reakční směs může přefiltrovat a pak za vakua vysušit. Přednostně se nadbytek elektrondonorního rozpouštědla, jako například etheru, odstraňuje tak, že se reakční směs pomalu zahřívá na teplotu v rozmezí od asi 10 do asi 300 °C, s výhodou od asi 25 do asi 200 °C, pro jistotu za vakua, a udržuje se při této teplotě. Výsledný pevný reakční produkt je tvořen jednou nebo více sloučeninami chromu podle vynálezu.

Alternativně se reakční směs může přefiltrovat, aby se odstranily případné pevné vedlejší produkty a přefiltrovaná reakční směs se může uvést do styku s nepolárním organickým rozpouštědlem. Přídavek ne polárního organického rozpouštědla má za následek, že jedna nebo více sloučenin chromu vytvoří pevnou sraženinu. Jako příklady nepolárních organických rozpouštědel, na něž se však způsob podle vynálezu neomezuje, je možno uvést pentan, hexan, cyklohexan, heptan a jejich směsi. S výhodou se k tomuto účelu používá pentanu, poněvadž je snadno dostupný a jednoduše se s ním pracuje.

Vysrážené sloučeniny chromu podle vynálezu se mohou izolovat jakýmkoliv způsobem známým v tomto oboru. Nejjednodušší postup pro izolaci vysrážených sloučenin chromu podle vynálezu je filtrace.

Reakční směs a výsledné pevné reakční produkty se, jak již bylo uvedeno, vždy uchovávají pod atmosférou prostou kyslíku. Vzhledem k dostupnosti a jednoduchosti provedení se nepřítomnost kyslíku zajišťuje pomocí inertní atmosféry, jako například dusíku.

Způsobem podle vynálezu je možno připravovat četné sloučeniny chromu tím, že se mění reakční složky a/nebo jejich množství. Izolované nové sloučeniny chromu nebo izolovaných nových sloučenin chromu je možno používat při trimerizaci olefinů a/nebo polymeraci olefinů bez dalšího čištění.

Sloučeniny chromu se popřípadě čistí jakýmikoliv metodami známými v tomto oboru. Tak například jedním z nejjednodušších čisticích postupů je promývání získané pevné látky, nepolárním organickým rozpouštědlem, jako například toluenem. Pro dosažení nejlepších výsledků se přednostně může používat nepolárních alifatických organických rozpouštědel. Jako neomezující příklady promývacích rozpouštědel je možno uvést pentan, hexan, cyklohexan, heptan a jejich směsi. Největší přednost se z promývacích rozpouštědel dává pentanu.

Sloučenin chromu podle vynálezu se může používat jako nosičových a/nebo nenosičových katalyzátorů trimerizace a/nebo polymerace olefinů. Nosičové katalyzátory na bázi chromu se mohou připravovat jakýmikoliv způsoby známými v tomto oboru. Může se používat všech nosičů, které jsou užitečné jako nosiče chromových katalyzátorů. Jako neomezující příklady vhodných nosičů je možno uvést anorganické oxidy, kterých se používá samotných nebo v kombinaci, fosfatované anorganické oxidy a jejich směsi. Obzvláštní přednost se z těchto nosičů dává oxidu křemičitému, silika-alumině, alumině, fluoridované alumině, silanizované alumině, oxidu thořičitému, aluminofosfátům, fosforečnanu hlinitému, fosfátovanému oxidu křemičitému, fosfátovanému oxidu hlinitému, směsi oxidu křemičitého a oxidu titaničitého (silika-titania), společně sráženému produktu silika-titania a jejich směsím. V současné době se hlavní přednost dává fluoridované a silanizované alumině, může se však používat i jakýchkoliv jiných nosičů, které mohou obsahovat chrom. Vůbec nejvýhodnějším nosičem je podle současných názorů aluminofosfát, poněvadž vykazuje nejvyšší trimerizační aktivitu (viz US patent č. 3 364 855 (1982)).

Nosičový katalytický systém na bázi chromu se může připravovat jakýmkoliv způsobem známým v tomto oboru. Tak například se může reakční směs, která se přednostně předem přefiltruje, aby se z ní odstranily všechny částicové vedlejší reakční produkty, a která obsahuje jednu nebo více nových chrompyrrolidových sloučenin, smíchá a důkladně promísí s nosičem katalyzátoru. Přebytek elektrondonorního rozpouštědla, jako například etheru se před kontaktováním s nosičem katalyzátoru nemusí odstraňovat. Pevná chrompyrrolidová sloučenina se naopak popřípadě může znovu rozpustit v rozpouštědle schopném poskytnout elektronový pár, jako například v etheru. Roztok chrompyrrolidu v etheru má obvykle modré nebo modrozelené zbarvení, přestože lze někdy pozorovat i jinou barvu.

Nosič katalyzátoru je obvykle nerozpustný v roztoku chrompyrrolidového komplexu v etheru. Při kontaktování se může používat chrompyrrolidu v libovolném přebytku vůči nosiči katalyzátoru. Obvykle však postačuje použití alespoň asi 5 g chrompyrrolidové sloučeniny na 1 g nosiče katalyzátoru. Pro dosažení nejlepšího uložení katalyzátoru na nosiči a pro nejúčinnější využití reakčních činidel se přednostně používá asi 0,001 až asi 1 g chrompyrrolidové sloučeniny na 1 g nosiče a nejúčelněji asi 0,01 až asi 0,5 g chrompyrrolidu na 1 g nosiče. Směs je možno kontaktovat a míchat v jakoukoliv dobu při jakékoliv teplotě a tlaku tak, aby se chrom-pyrrolidová sloučenina uvedla do důkladného styku s nosičem. Pro jednoduchost provedení se přednostně pracuje při teplotě a tlaku okolí. Doba mísení může činit až asi 24 hodin, s výhodou je od asi 5 sekund do asi 10 hodin a nejvýhodněji od asi 5 sekund do asi 8 hodin. Při delších dobách se obvykle nedosáhne žádné ho dalšího užitku a kratší doby mohou být pro důkladný kontakt nedostatečné.

Po přidání nosiče a jeho důkladném promísení s pyrrolidem chromu se produkt odfiltruje, za vakua vysuší, potom se ke směsi nosiče a chrompyrrolidu přidá aktivační sloučenina, obvykle roztok jedné nebo více Lewisových kyselin a/nebo alkylkovových sloučenin v uhlovodíkovém rozpouštědle. Lewisova kyselina je pro účely tohoto popisu definována jako jakákoliv sloučenina, která je akceptorem elektronů. Přednostně se jako aktivační sloučeniny používá takové sloučeniny, kterou je možno považovat jak za Lewisovu kyselinu, tak za alkylkovovou sloučeninu. Jako příklady přednostních aktivačních sloučenin, které jsou jak Lewisovými kyselinami, tak alkylkovovými sloučeninami, je možno uvést alkylhlinité sloučeniny, deriváty alkylhlinitých sloučenin, halogenované alkylhlinité sloučeniny a jejich směsi. Jako neomezující

příklady takových sloučenin je možno uvést triethylhliník, diethylhliník, ethylaluminium seskvichlorid a jejich směsi. Nejvýhodnější alkylhlinitou sloučeninou je triethylhliník, poněvadž poskytuje katalyzátor s nejlepší aktivitou.

Jako uhlovodíkového rozpouštědla se může používat jakéhokoliv uhlovodíku, který rozpouští Lewisovy kyseliny. Jako neomezující příklady uhlovodíků je možno uvést aromatické sloučeniny obsahující asi 6 až asi 50 atomů uhlíku v molekule. Největší přednost se z uhlovodíkových rozpouštědel dává toluenu, poněvadž se snadno odstraňuje a minimálně interferuje s výsledným katalyzátorem.

Pro aktivaci chrompyrrolidového katalyzátoru a/nebo pro reakci s ním se může používat jakéhokoliv množství aktivační sloučeniny, jako alkylkovové sloučeniny a/nebo Lewisovy kyseliny. Obvykle se používá asi 200 g Lewisovy kyseliny na gram chromu. Přednostně se po užívá asi 1 až asi 100 g aktivační sloučeniny, jako alkylkovové sloučeniny a/nebo Lewisovy kyseliny na gram chrompyrrolidu. Aby se dosáhlo nejlepší aktivity katalyzátoru, bývá nejvýhodnější používat aktivační sloučeniny, jako alkylkovové sloučeniny a/nebo Lewisovy kyseliny v množství od asi 5 do asi 30 g na gram chrompyrrolidu. Množství použité Lewisovy kyseliny však může kolísat v závislosti na použitém katalytickém nosiči. Tak například, když se jako nosiče použije oxidu křemičitého a/nebo oxidu hlinitého, může mít příliš velké množství Lewisovy kyseliny za následek pokles aktivity katalyzátoru. Naproti tomu vysoké množství aktivační sloučeniny, jako alkylkovové sloučeniny a/nebo Lewisovy kyseliny použité ve spojení s aluminofosfátovým nosičem, nemá vždy za následek podstatný pokles aktivity katalyzátoru.

Jak již bylo uvedeno, směs chrompyrrolidu, nosiče katalyzátoru a aktivační sloučeniny, jako alkylkovu a/nebo Lewisovy kyseliny se spolu mísí a/nebo kontaktuje vždy pod suchou inertní atmosférou. Během kontaktování se může používat jakéhokoliv tlaku, pro jednoduchost se dává přednost práci za atmosferického tlaku. Pokud se týče teploty, je možno kontaktování provádět při libovolné teplotě, pro jednoduchost se dává přednost práci při teplotě místnosti či okolí. Během míchání je nutno věnovat určitou péči tomu, aby nedošlo k porušení fyzikální celistvosti chrompyrrolidu, nosiče katalyzátoru a výsledného nosičového katalyzátoru. Složky třísložkové směsi se spolu mohou uvádět do styku po jakoukoliv dobu, která postačuje pro přípravu a aktivaci chromového katalyzátoru. Obvykle postačuje doba v rozmezí od asi 1 minuty do asi 1 týdne. Přednostně se používá doby v rozmezí od asi 30 minut do asi 24 hodin a nejvýhodnější doba leží v rozmezí od asi jedné hodiny do asi 12 hodin. Příliš krátká doba míchání může mít za následek nedostatečný kontakt mezi složkami a příliš dlouhá doba míchání nepřináší žádný přídavný užitek, pokud se týče kvality katalyzátoru.

Alternativní metoda výroby nosičového katalyzátoru, které se v současné době dává přednost, spočívá v tom, že se smíchá alespoň jedna pevná chrompyrrolidová sloučenina podle vynálezu s uhlovodíkovým rozpouštědlem, uvedeným výše, jako například toluenem a aktivační sloučeninou, jako alkylkovovou sloučeninou a/nebo Lewisovou kyselinou, charakterizovanou výše, například triethylhliníkem. Směs se může míchat po libovolnou dobu, která postačuje pro rozpuštění chrompyrrolidové sloučeniny.

Tlak a teplota i při této operaci mohou mít jakoukoliv hodnotu. Obvykle se používá doby v rozmezí od asi 1 minuty do asi 1 týdne, s výhodou od asi 1 hodiny do asi 24 hodin a nejvýhodněji od asi 3 hodin do asi 12 hodin. Pro jednoduchost provedení se pracuje při teplotě a tlaku okolí. Obvykle má získaný roztok hnědou barvu.

Po dostatečném promíchání se k roztoku přidá nosič a směs se míchá, aby se nosič uvedl do důkladného styku s roztokem. Nosiče se používá v libovolném množství, které je schopno nést chrompyrrolidovou sloučeninu. Obvykle je potřebné množství nosiče stejné, jako množství uvedené při předchozí příkladně uvedené alternativě přípravy. Může se pracovat za jakéhokoliv tlaku a při jakékoliv teplotě, i když se pro jednoduchost provedení dává přednost teplotě a tlaku

panujícím v okolí. Doba míchání a/nebo kontaktování leží v rozmezí od asi 30 minut do asi 1 týdne, s výhodou od asi 3 hodin do asi 48 hodin. Nejvýhodnější doba mísení a/nebo kontaktování leží v rozmezí od asi 5 hodin do asi 24 hodin. Při této době se dosáhne maximální účinnosti a získá se důkladně kontaktovaný nosič.

Roztok se potom může odfiltrovat, aby se získal pevný katalytický produkt. Podobně jako reakční složky a reakční směsi se i katalytický produkt přednostně udržuje pod inertní atmosférou, aby se zachovala jako chemická stálost.

Pokud se izoluje samotná sloučenina chromu, jako například chrompyrrolid a má se jí používat bez uložení na nosiči jako trimerizačního a/nebo polymeračního katalyzátoru, provádí se trimerizace nebo polymerace olefinů v homogenním prostředí v přítomnosti alespoň jedné ze sloučenin chromu podle vynálezu, nasyceného uhlovodíku, jako ředidla, a Lewisovy kyseliny. Pro urychlení reakce se do reaktoru popřípadě může také uvádět vodík.

Jako reakčních činidel pro použití při polymeraci v přítomnosti katalyzátorů podle vynálezu se může používat olefinických sloučenin, které jsou schopny polymerace, tj. reakce se sebou samým nebo s jinými olefinickými sloučeninami. Katalyzátorů podle vynálezu se může používat pro polymeraci alespoň jednoho lineárního nebo rozvětveného mono–1–olefinu obsahujícího asi 2 až asi 8 atomů uhlíku. Jako neomezující příklady těchto sloučenin je možno uvést ethylen, propylen, 1–buten, 1–penten, 1–hexen, 1–okten a jejich směsi.

Jako reakční činidla použitelná pro postup trimerizace podle vynálezu je možno uvést kombinaci jakýchkoliv až tří olefinů, které mohou a) reagovat se sebou samými, tj. které mohou trimerizovat za vzniku užitečných produktů (jako příklad je možno uvést autoreakci ethylenu, kterou vzniká hexen), b) reagovat s jinými olefinickými sloučeninami, tj. které mohou kotrimerizovat za vzniku užitečných produktů. Tak například kotrimerizací ethylenu a hexenu se může získat jedna molekula decenu a/nebo 1–tetradecenu, kotrimerizací ethylenu a 1–butenu se může získat okten a kotrimerizací 1–decenu a ethylenu se může získat 1–tetradecen a/nebo 1–dokosen. Pod pojmem trimerizace, jak se ho používá v tomto popisu se rozumí i shora definovaná kotrimerizace.

Vhodnými trimerizovatelnými olefinickými sloučeninami jsou sloučeniny obsahující od asi 2 do asi 30 atomů uhlíku v molekule, které mají alespoň jednu dvojnou vazbu. Jako neomezující příklady takových sloučenin je možno uvést acyklické a cyklické olefiny, jako například ethylen, propylen, 1–buten, 2–buten, isobutylen, 1–penten, 2–penten, 1–hexen, 2–hexen, 3–hexen, 1-hepten, 2–hepten, 3–hepten, čtyři normální okteny, čtyři normální noneny a směsi dvou nebo více těchto látek. Za použití rozvětvených a/nebo cyklických olefinů, jako reakčních činidel, může trimerizaci zabraňovat sterická zábrana. Z toho důvodu by měly být rozvětvené a/nebo cyklické části molekuly olefinu vzdáleny od dvojné vazby uhlík-uhlík. Shora uvedená teorie nemá pro vynález omezující charakter.

Reakční produkty, tj. trimery a/nebo polymery se mohou za použití katalytických systémů podle vynálezu připravovat postupem v roztoku, suspenzi a/nebo plynné fázi za použití konvenčních postupů kontaktování a zařízení. Kontaktování monomeru nebo monomerů s katalytickým systémem se může provádět jakýmkoliv postupem, který je v oboru katalytických procesů s pevnými katalyzátory znám. Jedna vhodná metoda spočívá v tom, že se katalytický systém suspenduje v organickém prostředí a vzniklá směs se míchá, aby se katalytický systém udržel během trimerizačního a/nebo polymerizačního postupu v suspenzi. Rovněž se může použít jiných způsobů kontaktování, jako je kontektování ve fluidním loži, gravitačním loži a pevném loži. Pro urychlení reakce se do reaktoru může také popřípadě zavádět vodík.

Katalytické systémy podle tohoto vynálezu jsou obzvláště vhodné pro použití při suspensní trimerizaci a/nebo polymerizaci. Suspensní postup se obvykle provádí v inertním ředidle

(médiu), jako je parafin, cykloparafin nebo aromatický uhlovodík. Jako příklad jednoho reakčního ředidla je možno uvést isobutan. Když se jako reakčního činidla používá převážně ethylenu, pracuje se při teplotě v rozmezí od asi 60 do asi 110 °C.

Olefinové a/nebo polymerní produkty podle vynálezu jsou užitečné při nejrůznějších aplikacích. Tak například se jich může používat jako monomerů při přípravě homopolymerů, kopolymerů a/nebo terpolymerů. Polymerní produkty připravené podle vynálezu nalézají široké použití v nejrůznějších aplikacích tam, kde se například používá polyethylenu.

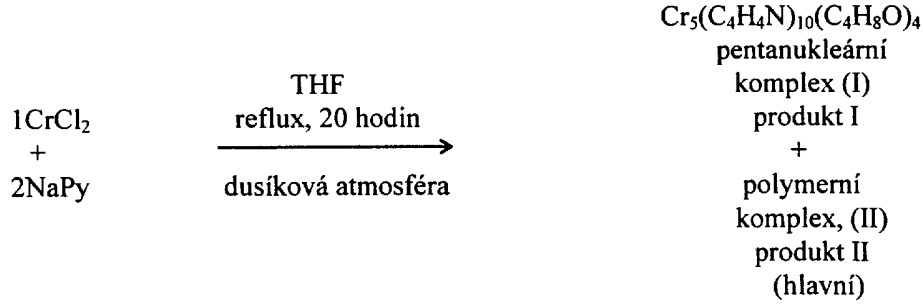
Vynález je lépe objasněn v následujících příkladech provedení. Příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezují.

