(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07F 11/00

(45) 공고일자 1998년12월01일
(11) 등록번호 특0156738
(24) 등록일자 1998년07월24일

(21) 출원번호 특1990-012250
(22) 출원일자 1990년08월09일
(65) 공개번호 특1991-004672
(43) 공개일자 1991년03월29일

(30) 우선권주장 7/392,688 1989년08월10일 미국(US)
7/454,554 1989년12월21일 미국(US)
(73) 특허권자 휘립프스 피트로오리암 캄파니 제이 이이 휘립프스
미합중국 오크라호우마주 바아틀즈빌시
(72) 발명자 윌리엄 케빈 리이건
미합중국 오크라호우마주 듀이시 함 294 루우트 1
브라이언 키이스 콘로이
미합중국 이리노이주 바테이비아시 블랙호오크 드라이브 516
(74) 대리인 차윤근, 차순영

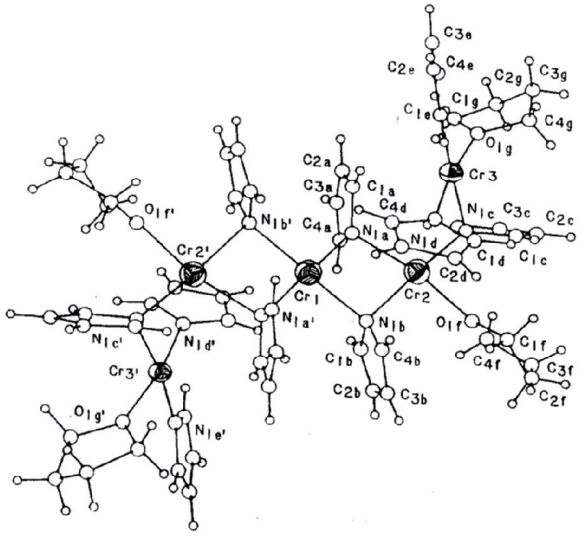
심사관 : 송재욱

(54) 크롬-함유 화합물 및 올레핀 중합체 제조방법에서 이를 사용하는 방법

요약

신규한 크롬-함유 화합물, 예컨대, 크롬 피롤리드는 크롬염, 금속 아미드, 전자쌍 주게 용매, 예컨대, 에테르의 혼합물을 형성함으로써 제조된다. 이러한 신규 크롬-함유, 또는 크롬 피롤리드, 화합물은 무기 산화물 지지체상에 지지되거나 지지되지 않은 채 올레핀 삼량체화 및/또는 중합에서 사용될 수 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

크롬-함유 화합물 및 올레핀 중합체 제조방법에서 이를 사용하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 단일 결정 X-선 결정학에 의해 측정된, $Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$인 생성물 Ⅰ분자의, 열 타원체로 표현되는 예외적인 크롬 원자를 가지고 컴퓨터로 산출된 볼 및 스틱 투영, 또는 단순화된 구조적 표현 또는 구조식이다.

제2도는 제1도에서 보여준 동일한 분자의 열 타원체로 표현되는 예외적인 크롬 원자를 가지는, 더 단순화된 볼 및 스틱 투영, 또는 구조적 표현이다.

제3도는 단일 결정 X-선 결정학에 의해 측정된 $Cr(NC_4H_4)_4$인 생성물 Ⅲ분자의, 구조의 컴퓨터로 산출된

오르텝 도면, 또는 단순화된 구조적 표현 또는 구조식이다.

제4도는 제3도에서 보여준 동일한 분자의 열 타원체로 표현되는 예외적인 크롬 원자를 가지는, 더 단순화된 볼 및 스틱 투영, 또는 구조적 표현이나, 구조식 $Cr(NC_4H_4)_4Na_2 \cdot 2OC_4H_8$을 가지는 전체 결정 구조 또는 격자를 보여준다.

제5도는 단일 결정 X-선 결정학에 의해 측정된, $Cr(NC_4H_4)_4(OC_4H_8)$인 생성물 IV분자의 구조의 컴퓨터로 산출된 오르텝 도면, 또는 단순화된 구조적 표현 또는 구조식이다.

제6도는 제5도에서 보여준 동일한 분자의, 열 타원체로 표현되는 예외적인 크롬 원자를 가지는, 더 단순화된 볼 및 스틱 투영, 또는 구조적 표현이나, 구조식 $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2 \cdot 4(OC_4H_8)$을 가지는 전체 결정 구조 또는 격자를 보여준다.

제7도는 단일 결정 X-선 결정하에 의해 측정된, 전체 결정 구조 또는 격자를 포함하는, $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4)(CH_3)_2)_3Na$인 생성물 V분자의 컴퓨터로 산출된 오르텝 도면이다.