Příklady provedení

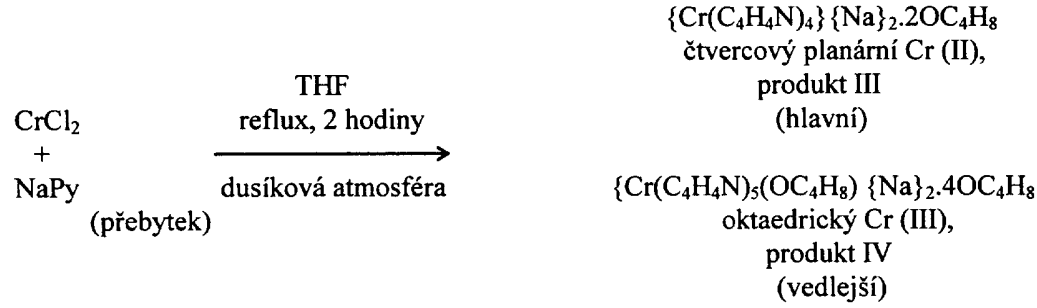
Příprava sloučenin obsahujících chrom

Manipulace se všemi reakčními činidly se provádí buď v suché skříni pod atmosférou dusíku, nebo ve skleněné aparatuře za vakua nebo pod dusíkem. Tetrahydrofuran (THF), toluen, benzen, diethylbenzen (Aldrich, 97 % směs 1,2–, 1,3– a 1,4–isomerů) a pentan se čistí destilací nad natriumbenzofenonketylem pod atmosférou dusíku a potom se ještě probublává dusíkem. Dimethoxyethan (DME) (Aldrich, bezvodý) se zbaví plynů profoukáním dusíkem a používá se ho bez dalšího čištění. Pyrrol (Aldrich, 98 %) se předestiluje za vakua nad sodíkem a potom odplyní profoukáním dusíkem. 2,5–dimethylpyrrol se vysuší síranem vápenatým a potom za vakua předestiluje. Natrium 2,5–dimethylpyrrolid (NaC_5H_3N) se připraví reakcí 2,5–dimethylpyrrolu s přebytkem sodíku (hmotnostně 40% disperze v lakovém benzinu) v refluxujícím tetrahydrofuranu pod dusíkem. Natrium pyrrolid se připraví reakcí pyrrolu s ekvivalentním molárním množstvím (1:1) natriumhydridu (Aldrich, 60 % hmotnostních v minerálním oleji) nebo sodíku (disperze v lakovém benzinu o koncentraci 40 % hmotnostních) pod dusíkem v dimethoxyethanu nebo tetrahydrofuranu při teplotě okolí. Triethylhliníku (TEA) (Aldrich, 1,0M hexanů a 1, 9M toluenu) se používá bez další úpravy. Jako nosičů pro přípravu katalyzátorů se po užívá obchodně dostupné aluminy (Al_2O_3) Ketjen Grade B a siliky (SiO_2) Davison 952. Fluoridovaná alumina (F/Al_2O3, 15 % hmotnostních F) se připraví přidáním roztoku NH_4HF_2 v methanolu k alumině Ketjen Grade B. Fosfátovaná silika (P/SiO_2, molární poměr P/Si = 0,1) se připraví přidáním 10 % roztoku kyseliny orthofosforečné v methanolu k silice Davison 952. Aluminofosfát ($AlPO_4$ - orthofosforečnan hlinitý) používaný v následujících experimentech se vyrobí způsobem popsaným v US patentu č. 4 364 855 (McDaniel a další, 1982). Aktivace nosiče se provádí takto: 25 g nosiče se umístí do trubky z křemenného skla opatřené fritou, fluidizuje se vzduchem a kalcinuje při 700 °C po dobu 3 hodin. Pouze v případě fosfátované siliky (P/SiO_2) se kalcinace provádí při 350 °C. Potom se proud vzduchu zamění za proud dusíku a v jeho uvádění se pokračuje tak dlouho, dokud se nosič neochladí na teplotu okolí.

Chrompyrrolidové komplexy se obvykle připravují reakcí bezvodého chloridu chromnatého nebo chromitého a natrium pyrrolidu (NaC_4H_4N, někdy označovaného též zkratkou NaPy) v refluxujícím tetrahydrofuranu (THF). Při molární stechiometrii $1CrCl_2$ a 2NaPy se izoluje polymerní látka, produkt II, jako hlavní produkt a pětijaderný komplex produkt I o složení ($Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$), jako vedlejší produkt, viz rovnice 1. Když se použije molárního přebytku NaPy, izoluje se dianiontový čtvercový planární komplex $\{Cr(NC_4H_4)_4\}\{Na\}_2.2OC_4H_8$, produkt III a oktaedrický komplex $\{Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)\}\{Na\}_2.4OC_4H_8$, produkt IV, viz rovnice 2. Všechny produkty se izolují srážením (produkt II), nebo krystalizací (produkty I, III a IV) z THF roztoků, za přídavku pentanu.



Rovnice 1



Rovnice 2

Příklad I

Pro přípravu pentanukleárního komplexu, produktu I, $(Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4)$ a polymerního materiálu, produkt II, se chlorid chromnatý (2,0 g/16,27 mmol) smíchá s natrium pyrrolidem (33,68 mmol) v tetrahydrofuranu a směs se refluxuje 20 hodin. Reakční směs se přefiltruje přes fritu se střední porozitou a filtrátu se použije pro frakční krystalizaci jak $(Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4)$, produktu I, tak polymerního materiálu, produktu II, přídavkem pentanu. Polymerní materiál vykrystaluje jako modrá pevná látka. Potom vykrystaluje $(Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4)$ ve formě neprůhledných tmavých modrorudých krystalů.

Analýza vypočtená pro $C_{56}H_{72}N_{10}Cr_5$, produkt I: C 55,62, H 6,00, N 11,58 % hmotnostního, nalezeno: C 55,46, H 6,32, N 11,15 % hmotnostního. Analýza nalezená pro produkt II, Cr 11,5, C 59,75, H 7,61, N 9,17 % hmotnostních, se mění podle podmínek srážení. Rentgenová analýza krystalické struktury produktu I ukazuje, že se jedná o pentanukleární komplex obsahující můstkové amidopyrrolylskupiny, terminální amidopyrrolylskupiny a tetrahydrofuranové ligandy (obr. 1 a 2).

Příklad II

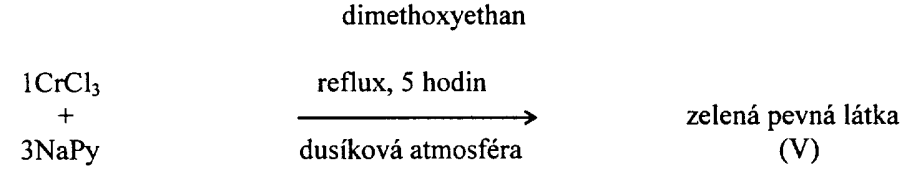
Pro přípravu $\{Cr(NC_4H_4)_4\}\{Na\}_2.2OC_4H_8$, produktu III a $\{Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)\}\{Na\}_2.4OC_4H_8$, produktu IV, se chlorid chromnatý (3,0 g/24,4 mmol) smíchá s natriumpyrrolidem (100,9 mmol) v tetrahydrofuranu a směs se refluxuje 2 hodiny, viz rovnici 2. Reakční směs se přefiltruje přes fritu o střední porozitě a filtrátu se použije pro frakční krystalizaci jak $\{Cr(NC_4H_4)_4\}\{Na\}_2.2OC_4H_8$, produktu III, tak $\{Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)\}\{Na\}_2.4OC_4H_8$, produktu IV, za přidání pentanu. Nejprve vykrystaluje produkt III ve formě průsvitných oranžově červených krystalů a potom produkt IV ve formě průsvitných rudých krystalů. Bez toho, že se vynález vázal na platnost nějaké teorie se předpokládá, že produkt IV vzniká v důsledku

přítomnosti chloridu chromitého v chloridu chromnatém, použitém jako reakční činidlo. Jako chloridu chromnatého se na reakci použilo bezvodého chloridu chromnatého Alfa, který obsahuje 5 až 10 % hmotnostních chloridu chromitého.

Analýza vypočtená pro $C_{24}H_{32}N_4O_2CrNa_2$, produkt III: C 56,94, H 6,32, N 11,07 % hmotnostních, nalezeno: C 57,04, H 6,30, N 10,92 % hmotnostních. Analýza vypočtená pro $C_{40}H_{60}N_5O_5CrNa_2$, produkt IV: C 60,90, H 7,67, N 8,88 % hmotnostního, nalezeno: C 60,81, H 7,74, N 9,44 % hmotnostního Rentgenová analýza krystalové struktury produktu III ukazuje, že se jedná o čtverečný planární komplex obsahující terminální amidopyrrolylové ligandy (obr. 4). Rentgenová analýza krystalové struktury produktu IV ukazuje, že se jedná o oktaedrický komplex obsahující terminální amidopyrrolylové a tetrahydrofuranové ligandy (obr. 5 a 6).

Příklad III

Při přípravě aktivního katalyzátoru se největší přednost dává reakčnímu produktu získanému z natriumpyrrolidu a chloridu chromitého. Pyrrol (7,0 ml/100,9 mmol) se míchá s natriumhydridem NaH (4,2 g, 60 %, asi 105 mmol) v dimethoxyethanu při teplotě okolí tak dlouho, dokud neustane vývoj bublinek. K roztoku se při teplotě okolí přidá chlorid chromitý (5,33 g/33,7 mmol). Reakční směs se refluxuje pod dusíkem po dobu 5 hodin, viz rovnice 3. Vznikne tmavě zelený roztok. Roztok se přefiltruje přes fritu o střední porozitě, rozpouštědlo se odežene za vakua a jeho zbytky se odpaří v průběhu 12 hodinového vakuového sušení. Výsledný chrompyrrolidový komplex je tvořen zelenou pevnou látkou, produktem V. Použije se ho při přípravě aktivního katalyzátoru bez dalšího čištění,



Rovnice 3

Příklad IV

Všechny rentgenové analýzy krystalické struktury byly prováděny na monokrystalech společností Crystalytics Company, Lincoln, Nebraska, USA, V příkladech IV, V, VI a IX jsou uvedena výsledná analytická data a data získaná jejich počítačovým zpracováním.

Krystalická struktura produktu I o složení $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$, získaná na základě rentgenové analýzy je uvedena na obr. 1 a 2. Popis monokrystalického vzorku a způsob jeho upevnění jsou uvedeny dále.

barva:	temně modrá
tvar:	pravoúhlý rovnoběžnostěn
rozměry:	0,20 x 0,48 x 0,80 mm
upevnění krystalu:	krystal byl pod dusíkovou atmosférou zalepen epoxidovým lepidlem v tenkostěnné skleněné kapiláře.
orientace krystalu:	krystal byl orientován svou nejdelší hranou téměř rovnoběžně s osou fi difraktometru

šířka v polovině výšky na základě rastru ω : 0 až 38°.

Data vztahující se k prostorové skupině a jednotkové cele krystalová skupina: trojklonná

prostorová skupina a číslo : [2] $P\bar{1}$ - C_i^1 (č. 2)
počet počítačově centrovaných reflexí použitých při zpřesnění rozměrů jednotkové cely metodou nejmenších čtverců:

15 $20 > 25°$ °C = 20±1°

konstanty mřížky s odhadnutou směrodatnou odchylkou:

$a = 10{,}803(2).10^{-1}$nm	$\alpha = 85{,}59(2)°$	$V = 1407, 9(6).10^{-3}nm^3$
$b = 9{,}825(2).10^{-1}$nm	$\beta = 96{,}23(2)°$	$Z = 1$
$c = 14{,}212(4).10^{-1}$nm	$\gamma = 109{,}99(2)°$	$\lambda = 0{,}71073.10^{-1}$nm

molekulová hmotnost	1209,24 amu
vypočtená hustota	1,427 $g.cm^{-3}$
lineární absorpční koeficient:	[3a] 0,96 mm^{-1}

V tabulkách 1 až V jsou uvedeny výsledné parametry použité pro vytvoření molekulárních struktur znázorněných na obr. 1 a obr. 2.

Tabulka I

Atomové souřadnice nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

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

Tabulka I - pokračování

typ atomu[b]	frakční souřadnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentní isotropický tepelný parametr, B.nm^2 x 10^{3c}
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)

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.
b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1.
c Jedná se o jednu třetinu stopy orthogonalizovaného tenzoru Bij.
d Jedná se o hodnotu vyžadovanou v důsledku symetrie, která je proto udávána bez odhadnuté směrodatné odchylky.

Tabulka II

Anisotropické tepelné parametry nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]^{a,b}$

typ atomu[c]	Anisotropiský tepelný parametr (nm^2x10^3) B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr_1	20(1)	23(1)	32(1)	5(1)	5(1)	-4(1)
Cr_2	23(1)	22(1)	27(1)	7(1)	3(1)	-2(1)
Cr_3	27(1)	26(1)	34(1)	11(1)	8(1)	1(1)
N_{1a}	21(1)	27(1)	29(1)	8(1)	1(1)	-2(1)
C_{1a}	28(2)	31(2)	30(2)	4(1)	8(1)	-4(1)
C_{2a}	23(2)	49(2)	49(2)	8(2)	5(2)	-16(2)
C_{3a}	31(2)	51(2)	52(2)	22(2)	-7(2)	-11(2)
C_{4a}	36(2)	32(2)	34(2)	15(1)	-2(1)	-3(1)
N_{1b}	24(1)	25(1)	35(1)	3(1)	5(1)	-4(1)
C_{1b}	40(2)	31(2)	33(2)	2(1)	11(1)	-1(1)
C_{2b}	46(2)	42(2)	54(2)	-7(2)	24(2)	-5(2)
C_{3b}	25(2)	50(2)	71(3)	-3(2)	15(2)	-27(2)

Tabulka II - pokračování

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

Poznámky:

a) číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou od chylku číslovky na posledním platném místě.

b) Podoba anisotropického tepelného parametru je udána v odkazu 8 na str. 6 strukturní zprávy.

c) Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1.

Tabulka III

Atomové souřadnice vodíkových atomů v krystalickém $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

typ atomu[b]	frakční souřadnice 10^4x	10^4y	10^4z
H_{1a}	-2129	-661	1707
H_{2a}	-4154	-55	1219
H_{3a}	-3608	1937	-69
H_{4a}	-1267	2508	-339
H_{1b}	1053	3405	-617
H_{2b}	3405	4593	-834
H_{3b}	4676	3202	189
H_{4b}	3031	1158	1020
H_{1c}	1013	3445	3687
H_{2c}	364	5592	3881
H_{3c}	-1331	5685	2512
H_{4c}	-1704	3580	1540
H_{1d}	1881	1460	3743
H_{2d}	3177	-88	3396
H_{3d}	1807	-1790	2120
H_{4d}	-291	-1252	1752
H_{1e}	-446	-1976	3968
H_{2e}	-1997	-4161	4742
H_{3e}	-4139	-3699	4803
H_{4e}	-3878	-1286	4012
H_{1fa}	3351	3836	3136
H_{1fb}	3882	3308	2299
H_{2fa}	5068	5771	2893
H_{2fb}	4965	5524	1806
H_{3fa}	3462	6711	2728
H_{3fb}	4068	7245	1757
H_{4fa}	2417	5653	964
H_{4fb}	1641	5625	1839
H_{1ga}	-3631	2231	2623
H_{1gb}	-4455	813	3162
H_{2ga}	-5037	2381	3901
H_{2gb}	-3704	3640	3750
H_{3ga}	-4129	1385	5124
H_{3gb}	-3307	3025	5266
H_{4ga}	-2173	1220	5050
H_{4gb}	-1565	2846	4703

Poznámky:

a Atomy vodíku byly zahrnuty do výpočtu strukturního faktoru jakožto idealizované atomy (za předpokladu sp^2 nebo sp^3 hybridizace atomů uhlíku a délky C-H vazby 0,096 nm "jezdící" na odpovídajících atomech uhlíku. Isotropický tepelný parametr každého atomu vodíku byl určen jakožto 1,2 násobek ekvivalentního isotropického tepelného parametru atomu uhlíku, k němuž je atom vodíku kovalentně vázán.

b Atomy vodíku jsou označeny stejnými číselnými a písemnými dolními indexy, jako atomy uhlíku, k nimž jsou vázány. Pokud je to zapotřebí, je pro rozlišení mezi atomy vodíku vázanými ke stejnému uhlíkovému atomu použito přídavného dolního indexu a nebo b.

Tabulka IV

Vazebné vzdálenosti nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

typ[b]	délka vazby, nm.10	typ[b]	délka vazby, nm.10
$Cr_1...Cr_2$	3,066(1)	O_{1f}-C_{1f}	1,451(5)
$Cr_2...Cr_3$	3,121(1)	O_{1f}-C_{4f}	1,453(5)
		O_{1g}-C_{1g}	1,448(6)
Cr_1-N_{1a}	2,153(3)	O_{1g}-C_{4g}	1,451(5)
Cr_1-N_{1b}	2,092(3)		
Cr_2-N_{1a}	2,178(3)	C_{1a}-C_{2a}	1,360(6)
Cr_2-N_{1b}	2,149(3)	C_{2a}-C_{3a}	1,395(6)
Cr_2-N_{1c}	2,112(4)	C_{3a}-C_{4a}	1,351(6)
Cr_3-N_{1c}	2,172(3)	C_{1b}-C_{2b}	1,338(6)
Cr_3-N_{1d}	2,101(4)	C_{2b}-C_{3b}	1,393(7)
Cr_3-N_{1e}	2,037(3)	C_{3b}-C_{4b}	1,376(6)
		C_{1c}-C_{2c}	1,365(7)
Cr_2-O_{1f}	2,082(2)	C_{2c}-C_{3c}	1,400(6)
Cr_3-O_{1g}	2,063(3)	C_{3c}-C_{4c}	1,356(6)
		C_{1d}-C_{2d}	1,376(7)
N_{1a}-C_{1a}	1,399(4)	C_{2d}-C_{3d}	1,396(6)
N_{1a}-C_{4a}	1,397(5)	C_{3d}-C_{4d}	1,367(8)
N_{1b}-C_{1b}	1,398(5)	C_{1e}-C_{2e}	1,370(5)
N_{1b}-C_{4b}	1,379(6)	C_{2e}-C_{3e}	1,374(8)
N_{1c}-C_{1c}	1,388(4)	C_{3e}-C_{4e}	1,366(6)
N_{1c}-C_{4c}	1,394(6)		
N_{1d}-C_{1d}	1,349(5)	C_{1f}-C_{2f}	1,460(6)
N_{1d}-C_{4d}	1,377(5)	C_{2f}-C_{3f}	1,474(9)
N_{1e}-C_{1e}	1,370(6)	C_{3f}-C_{4f}	1,496(6)
N_{1e}-C_{4e}	1,361(6)	C_{1g}-C_{2g}	1,496(8)
		C_{2g}-C_{3g}	1,485(7)
		C_{3g}-C_{4g}	1,476(9)

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.

b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1.

Tabulka V

Vazebné úhly u nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

typ[b]	úhel, deg	typ[b]	úhel,deg
$N_{1a}Cr_1N_{1b}$	84,8(1)	$Cr_1N_{1a}Cr_2$	90,2(1)
$N_{1a}Cr_1N_{1a}$[c]	180,0(-)[d]	$Cr_1N_{1a}C_{1a}$	121,2(2)
$N_{1b}Cr_1N_{1a}$[c]	95,2(1)	$Cr_1N_{1a}C_{1a}$	118,0(2)
$N_{1b}Cr_1N_{1b}$[c]	180,0(-)[d]	$Cr_1N_{1a}C_{4a}$	113,4(2)
		$Cr_2N_{1a}C_{4a}$	110,6(2)
$N_{1a}Cr_2N_{1b}$	82,9(1)	$C_{1a}N_{1a}C_{4a}$	103,5(3)
$N_{1a}Cr_2N_{1c}$	96,5(1)	$Cr_1N_{1b}Cr_2$	92,6(1)
$N_{1b}Cr_2N_{1c}$	168,9(1)	$Cr_1N_{1b}C_{1b}$	117,9(2)
$N_{1a}Cr_2O_{1f}$	162,4(1)	$Cr_2N_{1b}C_{1b}$	107,6(3)
$N_{1b}Cr_2O_{1f}$	89,5(1)	$Cr_1N_{1b}C_{4b}$	120,6(3)
$N_{1c}Cr_2O_{1f}$	87,9(1)	$Cr_2N_{1b}C_{4b}$	113,0(3)
		$C_{1b}N_{1b}C_{4b}$	104,4(3)
$N_{1c}Cr_3N_{1d}$	88,1(1)	$Cr_2N_{1c}Cr_3$	93,5(1)
$N_{1c}Cr_3N_{1e}$	176,5(1)	$Cr_2N_{1c}C_{1c}$	121,4(3)
$N_{1d}Cr_3N_{1e}$	93,5(1)	$Cr_3N_{1c}C_{1c}$	100,0(2)
$N_{1c}Cr_3O_{1g}$	88,8(1)	$Cr_2N_{1c}C_{4c}$	116,1(2)
$N_{1d}Cr_3O_{1g}$	170,4(1)	$Cr_3N_{1c}C_{4c}$	121,5(2)
$N_{1e}Cr_30_{1g}$	89,1(1)	$C_{1c}N_{1c}C_{4c}$	104,2(3)
		$Cr_3N_{1d}C_{1d}$	121,3(3)
$N_{1a}C_{1a}C_{2a}$	110,6(3)	$Cr_3N_{1d}C_{4d}$	127,8(3)
$C_{1a}C_{2a}C_{3a}$	107,5(4)	$C_{1d}N_{1d}C_{4d}$	106,4(4)
$C_{2a}C_{3a}C_{4a}$	106,9(4)	$Cr_3N_{1e}C_{1e}$	126,3(3)
$C_{3a}C_{4a}N_{1a}$	111,5(3)	$Cr_3N_{1e}C_{4e}$	128,3(3)
$N_{1b}C_{1b}C_{2b}$	111,2(4)	$C_{1e}N_{1e}C_{4e}$	105,3(3)
$C_{1b}C_{2b}C_{3b}$	107,4(4)		
$C_{2b}C_{3b}C_{4b}$	107,0(4)	$Cr_2O_{1f}C_{1f}$	131,5(2)
$C_{3b}C_{4b}N_{1b}$	110,1(4)	$Cr_2O_{1f}C_{4f}$	118,9(2)
$N_{1c}C_{1c}C_{2c}$	110,9(4)	$C_{1f}O_{1f}C_{4f}$	109,1(3)
$C_{1c}C_{2c}C_{3c}$	106,8(4)	$Cr_3O_{1g}C_{1g}$	131,9(3)
$C_{2c}C_{3c}C_{4c}$	107,2(4)	$Cr_3O_{1g}C_{4g}$	118,6(3)
$C_{3c}C_{4c}N_{1c}$	110,9(3)	$C_{1g}O_{1g}C_{4g}$	109,5(4)
$N_{1d}C_{1d}C_{2d}$	110,3(4)		
$C_{1d}C_{2d}C_{3d}$	106,7(4)	$C_{1f}C_{1f}C_{2f}$	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)	$C_{1g}C_{1g}C_{2g}$	104,8(4)
$C_{2e}C_{3e}C_{4e}$	106,7(4)	$C_{1g}C_{2g}C_{3g}$	104,2(5)
$C_{3e}C_{4e}N_{1e}$	110,8(5)	$C_{2g}C_{3g}C_{4g}$	104,2(4)
		$C_{3g}C_{4g}O_{1g}$	106,1(4)

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.
b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1.
c Atomy označené apostrofem jsou symetrická vůči atomům bez apostrofu (souřadnice -x, -y a -z), přičemž frakční souřadnice x, y a z jsou uvedeny v tabulce 1.
d Jedná se o hodnotu vyžadovanou v důsledku symetrie, která je proto udávána bez odhadnuté směrodatné odchylky.

Příklad V

Rentgenovou analýzou monokrystalu se zjistí struktura $Cr(NC_4H_4)_4$, což je část produktu III (viz obr. 3). Dále se rentgenovou analýzou monokrystalu zjistí struktura látky o složení $[Na]_2[Cr(NC_4H_4)_4).2(OC_4H_8)$, což je produkt III (viz obr. 4). Popis monokrystalového vzorku a způsob jeho upevnění při měření jsou uvedeny dále:

barva:	červeno-oranžová
tvar:	pravoúhlý rovnoběžnostěn
rozměry:	0,50 x 0,55 x 0,65 mm
upevnění krystalu:	krystal byl vlepen do tenkostěnné skleněné kapiláry a kapilára byla zatavena pod dusíkovou atmosférou.
orientace krystalu:	krystal byl orientován svou nejdelší hranou téměř rovnoběžně s osou fi difraktometru.

šířka v polovině výšky na základě rastru ω: 0,86°.

Data vztahující se k prostorové skupině a jednotkové cele krystalická skupina: jednoklonná

prostorová skupina a číslo: [2] C2/c - C_{2h} (č. 15) počet počítačově centrovaných reflexí použitých při zpřesňování rozměrů jednotkové cely metodou nejmenších čtverců.
rozměry: 15 20> 25° °C = 20 + 1°

konstanty mřížky s odhadnutou směrodatnou odchylkou:

$a = 9,522(2).10^{-1}$ nm	$\alpha = 90,00°$	$V = 2697(1).10^{-3}$ nm^3
$b = 15,118(2).10^{-1}$ nm	$\beta = 98,99(1)°$	$Z = 4$
$c = 18,967(3).10^{-1}$ nm	$\gamma = 90,00°$	$\lambda = 0,71073.10^{-3}$ nm^3

molekulová hmotnost:	506,52 amu
vypočtená hustota:	1,248 g/cm^3
lineární absorpční koeficient:	[3a] 0,47 mm^{-1}

V tabulkách VI až X jsou souhrnně uvedeny výsledné parametry pro návrh molekulové struktury ukázaný na obr. 3 a 4.

Tabulka VI

Atomová souřadnioe pro nevodíkové atomy v krystalickém $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}.2OC_4H_8$[a]

typ atomu [b]	frakční souřadnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentní isotropický tepelný parametr B, $nm^2x\ 10^{3c}$
		anion		
Cr	0[d]	2982(1)	2500[d]	50(1)
N_1	1901(4)	2924(2)	3183(2)	56(1)
N_2	0[d]	4343(3)	2500[d]	52(1)
N_3	0[d]	1612(3)	2500[d]	70(2)
C_{11}	3241(5)	2950(3)	3000(3)	65(2)
C_{12}	4224(6)	2768(3)	3587(3)	73(2)
C_{13}	3513(7)	2630(4)	4146(3)	82(2)
C_{14}	2094(7)	2734(4)	3884(3)	76(2)
C_{21}	987(5)	4884(3)	2926(3)	68(1)
C_{22}	582(4)	5753(3)	2766(3)	69(2)
C_{31}	398(5)	1081(3)	1996(4)	94(2)
C_{32}	236(7)	213(3)	2189(5)	133(6)
		kation		
Na	2301(2)	6879(1)	1783(1)	69(1)
		krystalizační rozpouštědlo		
O_1	2065(4)	5108(2)	830(2)	83(l)
C_{41}	2759(11)	5174(5)	239(4)	143(4)
C_{42}	2884(11)	4319(5)	-79(4)	148(4)
C_{43}	1893(10)	3786(5)	264(5)	142(4)
C_{44}	1699(9)	4231(4)	902(4)	120(3)

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.

b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1. c Jedná se o jednu třetinu stopy orthogonalizo vaného tenzoru Bij.

d Jedná se o hodnotu vyžadovanou v důsledku symetrie, která je proto udávána bez odhadnuté směrodatné odchylky.

Tabulka VII

Anisotropické tepelné parametry pro nevodíkové atomy v krystalickám $\{Na\}_2 2\{Cr(NC_4H_4)_4\}.2(OC_4H_8)$[a,b]

typ atomu[c]	Anisotropický tepelný parametr (nm^2x10^3) B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
			anion			
Cr	64(1)	34(1)	55(1)	0[d]	15(1)	0[d]
N_1	69(2)	44(2)	56(2)	6(1)	12(1)	6(1)
N_2	64(3)	39(2)	56(3)	0[d]	16(2)	0[d]d
N_3	65(3)	30(2)	107(4)	0[d]	14(3)	0[d]
C_{11}	70(3)	50(2)	70(3)	-6(2)	18(2)	2(2)
C_{12}	70(3)	62(3)	84(3)	4(2)	7(2)	-8(2)
C_{13}	103(4)	59(3)	50(3)	22(3)	-8(3)	0(2)
C_{14}	86(3)	86(3)	59(3)	16(3)	16(2)	5(2)
C_{21}	66(2)	45(2)	70(3)	-2(2)	15(2)	-6(2)
C_{22}	68(3)	38(2)	105(4)	-7(2)	27(2)	-9(2)
C_{31}	65(3)	61(3)	152(5)	6(2)	9(3)	-36(3)
C_{32}	71(5)	46(2)	266(15)	6(3)	-20(6)	-44(4)
			kation			
Na	70(1)	57(1)	81(1)	-2(1)	15(1)	-15(1)
			krystalizační rozpouštědlo			
O_1	108(2)	65(2)	82(2)	-10(2)	38(2)	-16(2)
C_{41}	222(8)	112(5)	116(5)	-46(5)	92(6)	-22(4)
C_{42}	192(8)	160(8)	107(5)	12(6)	70(5)	-32(5)
C_{43}	147(6)	109(6)	177(8)	-27(5)	48(6)	-69(6)
C_{44}	177(6)	77(4)	124(5)	-21(4)	76(5)	-14(3)

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadhutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.

b Podoba anisotropického tepelného parametru je udána v odkazu 8 na str. 6 strukturní zprávy.

c Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1, a 2.

d Jedná se o hodnotu vyžadovanou kvůli symetrii, která je proto uvedena bez odhadnuté směrodatné odchylky.

Tabulka VIII

Atomové souřadnice vodíkových atomů v krystalickém $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}.{}_2(OC_4H_8)$[a]

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

Poznámky:

a Atomy vodíku byly zahrnuty do výpočtu strukturního faktoru jakožto idealizované atomy (za předpokladu sp^2 nebo sp^3 hybridizace atomů uhlíku a délky C-H vazby (0,096 nm "jezdící" na odpovídajících atomech uhlíku. Isotropický tepelný parametr každého atomu vodíku byl určen jakožto 1,2 násobek ekvivalentního isotropického tepelného parametru atomu uhlíku, k němuž je atom vodíku kovalentně vázán.

b Atomy vodíku jsou označeny stejnými číselnými a písmennými dolními indexy, jako atomy uhlíku, k nimž jsou vázány. Pokud je to zapotřebí, je pro rozlišení mezi atomy vodíku vázanými ke stejnému uhlíkovému atomu použito přídavného dolního indexu a nebo b.

Tabulka IX

Vazebné vzdálenosti a úhly nevodíkových atomů v eniontu krystalického $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}.2(OC_4H_8)$[a]

typ[b]	délka vazby,n.m.10	typ[b]	délka vazby,nm.10
$Cr\text{-}N_1$	2,057(3)	$C_{11}\text{-}C_{12}$	1,355(7)
$Cr\text{-}N_2$	2,056(4)	$C_{12}\text{-}C_{13}$	1,361(9)
$Cr\text{-}N_3$	2,072(5)	$C_{13}\text{-}C_{14}$	1,374(9)
		$C_{21}\text{-}C_{22}$	1,372(6)
$N_1\text{-}C_{11}$	1,369(7)	$C_{22}\text{-}C_{22},$[c]	1,379(9)
$N_1\text{-}C_{14}$	1,344(6)	$C_{31}\text{-}C_{32}$	1,376(7)
$N_2\text{-}C_{21}$	1,360(5)	$C_{32}\text{-}C_{32},$[c]	1,327(18)
$N_3\text{-}C_{31}$	1,344(7)		

typ[b]	úhel,deg	typ[b]	úhel,deg
N_1CrN_2	92,5(1)	$N_1C_{11}C_{12}$	110,5(5)
N_1CrN_3	87,5(1)	$C_{11}C_{12}C_{13}$	107,3(5)
$N_1CrN_1,$[c]	175,1(2)	$C_{12}C_{13}C_{14}$	106,4(5)
N_2CrN_3	180,0(-)[d]	$N_1C_{14}C_{13}$	110,9(5)
		$N_2C_{21}C_{22}$	110,2(4)
CrN_1C_{11}	127,5(3)	$C_{21}C_{22}C_{22},$[c]	106,8(3)
CrN_1C_14	127,1(4)	$N_3C_{31}C_{32}$	109,1(6)
$C_{11}N_1C_14$	104,9(4)	$C_{31}C_{32}C_{32},$[c]	107,5(5)
CrN_2C_{21}	127,0(2)		
$C_{21}N_2C_{21},$[c]	106,0(5)		
CrN_3C_{31}	126,7(3)		
$C_{31}N_3C_{31},$[c]	106,7(6)		

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.

b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1.

c Atomy označené apostrofem jsou symetrické vůči odpovídajícím neoznačeným atovům na základě symetrie -x, y, l/2-z.

Tabulka X

Vazebná vzdálenosti a úhly nevodíkových atovů v kationtu a krystalizačním rozpouštědle $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}.2(OC_4H_8)$[a]

typ[b]	délka vazby,nm.10	typ[b]	délka vazby,nm.10
$Na\text{-}O_1$	2,313(4)	$O_1\text{-}C_{41}$	1,390(10)
		$O_1\text{-}C_{44}$	1,382(7)
$Na...N_{1''}$[c]	2,888(4)		
$Na...N_{3''}$[c]	2,830(4)	$C_{41}\text{-}C_{42}$	1,43(1)
		$C_{42}\text{-}C_{43}$	1,42(1)
		$C_{43}\text{-}C_{44}$	1,42(1)
$O_1NaN_{1''}$[c]	128,6(3)	$C_{41}O_1C_{44}$	107,9(5)
$O_1NaN_{3''}$[c]	121,8(3)		
$N_{1''}NaN_{3''}$[c]	59,9(3)	$O_1C_{41}C_{42}$	109,0(7)
		$C_{41}C_{42}C_{43}$	105,0(8)
NaO_1C_{41}	125,7(4)	$C_{42}C_{43}C_{44}$	107,0(7)
NaO_1C_{44}	121,8(4)	$O_1C_{44}C_{43}$	107,6(7)

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě,
b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 2.
c Atomy označené uvozovkami jsou symetrické vůči odpovídajícím neoznačeným atomům na základě symetrie 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z.

Příklad VI

Rentgenovou analýzou příslušného monokrystalu byla zjištěna struktura $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)]$, uvedená na obr. 5 a $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2.4(OC_4H_8)$, produktu IV, uvedená na obr. 6.

Popis monokrystalového vzorku a způsob jeho upevnění při měření jsou uvedeny dále:

barva:	rudá
tvar:	pravoúhlý rovnoběžnostěn
rozměry:	0,50 x 0,55 x 0,63 mm
upevnění krystalu:	krystal byl vlepen do tenkostěnné skleněné kapiláry a kapilára byla zatavena pod dusíkovou atmosférou orientace krystalu: krystal byl orientován svou nejdelší hranou téměř rovnoběžně s osou fí difraktometru

šířka v polovině výšky na základě rastru ω : 0,42°.
Data vztahující se k prostorové skupině a elementární cele krystalová skupina: jednoklonná
prostorová skupina a číslo: [2] $P2_1\text{-}C_2$ (č. 4)

počet počítačově centrovaných reflexí použitých při zpřesňování rozměrů elementární cely metodou nejmenších čtverců:

15 20 > 20° °C = 20 ± 1°

konstanty mřížky s odhadnutou směrodatnou odchylkou:

$a = 10{,}042(2).10^{-1}$nm	$\alpha = 90{,}00°$	$V = 2162(1).10^{-3}nm^3$
$b = 17{,}242(4).10^{-1}$nm	$\beta = 106{,}54(2)°$	$Z = 2$
$c = 13{,}025(3).10^{-1}$nm	$\gamma = 90{,}00°$	$\lambda = 0{,}71073.10^{-1}$ nm

molekulová hmotnost: 788,93 amu vypočtená hustota : 1,212 g/cm^3
lineární absorpční koeficient: [3a] 0,32 mm^{-1}

V tabulkách XI až XV jsou souhrnně uvedeny výsledné parametry pro návrh molekulové struktury uvedený na obr. 5 a 6.

Tabulka XI

Atomové souřadnice nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2.4(OC_4H_8)$[a]

typ atomu[b]	frakční souřadnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentní isotropický tepelný parametr, B,nm^{2}x10^3
	Anion			
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_{3a}	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)
O_{1f}	-1356(4)	926(3)	3083(4)	43(1)

Tabulka XI - pokračování

typ atomu[b]	frakční souřadnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentní isotropický tepelný parametr, B,nm^2x10^3
C_{1f}	-2047(7)	1244(5)	3800(6)	57(3)
C_{2f}	-3263(10)	713(6)	3700(9)	98(5)
C_{3f}	-2833(11)	-21(6)	3402(8)	93(4)
C_{4f}	-1903(8)	171(5)	2724(7)	64(3)
	kation 1			
Na_1	2254(3)	3336(2)	3737(3)	75(1)
	kation 2			
Na_2	1430(3)	974(2)	126(2)	62(1)
	molekuly krystalizačního rozpouštědla			
O_{1g}	4576(6)	3329(4)	4706(5)	83(2)
C_{1g}	5748(9)	3100(10)	4433(9)	125(6)
C_{2g}	6723(12)	2831(11)	5281(9)	156(7)
C_{3g}	6503(15)	3272(11)	6146(11)	204(8)
C_{4g}	5037(14)	3498(11)	5737(10)	170(8)
O_{1h}	2342(7)	4602(4)	3279(6)	97(3)
C_{1h}	1316(11)	5151(7)	2894(10)	112(5)
C_{2h}	2017(16)	5830(9)	2541(11)	153(7)
C_{3h}	3180(12)	5561(10)	2425(10)	131(6)
C_{4h}	3551(13)	4848(7)	3070(11)	115(6)
O_{1i}	1391(7)	1752(4)	-1377(4)	80(2)
C_{1i}	2235(19)	1594(11)	-1998(13)	160(8)
C_{2i}	2716(17)	2287(14)	-2337(15)	165(10)
C_{3i}	1991(28)	2906(11)	-1934(14)	204(12)
C_{4i}	1010(16)	2533(7)	-1523(9)	128(6)
O_{1j}	3037(5)	155(4)	-264(5)	72(2)
C_{1j}	4389(10)	48(7)	427(9)	113(5)
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 Čísla v závorkách představují odhadnutě směrodatné odchylky poslední platné číslice.
b Atomy jsou označeny v souhlasu s obr. 1 a 2.
c Jedná se o jednu třetinu stopy orthogonalizovaného tenzoru Bij.

Tabulka XII

Anisotropické tepelné parametry nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2$[a,b]

typ atomu[c]	Anisotropický tepelný parametr (nm^2x10^3) 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)
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)
	kation 1					
Na_1	57(2)	71(2)	95(2)	-13(1)	21(2)	-2(2)
	kation 2					
Na_2	68(2)	69(2)	56(2)	-2(1)	30(1)	-3(2)
	molekuly krystalizačního rozpouštědla					
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)

Tabulka XII - pokračování

typ atomu[c]	Anisotropický tepelný parametr (nm^2x10^3) B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C_{2h}	212(14)	108(9)	140(10)	36(10)	50(10)	66(9)
C_{3h}	99(8)	175(14)	101(8)	-6(9)	-2(6)	32(9)
C_{4h}	99(8)	79(7)	168(11)	-13(6)	38(8)	29(8)
O_{1i}	98(4)	82(4)	73(3)	8(3)	47(3)	13(3)
C_{1i}	230(15)	128(11)	168(12)	8(11)	131(12)	74(10)
C_{2i}	112(10)	222(21)	156(15)	1(12)	28(10)	23(16)
C_{3i}	370(26)	124(12)	135(12)	-93(15)	99(15)	34(10)
C_{4i}	223(13)	81(7)	106(8)	32(8)	91(9)	31(6)
O_{1j}	59(3))	64(3)	94(4)	5(3)	22(3)	-21(3)
C_{1j}	88(7)	101(8)	133(9)	19(6)	2(6)	-58(7)
C_{2j}	94(8)	190(14)	205(13)	73(10)	-11(9)	-90(13)
C_{3j}	83(7)	130(10)	160(10)	16(7)	20(7)	-86(9)
C_{4j}	82(6)	104(8)	92(7)	-7(6)	29(5)	-41(6)

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.

b Podoba anisotropického tepelného parametru je udána v odkazu 8 na str. 6 strukturní zprávy.

c Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1 a 2.

Tabulka XIII

Atomové souřadnice vodíkových atomů v krystalickém $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2.4(OC_4H_8)$[a]

typ atomu[b]	frakční souřadnice 10^4x	10^4y	10^4z
		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

Tabulka XIII - pokračování

typ atomu[b]	frakční souřadnice 10^4x	10^4y	10^4z
H_{3e}	1503	-1135	1285
H_{4e}	1999	-107	2676
H_{1fa}	-1447	1250	4520
H_{1fb}	-2359	1762	3588
H_{2fa}	-4069	899	3170
H_{2fb}	-3468	674	4380
H_{3fa}	-2341	-312	4022
H_{3fb}	-3620	-314	2996
H_{4fa}	-2417	184	1980
H_{4fb}	-1165	-201	2831
		krystalizační rozpouštědlo	
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}	1012	580	-2020
H_{4ib}	1010	2761	-851
H_{1ja}	4929	513	470
H_{1jb}	4341	-91	1129
H_{2ja}	5823	-388	-178
H_{2jb}	5232	-992	479
H_{3ja}	3930	-1396	-1018
H_{3jb}	4261	-668	-1623
H_{4ja}	2185	-862	-715
H_{4jb}	2215	-324	-1678

Poznámky:

a Atomy vodíku byly zahrnuty do výpočtu strukturního faktoru jakožto idealizované atomy (za předpokladu sp^2 nebo sp^3 hybridizace atomů uhlíku a délky C-H vazby 0,096 nm "jezdící" na odpovídajících atomech uhlíku. Isotropický tepelný parametr každého atomu vodíku byl určen jakožto 1,2 násobek ekvivalentního isotropického tepelného parametru atomu uhlíku, k němž je atom vodíku kovalentně vázán.

b Atomy vodíku jsou označeny stejnými číselnými a písmennými dolními indexy, jako atomy uhlíku, k nimž jsou vázány. Pokud je to zapotřebí, je pro rozlišení mezi atomy vodíku vázanými ke stejnému uhlíkovému atomu použito přídavného dolního indexu a nebo b.

Tabulka XIV

Vazebné vzdálenosti nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2.4(OC_4H_8)$

typ[b]	délka vazby, nm.10	typ[b]	délka vazby, nm.10
$Cr\text{-}N_{1a}$	2,035(6)	$Na_1\text{-}O_{1g}$	2,314(6)
$Cr\text{-}N_{1b}$	2,056(5)	$Na_1\text{-}O_{1h}$	2,271(8)
$Cr\text{-}N_{1c}$	2,044(5)		
$Cr\text{-}N_{1d}$	2,114(6)	$Na_2\text{-}O_{1i}$	2,365(7)
$Cr\text{-}N_{1e}$	2,024(6)	$Na_2\text{-}O_{1j}$	3,307(7)
$Cr\text{-}O_{1f}$	2,120(5)	$C_{1g}\text{-}C_{2g}$	1,33(2)
		$C_{2g}\text{-}C_{3g}$	1,43(2)
$N_{1a}\text{-}C_{1a}$	1,36(1)	$C_{3g}\text{-}C_{4g}$	1,47(2)
$N_{1a}\text{-}C_{4a}$	1,38(1)	$C_{1h}\text{-}C_{2h}$	1,51(2)
$N_{1b}\text{-}C_{1b}$	1,33(1)	$C_{2h}\text{-}C_{3h}$	1,30(2)
$N_{1b}\text{-}C_{4b}$	1,37(1)	$C_{3n}\text{-}C_{4h}$	1,48(2)
$N_{1c}\text{-}C_{1c}$	1,41(1)	$C_{1i}\text{-}C_{2i}$	1,41(3)
$N_{1c}\text{-}C_{4c}$	1,35(1)	$C_{2i}\text{-}C_{3i}$	1,47(3)
$N_{1d}\text{-}C_{1d}$	1,34(1)	$C_{3i}\text{-}C_{4i}$	1,40(3)
$N_{1d}\text{-}C_{4d}$	1,36(1)	$C_{1j}\text{-}C_{2j}$	1,44(2)
$N_{1e}\text{-}C_{1e}$	1,40(1)	$C_{2j}\text{-}C_{3j}$	1,46(2)
$N_{1e}\text{-}C_{4e}$	1,39(1)	$C_{3j}\text{-}C_{4j}$	1,42(2)
$O_{1f}\text{-}C_{1f}$	1,42(1)	$O_{1g}\text{-}C_{1g}$	1,38(1)
$O_{1f}\text{-}C_{4f}$	1,44(1)	$O_{1g}\text{-}C_{4g}$	1,32(1)
		$O_{1h}\text{-}C_{1h}$	1,38(1)
$C_{1a}\text{-}C_{2a}$	1,39(1)	$O_{1h}\text{-}C_{4h}$	1,39(2)
$C_{2a}\text{-}C_{3a}$	1,38(1)	$O_{1i}\text{-}C_{1i}$	1,36(2)
$C_{3a}\text{-}C_{4a}$	1,37(1)	$O_{1i}\text{-}C_{4i}$	1,40(1)
$C_{1b}\text{-}C_{2b}$	1,33(1)	$O_{1j}\text{-}C_{1j}$	1,41(1)
$C_{2b}\text{-}C_{3b}$	1,42(1)	$O_{1j}\text{-}C_{4j}$	1,43(1)
$C_{3b}\text{-}C_{4b}$	1,31(1)		
$C_{1c}\text{-}C_{2c}$	1,37(1)	$Na_1\text{-}C_{1a}$	2,678(8)
$C_{2c}\text{-}C_{3c}$	1,41(1)	$Na_1\text{-}N_{1d}$	2,688(7)
$C_{3c}\text{-}C_{4c}$	1,39(1)	$Na_1\text{-}C_{1d}$	2,621(9)
$C_{1d}\text{-}C_{2d}$	1,37(1)		
$C_{2d}\text{-}C_{3d}$	1,40(1)		
$C_{3d}\text{-}C_{4d}$	1,34(1)	$Na_2\text{-}C_{4a}$	2,681(7)
$C_{1e}\text{-}C_{2e}$	1,37(1)	$Na_2.C_{1e}$	2,630(9)
$C_{2e}\text{-}C_{3e}$	1,43(1)		
$C_{3e}\text{-}C_{4e}$	1,37(1)		

Tabulka XIV - pokračování

typ[b]	délka vazby, nm.10	typ[b]	délka vazby, nm.10
C_{1f}-C_{2f}	1,50(1)		
C_{2f}-C_{3f}	1,43(2)		
C_{3f}-C_{4f}	1,49(2)		

a číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.
b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1.

Tabulka XV

Vazebné úhly u nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2.4(OC_4H_8)$

typ[b]	úhel, °	typ[b]	úhel, °
$N_{1a}CrN_{1b}$	91,2(2)	$O_{1g}Na_1O_{1h}$	92,3(3)
$N_{1a}CrN_{1c}$	91,4(2)	$O_{1g}Na_1C_{1a}$	114,3(3)
$N_{1a}CrN_{1d}$	91,1(2)	$O_{1g}Na_1N_{1d}$	139,6(3)
$N_{1a}CrN_{1e}$	92,8(2)	$O_{1g}Na_1C_{1d}$	118,0(3)
$N_{1a}CrO_{1f}$	178,7(2)	$O_{1h}Na_1C_{1a}$	95,6(3)
$N_{1b}CrN_{1c}$	176,2(2)	$O_{1h}Na_1N_{1d}$	127,0(2)
$N_{1b}CrN_{1d}$	86,7(2)	$O_{1h}Na_1C_{1d}$	132,1(3)
$N_{1b}CrN_{1e}$	93,3(2)	$C_{1a}Na_1N_{1d}$	75,1(2)
$N_{1b}CrO_{1f}$	88,5(2)	$C_{1a}Na_1C_{1d}$	103,1(3)
$N_{1c}CrN_{1d}$	90,4(2)	$N_{1d}Na_1C_{1d}$	29,3(2)
$N_{1c}CrN_{1e}$	89,4(2)		
$N_{1c}CrO_{1f}$	88,8(2)	$O_{1i}Na_2O_{1j}$	90,7(3)
$N_{1d}CrN_{1e}$	176,1(2)	$O_{1i}Na_2C_{4a}$	109,3(3)
$N_{1d}CrO_{1f}$	87,6(2)	$O_{1i}Na_2C_{1e}$	131,5(2)
$N_1\delta CrO_{1f}$	88,5(2)	$O_{1j}Na_2C_{4a}$	103,2(2)
		$O_{1j}Na_2C_{1e}$	115,1(3)
$CrN_{1a}C_{1a}$	128,7(5)	$C_{4a}Na_2C_{1e}$	103,9(3)
$CrN_{1a}C_{4a}$	126,3(5)		
$CrN_{1b}C_{1b}$	127,0(4)	$Na_1O_{1g}C_{1g}$	131,4(6)
$CrN_{1b}C_{4b}$	127,3(5)	$Na_1O_{1g}C_{4g}$	124,0(8)
$CrN_{1c}C_{1c}$	128,5(5)	$Na_1O_{1h}C_{1h}$	132,2(7)
$CrN_{1c}C_{4c}$	126,7(5)	$Na_1O_{1h}C_{4h}$	116,6(6)
$CrN_{1d}C_{1d}$	127,7(5)	$Na_2O_{1i}C_{1i}$	120,9(8)
$CrN_{1d}C_{4d}$	125,7(5)	$Na_2O_{1i}C_{4i}$	126,8(7)
$CrN_{1e}C_{1e}$	127,7(5)	$Na_2O_{1j}C_{1j}$	123,1(6)
$CrN_{1e}C_{4e}$	126,2(4)	$Na_2O_{1j}C_{4j}$	125,8(5)
$CrO_{1f}C_{1f}$	126,4(4)	$C_{1g}O_{1g}C_{4g}$	104,3(8)
$CrO_{1f}C_{4f}$	123,1(5)	$C_{1h}O_{1h}C_{4h}$	108,9(9)
		$C_{1i}O_{1i}C_{4i}$	107,8(11)
$C_{1a}N_{1a}C_{4a}$	105,0(6)	$C_{1j}O_{1j}C_{4j}$	107,7(7)
$C_{1a}N_{1b}C_{4b}$	105,2(5)		
$C_{1c}N_{1c}C_{4c}$	104,0(5)	$O_{1g}C_{1g}C_{2g}$	111(1)
$C_{1d}N_{1d}C_{4d}$	106,6(6)	$C_{1g}H_{2g}C_{3g}$	103(1)

Tabulka XV - pokračování

typ[b]	úhel, °	typ[b]	úhel, °
$C_{1e}N_{1e}C_{4e}$	106,0(6)	$C_{2g}C_{3g}C_{4g}$	103(1)
		$C_{3g}C_{4g}O_{1g}$	110(1)
$C_{1f}O_{1f}C_{4f}$	110,5(6)	$O_{1h}C_{1h}C_{2h}$	106(1)
		$C_{1h}C_{2h}C_{3h}$	106(1)
$N_{1a}C_{1a}C_{2a}$	111,1(7)	$C_{2h}C_{3h}C_{4h}$	109(1)
$C_{1a}C_{2a}C_{3a}$	106,1(8)	$C_{3h}C_{4h}O_{1h}$	106(1)
$C_{2a}C_{3a}C_{4a}$	107,5(7)	$O_{1i}C_{1i}C_{2i}$	110(2)
$C_{3a}C_{4a}N_{1a}$	110,3(7)	$C_{1i}C_{2i}C_{3i}$	105(2)
$N_{1b}C_{1b}C_{2b}$	110,6(7)	$C_{2i}C_{3i}C_{4i}$	106(2)
$C_{1b}C_{2b}C_{3b}$	107,6(8)	$C_{3i}C_{4i}O_{1i}$	107(1)
$C_{2b}C_{3b}C_{4b}$	104,4(7)	$O_{1j}C_{1j}C_{2j}$	106(1)
$C_{3b}C_{4b}N_{1b}$	112,2(7)	$C_{1h}C_{2j}C_{3j}$	109(1)
$N_{1c}C_{1c}C_{2c}$	112,4(7)	$C_{2j}C_{3j}C_{4j}$	104(1)
$C_{1c}C_{2c}C_{3c}$	104,5(7)	$C_{3j}C_{4j}O_{1j}$	108(1)
$C_{2c}C_{3c}C_{4c}$	107,8(7)		
$C_{3c}C_{4c}N_{1c}$	111,2(7)	$Na_1C_{1a}N_{1a}$	95,0(4)
$N_{1d}C_{1d}C_{2d}$	109,0(7)	$Na_1C_{1a}C_{2a}$	106,7(5)
$C_{1d}C_{2d}C_{3d}$	107,6(8)	$Na_1N_{1d}Cr$	107,7(3)
$C_{2d}C_{3d}C_{4d}$	105,4(8)	$Na_1N_{1d}C_{1d}$	72,6(4)
$C_{3d}C_{4d}N_{1d}$	111,5(7)	$Na_1N_{1d}C_{4d}$	86,4(4)
$N_{1e}C_{1e}C_{2e}$	111,0(7)	$Na_1C_{1d}N_{1d}$	78,1(4)
$C_{1e}C_{2e}C_{3e}$	105,2(7)	$Na_1C_{1d}C_{2d}$	85,1(6)
$C_{2e}C_{3e}C_{4e}$	108,4(8)		
$C_{3e}C_{4e}N_{1e}$	109,5(7)	$Na_2C_{4a}N_{1a}$	90,2(3)
		$Na_2C_{4a}C_{3a}$	104,0(5)
$O_{1f}C_{1f}C_{2f}$	104,4(7)	$Na_2C_{1e}N_{1e}$	78,1(4)
$C_{1f}C_{2f}C_{3f}$	105,0(9)	$Na_2C_{1e}C_{2e}$	91,7(6)
$C_{2f}C_{3f}C_{4f}$	104,9(9)		
$C_{3f}C_{4f}O_{1f}$	104,7(7)		

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.

b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1.

Příklad VII

Pro přípravu aktivního katalyzátoru se použije reakčního produktu získaného reakcí 2,5–dimethylpyrrolidu a chloridu chromnatého (světle modrá pevná látka, produkt VI). Tento produkt se připraví takto: 2,5–dimethylpyrrol (5,0 ml/49,1 mmol) se smíchá s přebytkem sodíku (40 % disperze v lakovém benzinu) v tetrahydrofuranu (125 ml) při teplotě okolí. Směs se 12 hodin vaří pod zpětným chladičem pod dusíkovou atmosférou a pak se přefiltruje, aby se odstranil přebytek sodíku. 2,5–dimethylpyrrolid se neizoluje a přímo in situ se smíchá s chloridem chromnatým (3,03 g/24,7 mmol) při teplotě okolí. Reakční směs se refluxuje pod dusíkem po dobu 48 hodin. Šedozelený roztok se přefiltruje přes fritu o střední porozitě při teplotě okolí. Rozpouštědlo se odežene za vakua a jeho zbytky se odstraní 12 hodinovým vakuovým sušením. Získaná

šedozelená pevná látka se promyje pentanem za vzniku bledě modré pevné látky, produktu VI, který se odfiltruje. Produktu VI se použije při přípravě účinného katalyzátoru bez čištění.

Příklad VIII

Všechny polymerační pokusy se provádějí ve dvoulitrovém reaktoru technikou suspensní polymerace. Jako rozpouštědla se používá isobutanu a teplota v reaktoru je 90 °C. Přetlak v reaktoru se udržuje na hodnotě 3,78 MPa a ethylen se doplňuje podle spotřeby.

Plnění reaktoru se provádí následujícím postupem: Reaktor se při 100 °C alespoň po dobu 15 minut profukuje proudem dusíku. Potom se teplota v reaktoru sníží na 90 °C a za slabého protiproudu dusíku se do něj uvede předem navážené množství chrompyrrolidového katalyzátoru naneseného na nosiči. Nato se do reaktoru uvede 1 litr isobutanu a nakonec se do reaktoru uvede ethylen až do požadovaného tlaku.

Spotřeba ethylenu se měří pomocí předem kalibrovaného průtokoměru. Po každých 30 minutách pokusu se odebírají vzorky kapalné reakční směsi, aniž by se v reaktoru uvolňoval tlak. Odběr vzorků se provádí pomocí ocelového vzorkového válce, který je přizpůsoben tvaru reaktoru a obsahuje trubku zakončenou fritou, která zasahuje až do spodní části reakční nádoby. Plnění válce se provádí až do přetlaku 1,37 až 2,06 MPa. Vzorky odebrané tímto způsobem se analýzují plynovou chromatografií a plynovou chromatografií kombinovanou s hmotnostní spektrometrií. Selektivita byla normalizována na 100 %. Po skončení pokusu se reaktor odvětrá do atmosféry a pevná látka se oddělí od kapaliny dekantací. Pevná látka se vysuší při 100 °C ve vakuové sušárně a zváží. Výtěžek pevného produktu se zjistí tak, že se zváží pevná látka spojená se zbytky katalyzátoru a od této hodnoty se odečte původní navážka katalyzátoru.

Výtěžek těkavého produktu se zjistí odečtením výtěžku pevného produktu od celkového hmotnostního množství spotřebovaného ethylenu zjištěného průtokoměrem.

Jak je zřejmé z tabulky XVI, je při 30 minutovém pokusu typická hodnota aktivity v rozmezí od 300 do 1500 g produktu na gram katalyzátoru za hodinu. Získaný produkt zpravidla obsahuje 97 až 99,5 % hmotnostních kapaliny a 0,5 až 3 % hmotnostní voskovitého polymeru. Kapalná frakce má toto typické složení: 85 % hexenů, 11 % decenů a 2 % tetradecenů, vztaženo na celkovou hmotnost kapalné frakce. Zbytek kapalného produktu tvoří stopy různých olefinů, které tvoří obvykle celkem asi 1 až 2 % hmotnostní směsi produktů (viz tabulka XVII).

Aktivní katalyzátory se připravují z chrompyrrolidových komplexů následujícím způsobem. Při každém proplachu toluenem a/nebo pentanem se používá asi 15 až asi 30 ml kapaliny.

Pokus 1

0,158 g produktu V (připraveného v THF rozpouštědle), který byl zahříván po dobu 4 hodin pod proudem dusíku, aby se odstranily zbytky THF, se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 9,0 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanovém roztoku a směs se míchá po dobu 24 hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt V se úplně rozpustí. K roztoku se přidá aluminofosfát ($AlPO_4$, molární poměr p/Al 0,4) (2,00 g) a roztok se míchá po dobu dalších 24 hodin. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku, promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. 0,3143 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru. Po uvedení katalyzátoru ale před uvedením isobutanu (reakčního rozpouštědla) se do reaktoru uvede 1,0 ml 0,5% roztoku triethylhliníku (TEA) v heptanech, aby se odstranily jedy obsažené v násadě.

Pokus 2

0,081 g produktu V (připraveného v tetrahydrofuranu, jako rozpouštědle), který byl zahříván pod dobu 4 hodin pod proudem dusíku, aby se odstranily stopy tetrahydrofuranu, se suspenduje v 15 ml diethylbenzenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 2,00 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanech a směs se míchá po dobu 24 hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt V se úplně rozpustí. K roztoku se přidá aluminofosfát ($AlPO_4$, molární poměr P(Al = 0,4) (1,50 g) a směs se míchá po dobu další jedné hodiny. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku, promyje dvakrát dimethylbenzenem a potom dvakrát pentanem. 0,4333 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale před uvedením isobutanu (reakčního rozpouštědla) se do reaktoru uvede 3,0 ml 0,5% roztoku triethylhliníku (TEA) v heptanech, aby se odstranily jedy obsažené v násadě.

Pokus 3

0,093 g produktu V (připraveného v dimethoxyethanu jako rozpouštědle), se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 5,00 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanech a směs se míchá po dobu 24 hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt V se úplně rozpustí. K roztoku se přidá aluminofosfát ($AlPO_4$, molární poměr P/Al = 0,4) (1,00 g) a směs se míchá po dobu dalších 24 hodin. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku, promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. 0,1564 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale před uvedením isobutanu (reakčního rozpouštědla) se do reaktoru uvede 3,0 ml 0,5% roztoku triethylhliníku (TEA) v heptanech, aby se odstranily jedy obsažené v násadě.

Pokus 4

0,080 g produktu I (připraveného v tetrahydrofuranu, jako rozpouštědle) se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 6,00 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanech a směs se míchá po dobu 16 hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt I se úplně rozpustí. K roztoku se přidá aluminofosfát ($AlPO_4$, molární poměr P/Al = 0,4) (1,50 g) a směs se míchá po dobu dalších 16 hodin. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku, promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. 1,1988 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru.

Pokus 5

0,079 g produktu II (připraveného v tetrahydrofuranu, jako rozpouštědle) se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 2,00 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v toluenu a směs se míchá po dobu 8 hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt II se úplně rozpustí. K roztoku se přidá aluminofosfát ($AlPO_4$, molární poměr P/Al = 0,4) (0,50 g) a směs se míchá po dobu dalších 16 hodin. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku, promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. 0,4829 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru.

Pokus 6

0,071 g produktu V (připraveného v tetrahydrofuranu, jako rozpouštědle), který byl zahříván pod dobu 4 hodin pod proudem dusíku, aby se odstranily stopy tetrahydrofuranu, se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 2,00 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanech a směs se míchá po dobu 1 hodiny. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt V se úplně rozpustí. K roztoku se přidá oxid křemičitý (2,52 g) a směs se míchá po

dobu dalších dvou minut. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku, promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. Všechen katalyzátor se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru.

Pokus 7

0,103 g produktu II (připraveného v tetrahydrofuranu, jako rozpouštědle) se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 1,00 ml 1,9M roztoku triethylhliníku (TEA) v toluenu a směs se míchá po dobu 10 minut. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt II se úplně rozpustí. K roztoku se přidá alumina (2,27 g) a směs se míchá po dobu dalších dvou minut. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku, promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. 1,2926 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru.

Pokus 8

0,120 g produktu I (připraveného v tetrahydrofuranu, jako rozpouštědle) se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 2,00 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanech a směs se míchá po dobu dvou dnů. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt I se úplně rozpustí. K roztoku se přidá silika (1,00 g) a směs se míchá po dobu dalších tří týdnů. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku, promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. Všechen katalyzátor se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru.

Pokus 9

0,10 g produktu III (připraveného v tetrahydrofuranu, jako rozpouštědle) se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 2,50 ml 1,9M roztoku triethylhliníku (TEA) v toluenu a směs se míchá po dobu dvou hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt III se úplně rozpustí. K roztoku se přidá aluminofosfát ($AlPO_4$, molární poměr P/Al = 0,4) (0,65 g) a směs se míchá po dobu dalších dvou hodin. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku, promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. Všechen tento katalyzátor se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale před uvedením isobutanu (reakčního rozpouštědla) se do reaktoru uvede 1,5 ml 10% roztoku triethylhliníku (TEA) v pentanu, aby se odstranily jedy obsažené v násadě.

Pokus 10

0,030 g produktu V (připraveného v tetrahydrofuranu, jako rozpouštědle), který byl zahříván na 80 °C po dobu 4 hodin pod proudem dusíku, aby se odstranily stopy tetrahydrofuranu, se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 3,00 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanech a směs se míchá po dobu 16 hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt V se úplně rozpustí. K roztoku se přidá aluminofosfát ($AlPO_4$, molární poměr P/Al = 0,9) (2,0 g) a směs se míchá po dobu dalších 16 hodin. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku, promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. 0,322 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru.

Pokus 11

0,067 g produktu V (připraveného v tetrahydrofuranu, jako rozpouštědle) se suspenduje v 15 ml pentanu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 4,00 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanech a směs se míchá po dobu 24 hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt V se úplně rozpustí. K roztoku se přidá aluminofosfát ($AlPO_4$, molární poměr

P/Al = 0,4) (1,00 g) a směs se míchá po dobu dalších 24 hodin. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku a promyje dvakrát pentanem. Všechen tento katalyzátor se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale před uvedením isobutanu (reakčního rozpouštědla) se do reaktoru uvede 3,0 ml 0,5% roztoku triethylhliníku (TEA) v heptanech, aby se odstranily jedy obsažené v násadě.

Pokus 12

0,073 g produktu V (připraveného v tetrahydrofuranu jako rozpouštědle), který byl zahříván po dobu 4 hodin pod proudem dusíku, aby se odstranily stopy tetrahydrofuranu, se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 6,0 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanech a směs se míchá po dobu 24 hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt V se úplně rozpustí. K roztoku se přidá fosfatovaná silika (P/SiO_2) (7,00 g) a směs se míchá po dobu dalších 24 hodin, během této doby se téměř odbarví. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku a promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. 2,85 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru.

Pokus 13

0,125 g produktu II se suspenduje v 15 ml diethylbenzenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 9,0 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanech a směs se míchá po dobu 8 hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt II se úplně rozpustí. K roztoku se přidá fluorovaná alumina (F/Al_2O_3) (2,00 g) a směs se míchá po dobu dalších 12 hodin. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku a promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. 0,5477 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru.

Pokus 14

0,125 g produktu VI se suspenduje v 15 ml toluenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 1,5 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA) v hexanech a směs se míchá po dobu 10 minut. Ihned po přidání TEA vznikne červenohnědý roztok a produkt VI se úplně rozpustí. K roztoku se přidá oxid křemičitý (SiO_2) (2,00 g) a směs se míchá po další 1 minutu, během kteréžto doby se téměř odbarví. Nosičový silikový katalyzátor ve formě červenohnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku a promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. Všechen tento katalyzátor se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru.

Pokus 15

0,30 g produktu V (připraveného v dimethoxyethanu jako rozpouštědle) se rozpustí v 15 ml dimethoxyethanu (DME) za vzniku zeleného roztoku. Roztok se smísí s aluminofosfátem (0,6 g, $AlPO_4$, molární poměr P/Al = 0,4) (2, 00 g) a směs se míchá po dobu 1 hodiny. Zelená látka na nosiči se z roztoku odfiltruje, promyje dimethoxyethanem a vysuší v proudu dusíku při 90 °C. Tato látka se potom míchá s 15 ml toluenu a 3 ml triethylhliníku (Aldrich, 1,0M, hexany) po dobu dalších 3 hodin. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje a promyje pentanem a za vakua vysuší. 0,4609 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale před uvedením isobutanu (reakčního rozpouštědla) se do reaktoru uvede 3,0 ml 0,5% roztoku triethylhliníku (TEA) v heptanech, aby se odstranily jedy obsažené v násadě.

Pokus 16

0,058 g produktu V (připraveného v tetrahydrofuranu jako rozpouštědle), který byl zahříván po dobu 4 hodin pod proudem dusíku, aby se odstranily stopy tetrahydrofuranu, se suspenduje v 15 ml benzenu při teplotě okolí. K roztoku se přidá 4,0 ml 1M roztoku triethylhliníku (TEA)

v hexanech a směs se míchá po dobu 2 hodin. Ihned po přidání TEA vznikne hnědý roztok a produkt V se úplně rozpustí. K roztoku se přidá aluminofosfát ($AlPO_4$, molární poměr P/Al = 0,4) (1,00 g) a směs se míchá po dobu další jedné hodiny. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku a promyje dvakrát benzenem a potom dvakrát pentanem. Všechen tento katalyzátor se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale před uvedením isobutanu (reakčního rozpouštědla) se do reaktoru uvede 3,0 ml 0,5% roztoku triethylhliníku (TEA) v heptanech, aby se odstranily jedy obsažené v násadě.

Pokus 17

0,1610 g produktu I se přímo uvede do reaktoru při 90 °C. Do reaktoru se předloží 1 litr isobutanu a pak se do něj zavede ethylen až do tlaku 3,78 MPa. Nezjistí se žádná spotřeba ethylenu. Proto se do reaktoru zavede plynný vodík až do tlaku 0,34 MPa, ale ani tehdy se nezačne spotřebovávat ethylen. Ethylen se začne spotřebovávat až po přidání 2,0 ml 1M roztoku TEA v roztoku v hexanech.

Pokus 18

0,3528 g produktu VI se přímo uvede do reaktoru při 90 °C. Do reaktoru se předloží 1 litr isobutanu a pak se do něj zavede ethylen až do tlaku 3,78 MPa. Nezjistí se žádná spotřeba ethylenu. Proto se do reaktoru zavede 2,0 ml 1M roztoku TEA v hexanech. Teprve tehdy se začne ethylen spotřebovávat.

Pokus 19

0,3482 g produktu VI se přímo uvede do reaktoru při teplotě 90 °C. Do reaktoru bylo rovněž přidáno 2,0 ml 1M roztoku TEA v hexanech před uvedením 1 litru isobutanu. Poté se do reaktoru uvede ethylen až do tlaku 3,78 MPa. Poněvadž se ethylen nezačne spotřebovávat, zavede se do reaktoru plynný vodík až do tlaku 0,21 MPa. Teprve tehdy se začne ethylen spotřebovávat.

Pokus 20

0,202 g produktu V (připraveného v dimethoxyethanu jako rozpouštědle), 6,0 ml 1,9M roztoku TEA v toluenu a 2,0 g aluminofosfátu ($AlPO_4$, molární poměr P/Al = 0,4) se smíchá s 15 ml toluenu při teplotě okolí. Ihned po smíchání vznikne hnědý roztok a produkt V se úplně rozpustí. Hnědý roztok se míchá po dobu 48 hodin. Nosičový katalyzátor ve formě hnědé pevné látky se odfiltruje od roztoku a promyje dvakrát toluenem a potom dvakrát pentanem. 0,0671 g tohoto katalyzátoru se přímo nadávkuje do polymeračního reaktoru. Po uvedení katalyzátoru, ale před uvedením isobutanu (reakčního rozpouštědla) se do reaktoru uvede 1,0 ml 0,5% roztoku triethylhliníku (TEA) v heptanech, aby se odstranily jedy obsažené v násadě.

Data uvedená v tabulce XVI ukazují, že sloučenin chromu podle vynálezu se může používat pro polymeraci a/nebo trimerizaci olefinů buď na nosiči (pokusy 1 až 16,20), nebo bez nosiče (pokusy 17 až 19). Kromě toho je možno měnit podmínky tak, aby se zvýšilo množství trimeru (pokusy 1 až 5 a 9), nebo aby se zvýšil výtěžek pevného produktu, tj. polymeru (pokusy 6,7 a 13). Pokusy 1, 3 a 20 ukazují, že je možno dosáhnout vysoké aktivity.

Tabulka XVI

pokus[a]	katalyzátor	nosič[b]	produkt podíl kapalného produktu (%)	podíl pevného podílu (%)	aktivita[c]
1	(V)/TEA/toluen	$AlPO_4$	98,4	1,6	1030
2	(V)/TEA/diethylbenzen	$AlPO_4$	99,4	0,6	730
3	(V)/TEA/toluen	$AlPO_4$	99,4	0,6	1450[d]
4	(I)/TEA/toluen	$AlPO_4$	98,6	1,4	360
5	(II)/TEA/toluen	$AlPO_4$	98,2	1,8	580
6	(V)/TEA/toluen	SiO_2	89,0	11,0	80
7	(II)/TEA/toluen	Al_2O_3	55,8	44,2	50
8	(I)/TEA/toluen	SiO_2	93,3	6,7	400
9	(III)/TEA/toluen	$AlPO_4$	99,8	0,2	100
10	(V)/TEA/toluen	$AlPO_4$(0,9)	96,8	3,2	930
11	(V)/TEA/pentan nereaktivní	$AlPO_4$	(stopy)	(stopy)	
12	(V)/TEA/toluen	P/SiO_2	98,1	1,9	90
13	(II)/TEA/diethylbenzen	F/Al_2O_3	88,0	12,0	300
14	(VI)/TEA/toluen	SiO_2	94,3	5,7	40
15	(V)/DME	$AlPO_4$	98,0	2,0	550
16	(V)/TEA/benzen	$AlPO_4$	99,1	0,9	500
17	(I)/TEA	bez nosiče	98,3	1,7	340
18	(VI)/TEA	bez nosiče	99,4	0,6	180
19	(VI)/TEA	bez nosiče	98,1	1,9	230
20	(V)/TEA	$AlPO_4$	99,5	0,5	2760

Poznámky:

a Všechny pokusy byly prováděny při 90° C, v isobutanu, jako rozpouštědle a za celkového tlaku 3,78 MPa.

b Molární poměr P/Al byl vždy 0,4 s výjimkou pokusu 10, v němž P/Al = 0,9.

c g produktu/g chromu/hodina, vztaženo na trvání pokusu 30 minut.

d Předpokládá se, že naměřená hodnota je v důsledku experimentální chyby nižší než hodnota skutečná. Skutečná hodnota je pravděpodobně asi 2000.

Tabulka XVII

pokus č.	C_4	1–hexen	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	13,6	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

Příklad IX

Rentgenovou analýzou monokrystalu se zjistí struktura $Cr(NC_4H_4)_5Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na$ (viz obr. 7 a 8) a struktura $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)$ (viz obr. 9). Krystaly se získají způsobem popsaným v příkladu III. Kvalitní krystaly pro rentgenovou analýzu se však získají tak, že se tmavě zelený přefiltrovaný roztok udržuje při teplotě okolí a za atmosférického tlaku po dobu asi 2 dnů pod inertní dusíkovou atmosférou.

Analýza vypočtená pro $C_{24}H_{42}N_3O_6CrNaCl$:
C 49,78, H 7,31, N 7,62 % hmotnostních
nalezeno C 49,80, H 7,39, N 7,18 % hmotnostních

Popis monokrystalového vzorku a způsob jeho upevnění při měření jsou uvedeny dále:

barva:	zelenočerná
tvar:	pravoúhlý rovnoběžnostěn
rozměry:	0,44 x 0,62 x 0,62 mm
upevnění krystalu:	krystal byl vlepen do tenkostěnné skleněné kapiláry a kapilára byla zatavena pod dusíkovou atmosférou
orientace krystalu:	krystal byl orientován svou nejdelší hranou téměř rovnoběžně s osou fí difraktometru

šířka v polovině výšky na základě rastru ω: 0, 38°.
Data vztahující se k prostorové skupině a elementární cele; krystalová skupina: jednoklonná
prostorová skupina a číslo: [2] $P2_1/c\text{-}C_{2h}$ (č. 14)

počet počítačově centrovaných reflexí použitých při zpřesňování rozměrů elementární cely metodou nejmenších čtverců: 15 20 > 20° °C = 20 ± 1°

konstanty mřížky s odhadnutou směrodatnou odchylkou:

$a = 8,135(2).10^{-1}$ nm	$\alpha = 90,00°$	$V = 3027(1).10^{-3}nm^3$
$b = 22,337(5).10^{-1}nm$	$\beta = 91,67(2)°$	$Z = 4$
$c = 16,667(4).10^{-1}$	$\gamma = 90,00°$	$\lambda = 0,71073.10^{-1}nm$

molekulová hmotnost: 579,05 amu
vypočtená hustota: 1,271 g/cm^3
lineární absorpční koeficient: [3a] 0,51 mm^{-1}

V tabulkách XVIII až XXII jsou souhrnně uvedeny výsledné parametry pro návrh molekulových struktur uvedených na obr. 7 a 8.

Tabulka XVIII

Atomová souřadnice nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr(NC_4H_4)_3(Cl)\ (O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

typ atomu[b]	frakční souřadnice 10^4x	10^4y	10^4z	ekvivalentní isotropický tepelný parametr, B, nm^2 x10
Cr	-1030(1)	559(1)	3005(1)	30(1)
Cl	135(1)	-26(1)	1981(1)	41(1)
Na	-2167(2)	-1011(1)	1832(1)	46(1)
N_1	-3062(4)	65(2)	2907(2)	35(1)
C_{11}	-4107(5)	63(2)	2251(3)	40(1)
C_{12}	-5189(5)	-409(2)	2291(3)	51(1)
C_{13}	-4810(5)	-713(2)	2998(3)	51(1)
C_{14}	-3512(5)	-414(2)	3361(3)	46(1)
N_2	-1817(4)	1027(2)	3950(2)	37(1)
C_{21}	-1188(6)	1558(2)	4234(3)	47(1)
C_{22}	-2205(7)	1790(2)	4799(3)	60(2)
C_{23}	-3499(7)	1398(2)	4874(3)	60(2)
C_{24}	-3248(5)	934(2)	4349(2)	43(1)
N_3	-1892(4)	1185(2)	2260(2)	35(1)
C_{31}	-3100(5)	1588(2)	2434(3)	41(1)
C_{32}	-3573(6)	1901(2)	1757(3)	53(1)
C_{33}	-2631(6)	1686(2)	1130(3)	51(1)
C_{34}	-1620(6)	1249(2)	1453(3)	46(1)
O_{1a}	1317(3)	971(1)	3154(2)	40(1)
O_{2a}	153(3)	-12(1)	3878)2)	40(1)
C_{1a}	2459(5)	631(2)	3651(3)	53(1)
C_{2a}	1443(6)	329(2)	4268(3)	53(1)
C_{3a}	2156(6)	1247(2)	2495(3)	58(2)
C_{4a}	653(6)	-625(2)	3733(3)	49(1)
O_{1b}	-2558(4)	-783(2)	398(2)	62(1)
O_{2b}	-3877(5)	-1772(2)	1111(2)	76(1)
C_{1b}	-3618(9)	-1166(3)	-25(4)	89(2)
C_{2b}	-3627(9)	-1765(3)	302(4)	83(2)
C_{3b}	-2410(8)	-207(3)	61(4)	79(2)
C_{4b}	-4149(9)	-2328(3)	1440(5)	106(3)
O_{1c}	-1334(4)	-1823(2)	2911(2)	65(1)
O_{2c}	235(5)	-1589(2)	1529(3)	87(2)
C_{1c}	71(7)	-2144(3)	2724(4)	83(2)
C_{2c}	951(8)	-1913(4)	2067(4)	107(3)
C_{3c}	-2090(8)	-2017(3)	3614(4)	83(2)
C_{4c}	1224(8)	-1393(3)	900(4)	88(2)

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.

b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1.

c Jedná se o jednu třetinu stopy orthogonalizovaného tenzoru Bij.

Tabulka XIX

Anisotropické tepelné parametry nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr(NC_4H_4)_3(Cl)(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a,b]

typ atomu[c]	anisotropický tepelný parametr ($nm^2 x 10^3$)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr	28(1)	31(1)	30(1)	2(1)	-0(1)	-2(1)
Cl	39(1)	43(1)	41(1)	2(1)	5(1)	-9(1)
Na	47(1)	48(1)	44(1)	0(1)	3(1)	-4(1)
N_1	31(1)	39(2)	35(2)	0(1)	2(1)	-3(1)
C_{13}	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}	115(5)	64(3)	68(4)	-18(3)	-24(3)	-12(3)
C_{3b}	81(4)	84(4)	72(4)	-9(3)	-1(3)	19(3)
C_{4b}	118(5)	84(4)	113(5)	-51(4)	-38(4)	29(4)
O_{1c}	61(2)	64(2)	70(2)	8(2)	0(2)	4(2)
O_{2c}	74(2)	76(3)	112(3)	29(2)	31(2)	30(2)
C_{1c}	73(3)	65(3)	113(5)	23(3)	9(3)	25(3)
C_{2c}	83(4)	143(6)	96(5)	61(4)	24(4)	14(5)
C_{3c}	84(4)	64(3)	101(5)	-8(3)	3(4)	16(3)
C_{4c}	77(4)	98(5)	90(5)	13(3)	29(3)	-5(4)

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.

b Podoba anisotropického tepelného parametru je udána v odkazu 8 na str. 6 strukturní zprávy.

c Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1

Tabulka XX

Atomové souřadnice vodíkových atomů v krystalickém $[Cr(NC_4H_4)_3(Cl)(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

typ atomu[b]	frakční souřadnice		
	10^4x	10^4y	10^4z
H_{11}	-4089	350	1823
H_{12}	-643	-509	1905
H_{13}	-5349	-1064	3195
H_{14}	-2993	-526	3863
H_{21}	-188	1740	4063
H_{22}	-2044	2158	5089
H_{23}	-4404	1441	5226
H_{24}	-3967	597	4273
H_{31}	-3554	1644	2954
H_{32}	-4392	2210	1720
H_{33}	-2680	1817	581
H_{34}	-840	1021	1159
H_{1aa}	3014	339	3336
H_{1ab}	3254	892	3906
H_{2aa}	967	626	4606
H_{2ab}	2127	67	4588
H_{3aa}	1391	1487	2185
H_{3ab}	2589	938	2162
H_{3ac}	3040	1495	2696
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_{3aa}	-3168	-1848	3661
H_{3cb}	-1397	-1884	4055
H_{3cc}	-2164	-2446	3624
H_{4ca}	456	-1357	454
H_{4cb}	2033	-1690	780
H_{4cc}	1756	-1015	996

Poznámka:

a 5-methylskupiny jsou považovány za tuhé rotory s sp^3 -hybridizovanou geometrií a délkou CH vazeb 0,096 nm. Počáteční orientace každé methylové skupiny se určí z rozdílu ve Fourierových polohách atomů vodíku. Konečná orientace každé methylskupiny se určí ze tří rotačních parametrů. Z exaktních poloh methylových tuhých rotorů vyplývají úhly O–C–H v rozmezí od 103 do 115° Zbývající vodíkové atomy jsou zahrnuty ve výpočtu strukturního faktoru jako idealizované atomy (za předpokladu sp^2 nebo sp^3 hybridizace atomů uhlíku a délky CH vazeb 0,096 nm, "jezdící" na odpovídajících atomech uhlíku. Isotropický tepelný parametr každého atomu vodíku byl určen jakožto 1,2 násobek ekvivalentního isotropického tepelného parametru atomu uhlíku, k němuž je kovalentně vázán.

b Atomy vodíku jsou označeny stejnými dolními indexy jako atomy uhlíku, k nimž jsou vázány. Pokud je to zapotřebí, je pro rozlišení mezi atomy vodíku vázanými ke stejnému uhlíkovému atomu použito přídavného dolního indexu a, b, nebo c.

Tabulka XXI

Vazebné vzdálenosti nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr(NC_4H_4)_3(Cl)(O_2C_2H_4\ (CH_3)_2)_3Na]^a$

typ[b]	délka vazby, nm.10	typ[b]	délka vazby, nm
Cr-Cl	2,396(1)	Cr-N_1	1,990(3)
Cr-N_2	2,010(3)		
Cr-O_{1a}	2,128(3)	Cr-N_3	1,986(3)
Cr-O_{2a}	2,142(3)		
N_1-C_{11}	1,365(5)	C_{11}-C_{12}	1,376(6)
N_1-C_{14}	1,366(6)	C_{12}-C_{13}	1,386(7)
N_2-C_{21}	1,370(6)	C_{13}-C_{14}	1,376(6)
N_2-C_{24}	1,374/5)	C_{21}-C_{22}	1,373(7)
N_3-C_{31}	1,370(5)	C_{22}-C_{23}	1,377(8)
N_3-C_{34}	1,376(6)	C_{23}-C_{24}	1,375(7)
C_{31}-C_{32}	1,373(7)		
O_{1a}-C_{1a}	1,443(5)	C_{32}-C_{33}	1,399(7)
O_{1a}-C_{3a}	1,488(6)	C_{33}-C_{34}	1,375(7)
O_{2a}-C_{2a}	1,437(5)		
O_{2a}-C_{4a}	1,450(5)	C_{1a}-C_{2a}	1,498(7)
O_{1b}-C_{1b}	1,391(8)	C_{1b}-C_{2b}	1,445(9)
O_{1b}-C_{3b}	1,410(7)	C_{1c}-C_{2c}	1,422(10)
O_{2b}-C_{2b}	1,370(7)		
O_{2b}-C_{4b}	1,379(8)	Na...Cr	4,108(2)
O_{1c}-C_{1c}	1,392(7)		
O_{1c}-C_{3c}	1,408(8)	Na-Cl	2,896(2)
O_{2c}-C_{2c}	1,278(9)		
O_{2c}-C_{4c}	1,409(8)	Na-N_1	3,098(4)
Na-C_{11}	2,967(5)	Na-O_{1b}	2,454(4)
Na-C_{12}	2,924(5)	Na-O_{2b}	2,483(4)
Na-C_{13}	3,015(5)	Na-O_{1c}	2,629(5)
Na-C_{14}	3,104(5)	Na-O_{2c}	2,408(5)
Na-C_{g1}[c]	2,788(-)		

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.

b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1.

c Symbolu C_{g1} se používá pro označení těžiště pětičlenného kruhu obsahujícího N_1, C_{11}, C_{12}, C_{13} a C_{14}; tato hodnota je tedy uvedena bez odhadnuté standardní odchylky.

Tabulka XXII

Vazebné úhly nevodíkových atomů v krystalickém $[Cr(NC_4H_4)_3(Cl)\ (O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

typ[b]	úhel, °	typ[b]	úhel, °
$ClCr_1N_1$	89,1(1)	$ClCrN_2$	173,9(1)
N_1CRN_2	94,0(1)	$ClCrN_3$	94,5(1)
N_1CrN_3	93,5(1)	N_2CrN_3	90,5(1)
$ClCrO_{1a}$	86,9(1)	N_1CrO_{1a}	171,9(1)
N_2CrO_{1a}	89,4(1)	N_3CrO_{1a}	93,8(1)
$ClCrO_{2a}$	88,9(1)	N_1CrO_{2a}	94,7(1)
N_2CrO_{2a}	85,7(1)	N_3CrO_{2a}	171,2(1)
$O_{1a}CrO_{2a}$	78,2(1)		
CrN_1C_{11}	124,4(3)	$C_{11}N_1C_4$	105,7(3)
CrN_1C_{14}	128,6(3)	$C_{21}N_2C_{24}$	106,1(4)
CrN_2C_{21}	126,6(3)	$C_{31}N_3C_{34}$	106,0(3)
CrN_2C_{24}	126,5(3)		
CrN_3C_{31}	125,0(3)	$CrO_{1a}C_{1a}$	113,5(2)
CrN_3C_{34}	128,3(3)	$CrO_{1a}C_{3a}$	122,5(3)
$C_{1a}O_{1a}C_{3a}$	110,5(3)		
$N_1C_{11}C_{12}$	110,3(4)	$CrO_{2a}C_{2a}$	107,4(2)
$C_{11}C_{12}C_{13}$	106,9(4)	$CrO_{2a}C_{4a}$	124,9(3)
$C_{12}C_{13}C_{14}$	106,5(4)	$C_{2a}O_{2a}C_{4a}$	111,8(3)
$N_1C_{14}C_{13}$	110,6(4)	$C_{1b}O_{1b}C_{3b}$	114,7(4)
$N_2C_{21}C_{22}$	109,7(4)	$C_{2b}O_{2b}C_{4b}$	115,6(5)
$C_{21}C_{22}C_{23}$	107,4(4)	$C_{1c}O_{1c}C_{3c}$	114,2(5)
$C_{22}C_{23}C_{24}$	107,1(4)	$C_{2c}O_{2c}C_{4c}$	116,0(5)
$N_2C_{24}C_{23}$	109,7(4)		
$N_3C_{31}C_{32}$	110,3(4)	$O_{1a}C_{1a}C_{2a}$	105,8(3)
$C_{31}C_{32}C_{33}$	107,0(4)	$O_{2a}C_{2a}C_{1a}$	109,8(4)
$C_{32}C_{33}C_{34}$	106,6(4)	$O_{1b}C_{1b}C_{2b}$	112,8(5)
$N_3C_{34}C_{33}$	110,2(4)	$O_{2b}C_{2b}C_{1b}$	112,6(5)
$O_{1c}C_{1c}C_{2c}$	114,9(6)		
$ClNaC_{g1}$[c]	83,6(-)	$O_{2c}C_{2c}C_{1c}$	121,1(6)
ClN_aO_{1b}	89,5(1)	$C_{g1}NaO_{1b}$[c]	111,1(-)
$ClNaO_{2b}$	156,0(1)	$C_{g1}NaO_{2b}$[c]	110,2(-)
$ClNaO_{1c}$	108,2(1)	$C_{g1}NaO_{1c}$[c]	99,4(-)
$ClNaO_{2c}$	84,2(1)	$C_{g1}NaO_{2c}$[c]	155,9(-)
$ClNaN_1$	61,5(1)	$P_{1b}NaO_{2b}$	67,4(2)
$ClNaC_{11}$	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)

Tabulka XXII - pokračování

typ[b]	úhel, °	typ[b]	úhel, °
$O_{1c}NaO_{2c}$	65,1(2)		
N_1NaC_{11}	25,9(2)		
N_1NaC_{14}	25,5(2)	N_1NaC_{12}	43,8(2)
$C_{11}NaC_{12}$	27,0(2)	N_1NaC_{13}	43,2(2)
$C_{12}NaC_{13}$	26,9(2)	$C_{11}NaC_{13}$	43,5(2)
$C_{13}NaC_{14}$	25,9(2)	$C_{12}NaC_{14}$	42,9(2)
		$C_{11}NaC_{14}$	41,9(2)

Poznámky:

a Číslo v závorkách představuje odhadnutou směrodatnou odchylku číslovky na posledním platném místě.

b Atomy jsou označeny v souladu s obr. 1.

c Symbolu C_{gl} se používá pro označení těžiště pětičlenného kruhu obsahujícího N_1, C_{11}, C_{12}, C_{13} a C_{14}, tato hodnota je tedy uvedena bez odhadnuté standardní odchylky.

V předcházejících příkladech provedení byl vynález podrobně popsán na svých konkrétních aspektech. Na tyto aspekty se však vynález neomezuje a pro jeho rozsah je rozhodující jen následující definice předmětu vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Sloučeniny chromu obecného vzorce I

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

kde m, n, p a q mají následující význam:

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

2. Sloučenina chromu podle nároku 1 vzorce $Cr_5(C_4H_4N)_{10}(OC_4H_8)_4$.

3. Sloučenina chromu podle nároku 1 vzorce $[Cr(C_4H_4N)_4]$.

4. Sloučenina chromu podle nároku 1 vzorce $[Cr(C_4H_4N)_4][Na]_2x2(OC_4H_8)$.

5. Sloučenina chromu podle nároku 1 vzorce $[Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)]$.

6. Sloučenina chromu podle nároku 1 vzorce $[Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)][Na]_2x4(OC_4H_8)$.

7. Katalytická kompozice, **vyznačující se tím**, že obsahuje alespoň jednu sloučeninu chromu obecného vzorce I podle nároku 1, aktivační sloučeninu, kterou je alkylkovová sloučenina, v níž je kovem přednostně hliník a alkylový zbytek přednostně obsahuje 1 až 12 atomů uhlíku a/nebo Lewisova kyselina a popřípadě nosič, kterým je anorganický oxid buď samotný, nebo v kombinaci, fosfatovaný anorganický oxid nebo jejich směs.

8. Katalytická kompozice podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že jako případný nosič obsahuje siliku, silika-aluminu, aluminu a nejvýhodněji fluoridovanou nebo silylovanou aluminu.

9. Katalytická kompozice podle nároků 7 nebo 8, **vyznačující se tím**, že aktivační sloučeninou je nehalogenovaná nebo halogenovaná alkylhlinitá sloučenina s alkylovým řetězcem o délce vždy 1 až 12 atomů uhlíku.

10. Katalytická kompozice podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že alkylhlinitou sloučeninou je triethylhliník.

11. Způsob přípravy sloučenin chromu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se nechá reagovat směs zahrnující sůl chromu zvolenou ze souboru zahrnujícího kyseliny chromu, halogenidy chromu a jejich směsi; amid kovu obsahující alespoň jeden aminový ligand zvolený ze souboru zahrnujícího pyrrolové ligandy, deriváty pyrrolových ligandů a jejich směsi, přičemž kovem v amidu kovu je přednostně alkalický kov včetně vodíku; a rozpouštědlo, které je donorem elektronového páru a kterým je přednostně sloučenina obsahující dusík, fosfor, kyslík nebo síru nebo směs dvou nebo více takových sloučenin.

12. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že halogenid chromu je zvolen ze souboru zahrnujícího chlorid chromnatý, chlorid chromitý a jejich směsi.

13. Způsob podle nároků 11 nebo 12, **vyznačující se tím**, že amid kovu je zvolen ze souboru zahrnujícího amidy alkalických kovů, amidy kovů alkalických zemin, silylamidy a jejich směsi.

14. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 až 13, **vyznačující se tím**, že amid kovu obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku.

15. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 až 14, **vyznačující se tím**, že amid kovu je nenasycenou sloučeninou.

16. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 až 15, **vyznačující se tím**, že amid kovu je aromatickou sloučeninou.

17. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 až 16, **vyznačující se tím**, že amid kovu je rozpustný v rozpouštědle, které je donorem elektronového páru.

18. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 až 17, **vyznačující se tím**, že rozpouštědlo, které je donorem elektronového páru, obsahuje 2 až 20 atomů uhlíku.

19. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 až 18, **vyznačující se tím**, že rozpouštědlo, které je donorem elektronového páru, je alifatickou sloučeninou.

20. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 až 19, **vyznačující se tím**, že rozpouštědlem, které je donorem elektronového páru, je ether zvolený ze souboru zahrnujícího tetrahydrofuran, deriváty tetrahydrofuranu, dimethoxyethan, deriváty dimethoxyethanu a jejich směsi.

21. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 až 20, **vyznačující se tím**, že se směs udržuje v kapalném stavu.

22. Způsob podle nároku 21, **vyznačující se tím**, že směs se udržuje v kapalném stavu po dobu od 1 minuty do 1 týdne.

23. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 až 22, **vyznačující se tím**, že se směs vaří pod zpětným chladičem.

24. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že se kapalina přefiltruje, aby se odstranily vedlejší reakční produkty.

25. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že přefiltrovaná kapalina se zpracuje na pevnou látku.

26. Způsob podle nároku 25, **vyznačující se tím**, že přefiltrovaná kapalina se pomalu odpaří.

27. Způsob podle nároku 25, **vyznačující se tím**, že se na přefiltrovanou kapalinu působí nepolárním rozpouštědlem

28. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 a 21 až 27, **vyznačující se tím**, že reakční směs obsahuje 1 mol chloridu chromnatého, 2 moly pyrrolidu sodného a tetrahydrofuran.

29. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 a 21 až 27, **vyznačující se tím**, že reakční směs obsahuje 1 mol chloridu chromnatého, přebytek pyrrolidu sodného a přebytek tetrahydrofuranu.

30. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 a 21 až 27, **vyznačující se tím**, že reakční směs obsahuje 1 mol chloridu chromitého, 3 moly pyrrolidu sodného a přebytek dimethoxyethanu.

31. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 a 21 až 27, **vyznačující se tím**, že reakční směs obsahuje 1 mol chloridu chromnatého, přebytek dimethylpyrrolu a přebytek tetrahydrofuranu.

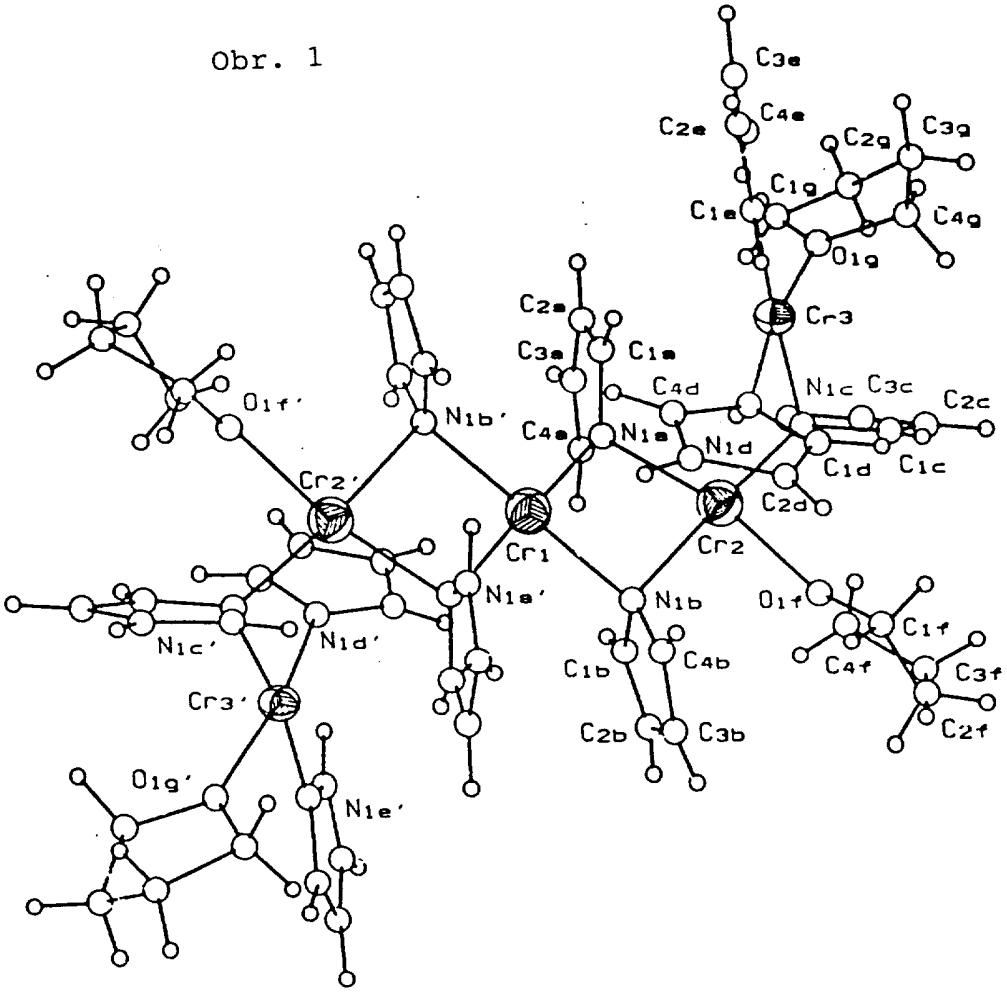
32. Použití katalytické kompozice podle kteréhokoliv z nároků 7 až 10 pro polymeraci a/nebo trimerizaci olefinů.

33. Použití podle nároku 32, kde olefin obsahuje 2 až 30 atomů uhlíku.

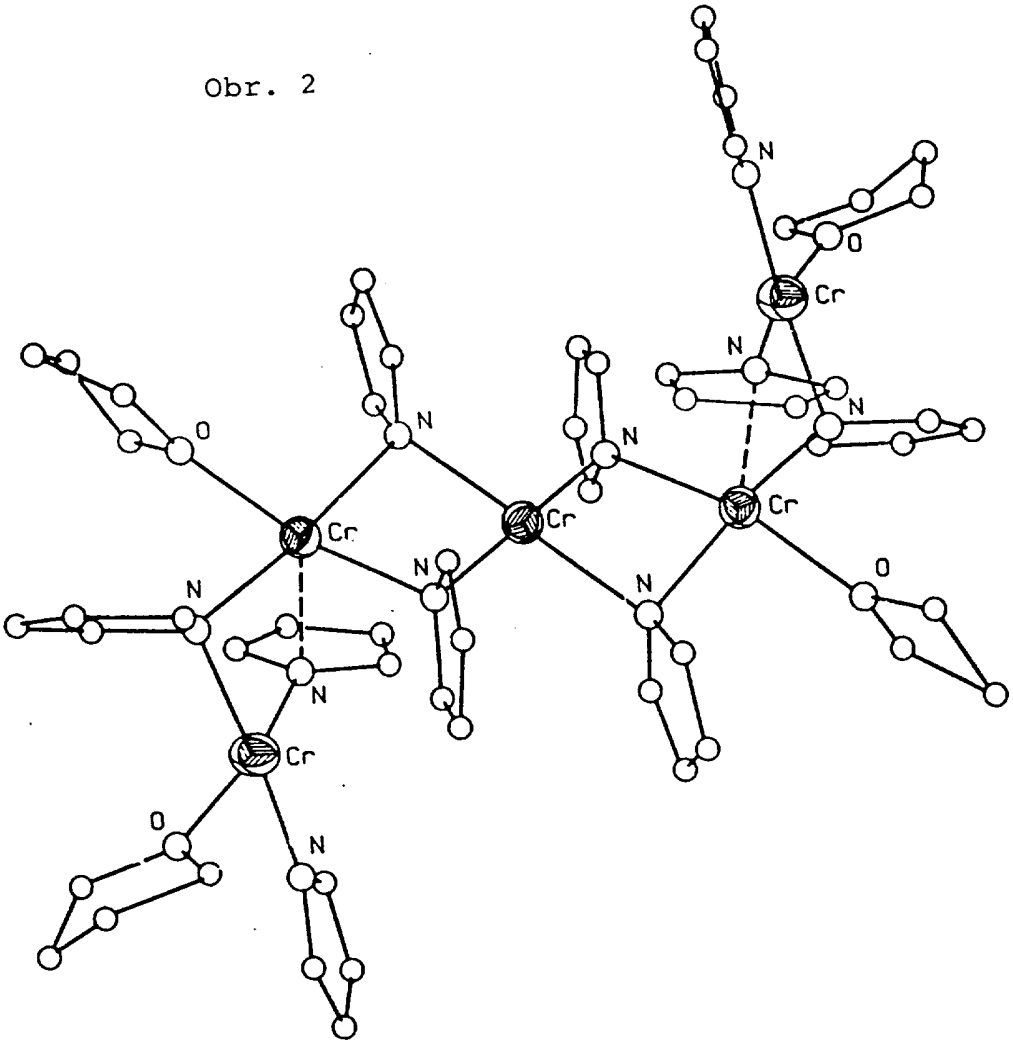
34. Použití podle nároku 33, kde olefinem je ethylen.

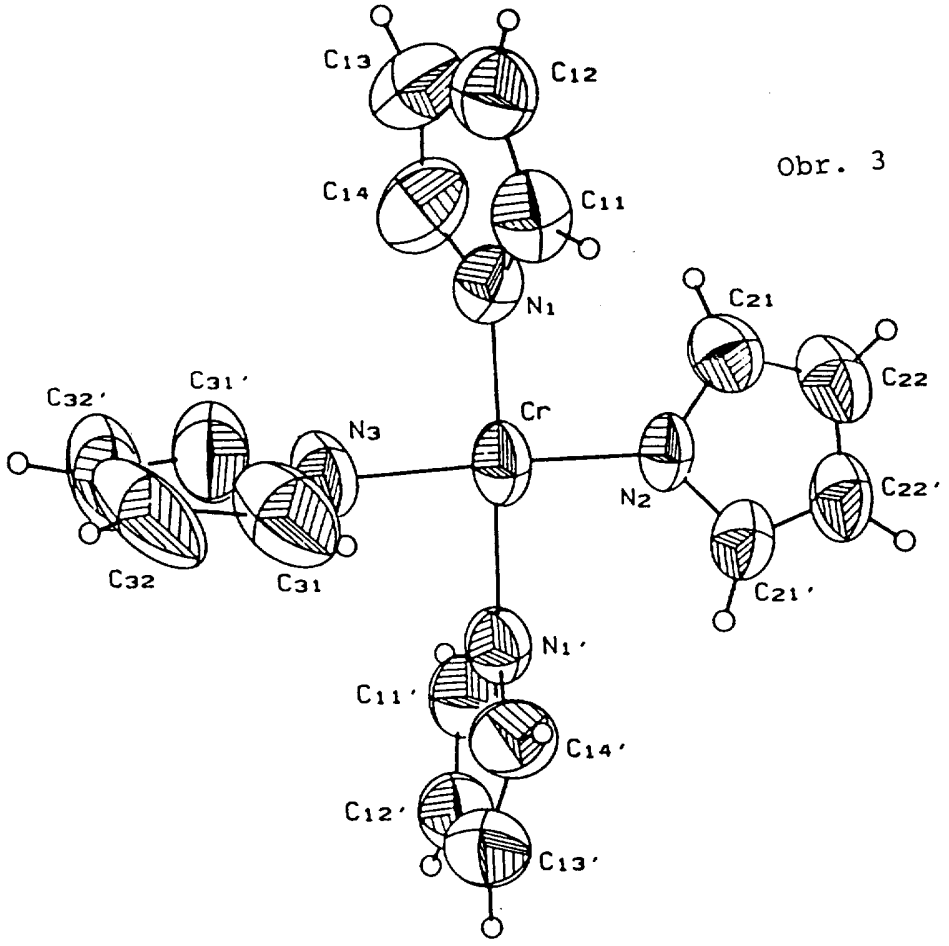
9 výkresů

Obr. 1

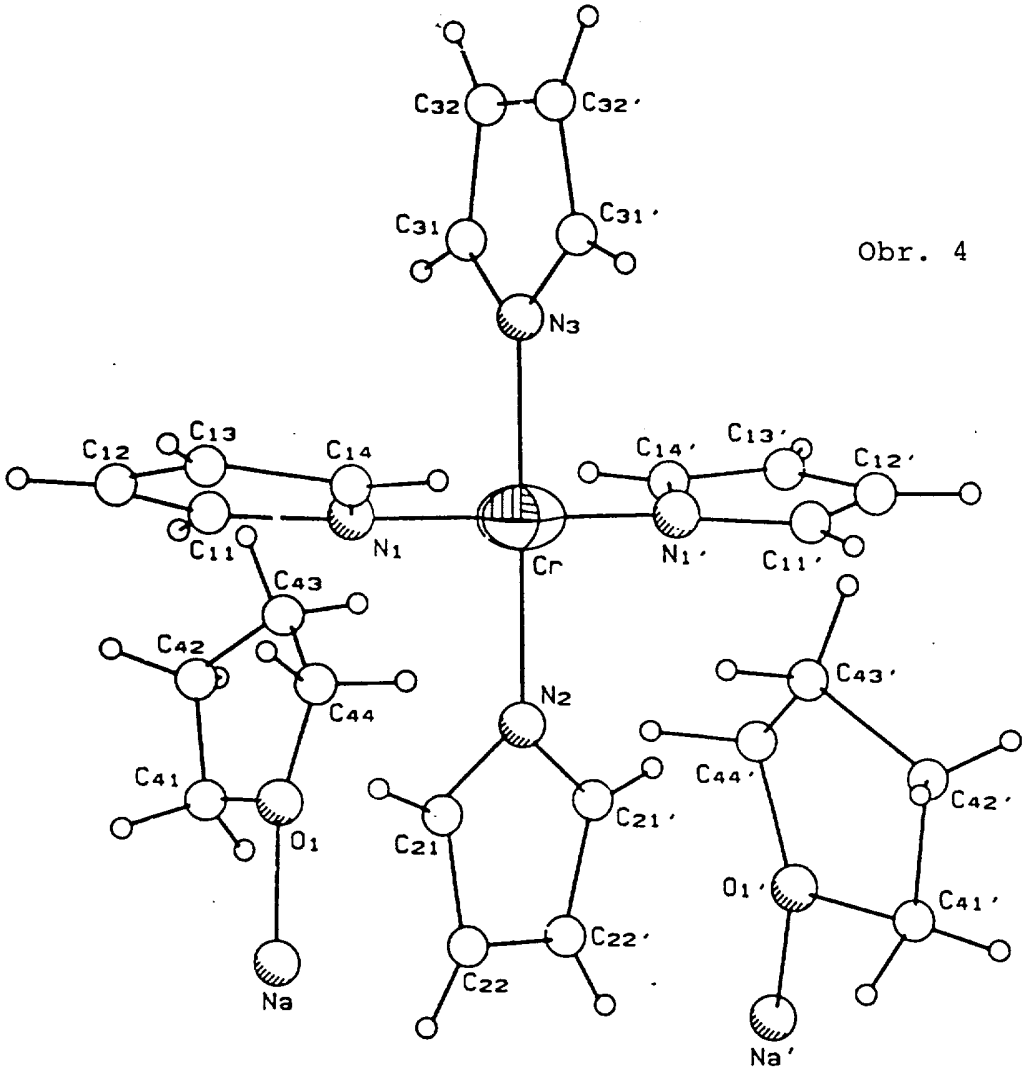

C3e
C4e
C2e
C2g
C3g
C1g
C1e
C4g
O1g
Cr3
C2a
C3a
C1a
C4d
N1c
C3c
C2c
O1f'
N1b'
C4a
N1a
N1d
C1d
C1c
Cr2'
C2d
Cr1
Cr2
N1a'
N1b
O1f
C1f
N1c'
N1d'
C1b
C4b
C4f
C3f
Cr3'
C2b
C3b
C2f
O1g'
N1e'

Obr. 2

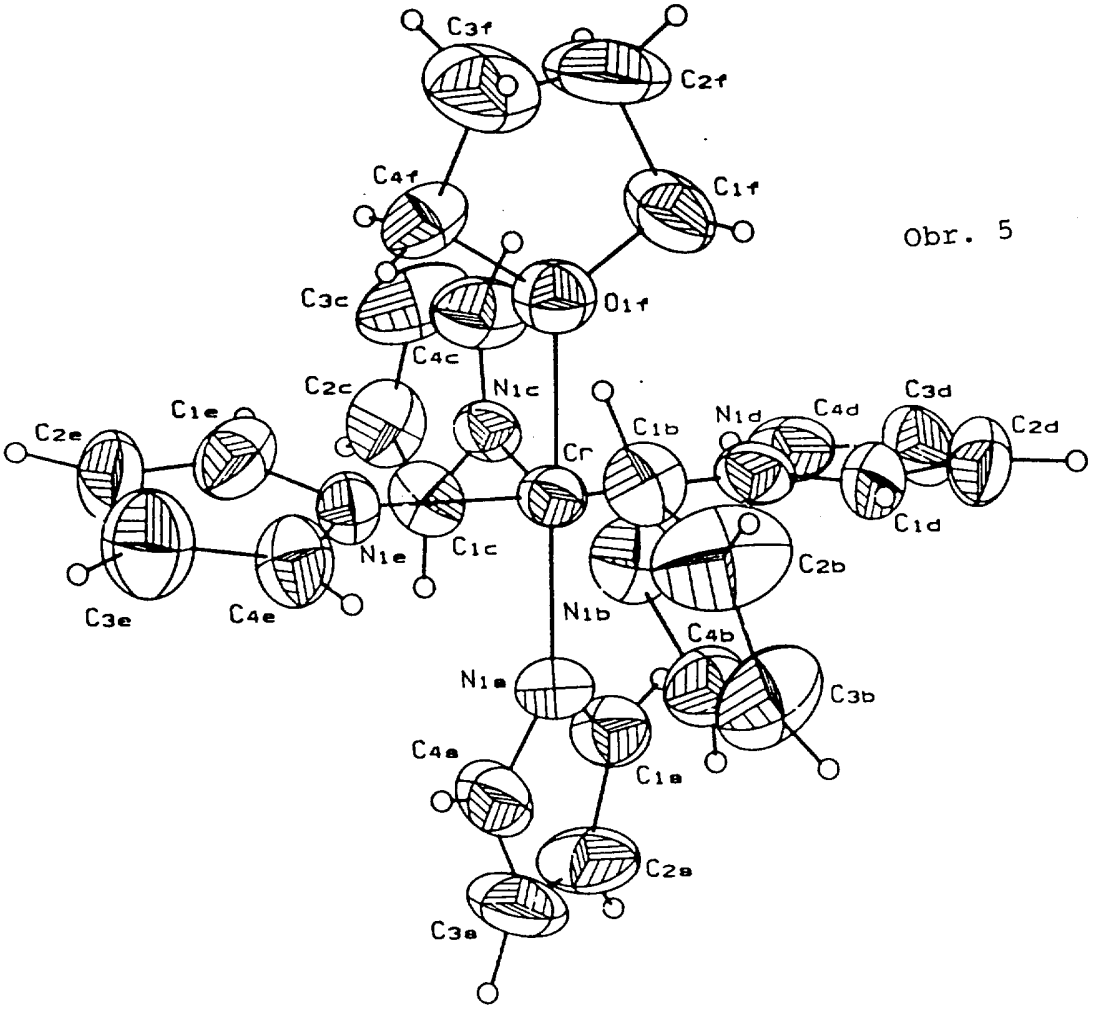



C13
C12
C14
C11
N1
C21
C22
C31'
C32'
N3
Cr
N2
C22'
C32
C31
C21'
N1'
C11'
C14'
C12'
C13'

Obr. 3

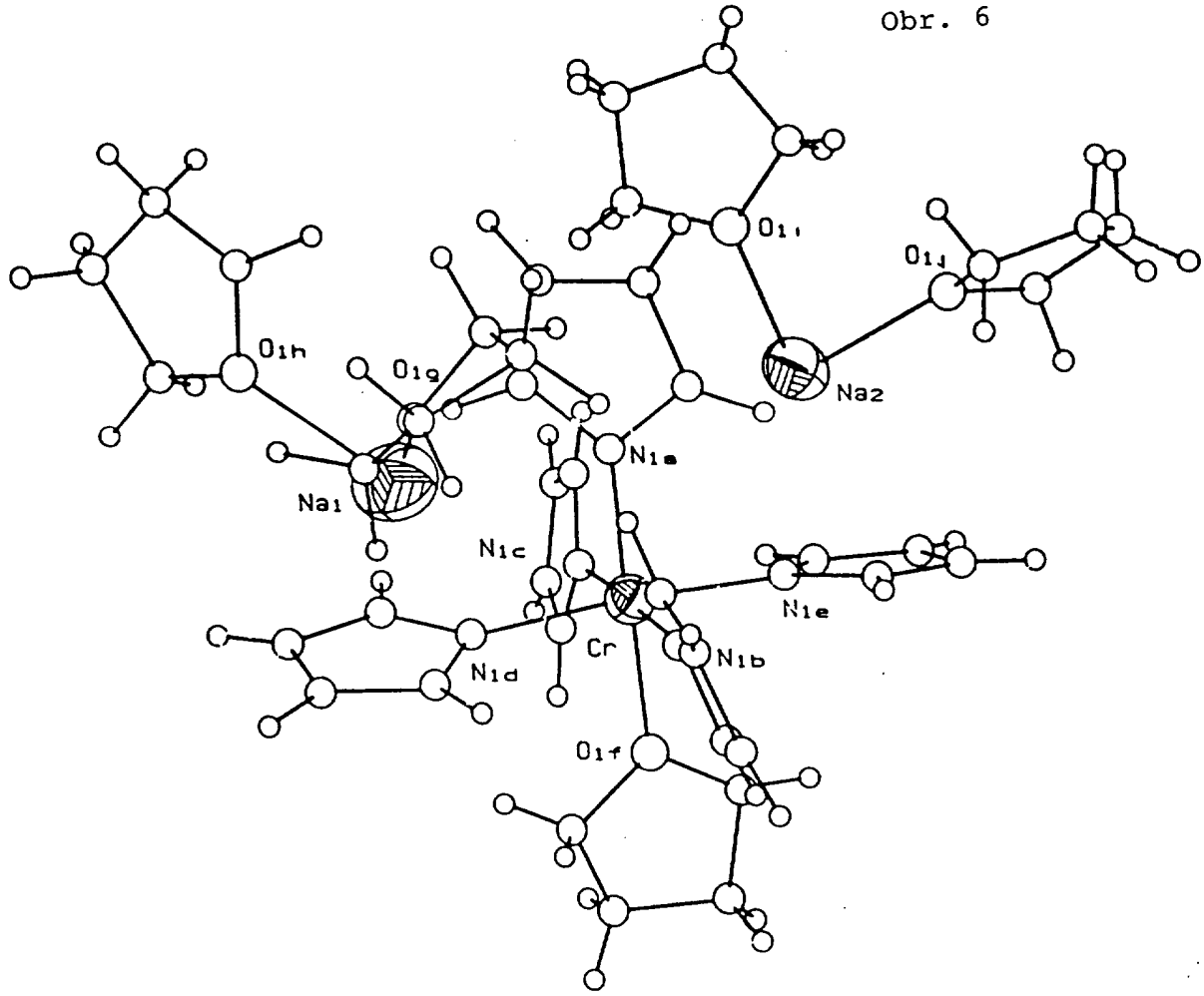

C32
C32'
C31
C31'
N3
C12
C13
C14
C14'
C13'
C12'
C11
N1
Cr
N1'
C11'
C43
C42
C44
N2
C43'
C44'
C42'
C41
O1
C21
C21'
C22
C22'
O1'
C41'
Na
Na'

Obr. 4

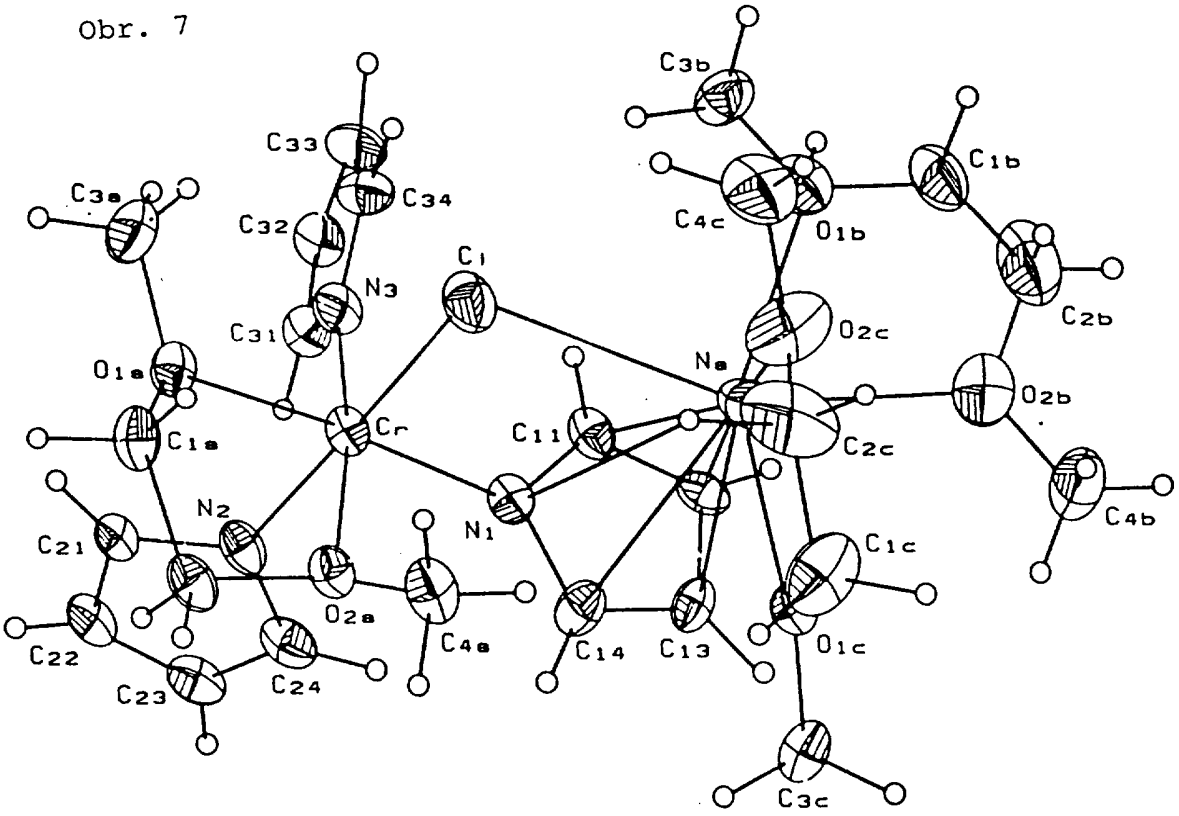

C3f
C2f
C4f
C1f
O1f
C3c
C4c
C2c
N1c
C1e
C2e
Cr
C1b
N1d
C4d
C3d
C2d
C1d
N1e
C1c
C2b
C3e
C4e
N1b
C4b
N1a
C3b
C4a
C1a
C2a
C3a

Obr. 5

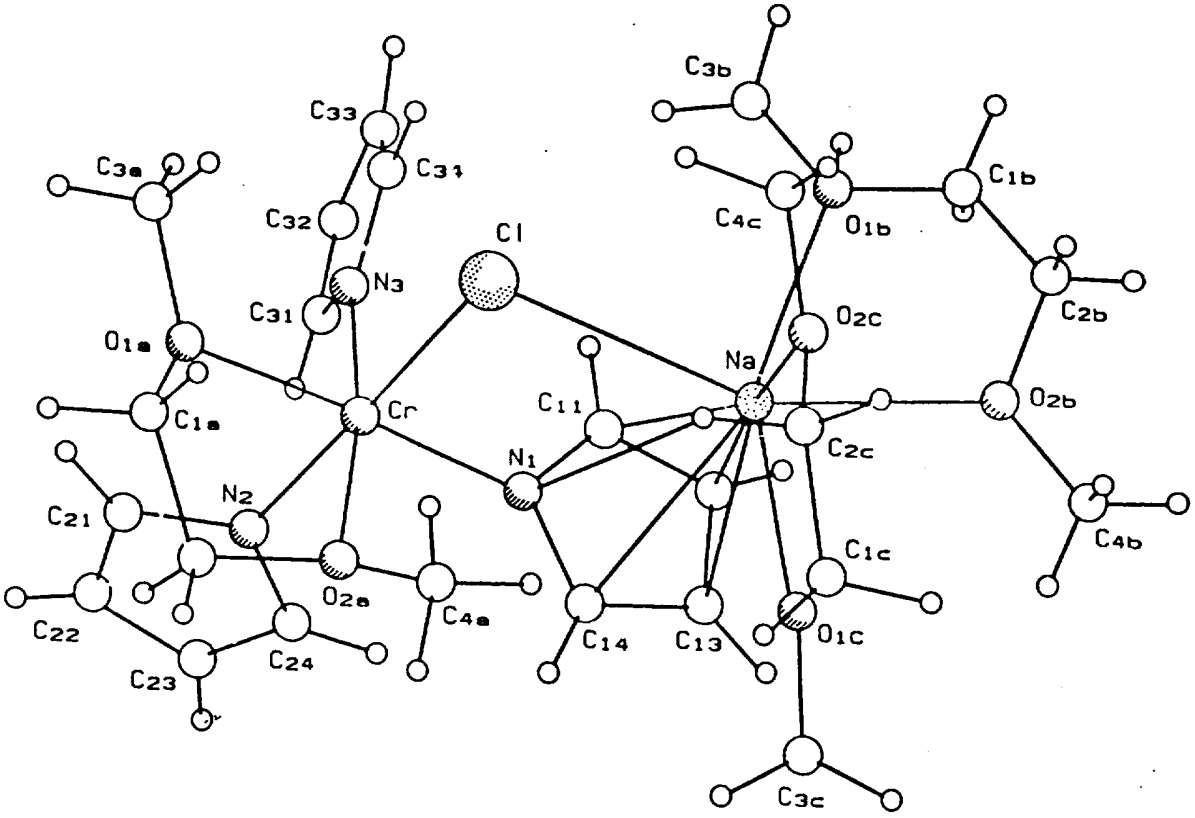
Obr. 6

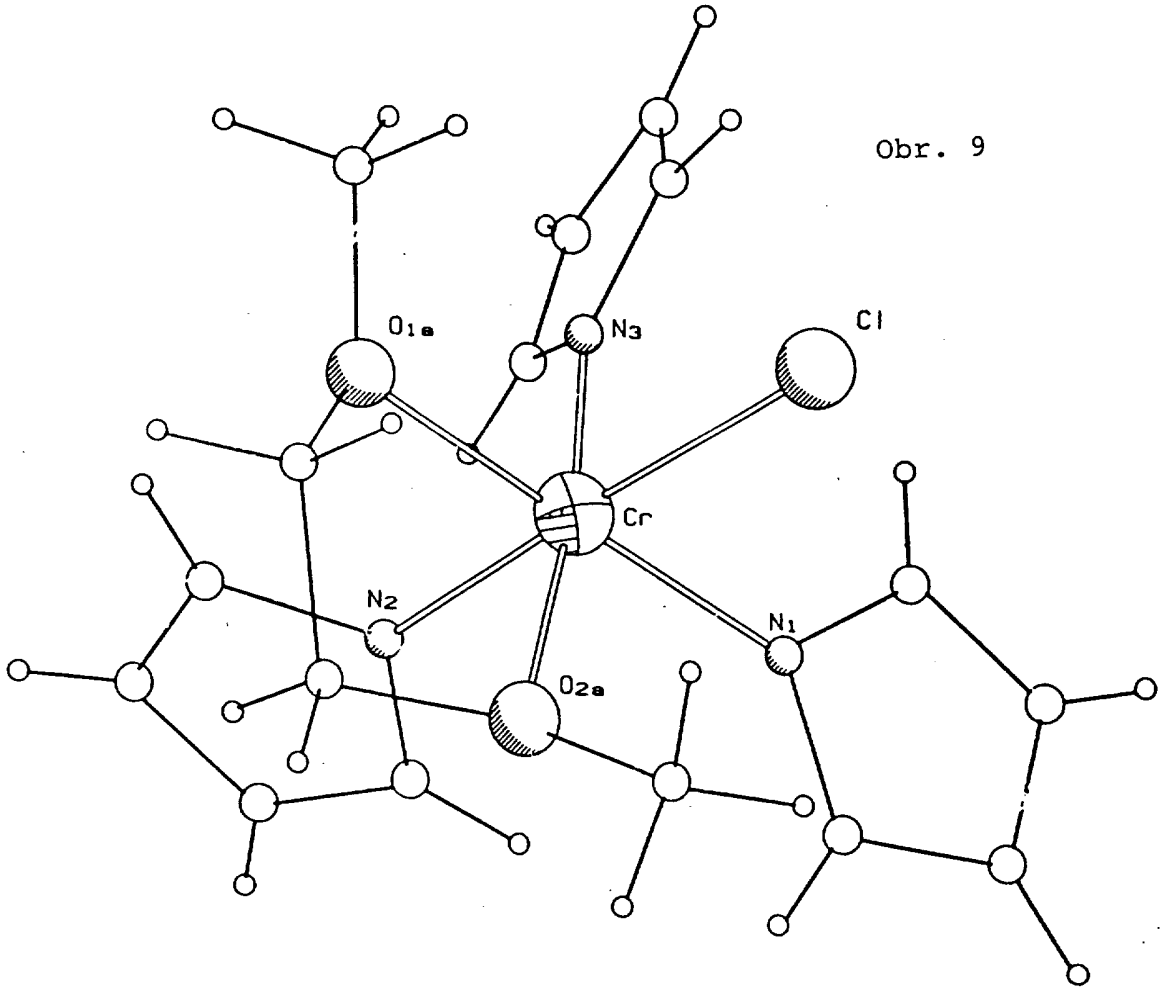


Obr. 7


C3b
C33
C1b
C3a
C34
C4c
O1b
C32
C1
C2b
N3
O2c
C31
Na
O1a
O2b
Cr
C11
C2c
C1a
N2
N1
C4b
C21
C1c
O2a
C4a
C14
C13
O1c
C22
C23
C24
C3c

Obr. 8


C3b
C33
C3a
C31
C32
Cl
C4c
O1b
C1b
N3
C31
O2c
C2b
O1a
Na
C11
Cr
O2b
C1a
N1
C2c
N2
C21
C1c
C4b
O2a
C4a
C22
C14
C13
O1c
C24
C23
C3c



Obr. 9

Konec dokumentu