제8도는 제7도에서 보여준 동일한 분자의 더 단순화된 볼 및 스틱 투영이다.

제9도는 열 타원체로 표현된 예외적인 크롬 원자를 가지는 $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2$

$C_2H_4)(CH_3)_2)$의 더 단순화된 볼 및 스틱 투영이다. 이것은 제7도 및 제8도에서 보여준 것과 동일한 분자이나, 전체 결정 구조 또는 격자는 보여지지 않는다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 올레핀을 삼량체화시키고/거나 중합시키는 크롬 촉매에 관한 것이다. 본 발명은 또한 올레핀을 삼량체화시키고/거나 중합시키는 방법에 관한 것이다.

지지된 크롬 산화물 촉매는 올레핀 중합체, 예컨대 폴리에틸렌 또는 에틸렌 및 헥센의 공중합체의 제조에서 주요 인자이다. 이들 촉매는 다양한 중합 반응에서 사용될 수 있다. 그러나, 공지된 대부분의 크롬 화합물은 촉매적으로 활성이기 위해서는 지지되어야 한다. 게다가, 대부분의 지지된 크롬 화합물은 올레핀 중합에 대해서만 유용하다. 만일 올레핀 공중합체를 원한다면, 두 개의 상이한 단량체가 중합 반응기로 공급되어야 하기 때문에 중합 방법은 더욱더 복잡해진다.

올레핀 삼량체화 촉매는 당업계에서 일반적으로 공지되어 있기는 하지만, 일반적으로 원하는 생성물에 대한 선택성이 부족하며 또한 낮은 생성물 수율을 가진다. 그러나 만일 올레핀 삼량체화가 효과적으로 행해진다면, 올레핀 삼량체화는 유용한 올레핀을 제공하는 방법이고 다음에 삼량체화되거나 임의의 중합 방법으로 혼입될 수 있다.

본 발명에 따라서, 신규 크롬 함유 화합물은 크롬염, 금속 아미드 및 임의의 전자쌍 주게 용매, 예컨대 에테르로 구성되는 반응 혼합물로부터 제조된다.

크롬-함유 화합물은 올레핀을 삼량체화시키거나 중합시키기 위해 지지되거나 지지되지 않은 채 사용될 수 있다.

[크롬 화합물]

바람직하게 올레핀 삼량체화, 임의로 올레핀 중합을 위해 사용될 수 있는 본 발명의 크롬 화합물은 크롬염, 금속 아미드 및 임의의 전자쌍 주게 용매, 예컨대 에테르로 구성되는 반응 혼합물을 형성시킴으로 제조될 수 있다. 본원에서 사용된 것 처럼, 본 발명의 크롬 화합물은 상호 교환가능한 이름, 예컨대, 본 발명 또는 신규 크롬 화합물(들), 크롬 착물(들), 크롬 피롤착물(들) 및/또는 피롤리드에 의해 다양하게 언급된다.

크롬염은 한 개 이상의 유기 또는 무기 크롬염일 수 있고, 이때 크롬 산화 상태는 0-6이다. 본원에서 사용된 것 처럼, 크롬 금속은 크롬염의 정의 내에 포함된다. 일반적으로, 크롬염은 일반식 CrXn을 가질 수 있는데, 여기에서 X는 같거나 다를 수 있고 임의의 유기 또는 무기 라디칼일 수 있고 n은 1-6의 정수이다. 예증적인 유기 라디칼은 약 1-약 20개의 탄소 원자를 가지고, 알콕시, 에스테르, 케톤 및/또는 아미도 라디칼으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 유기 라디칼은 직쇄 또는 측쇄, 시클릭 또는 비시클릭, 방향족 또는 지방족일 수 있고, 혼합된 지방족, 방향족 및/또는 시클로 지방족 기로 만들어질 수 있다. 예증적인 무기 라디칼은 할로겐화물, 황산 염 및/또는 산화물을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다.

바람직하게, 크롬염은 할로겐화물, 예컨대 브롬화 크롬(II), 브롬화 크롬(III), 요오드화 크롬(II), 요오드화 크롬(III), 불화 크롬(II), 불화 크롬(III), 염화 크롬(II), 염화 크롬(III) 및 이들의 혼합물이다. 매우 바람직하게, 크롬염은 염화 나트륨 같은 반응 부산물의 간단한 분리 및 비교적 낮은 비용을 초래하는 염화물, 예컨대 염화 크롬(II) 및/또는 염화 크롬(III)이다.

금속 아미드는 크롬-아미드 착물을 형성하기 위해 크롬염을 반응시킬 임의의 금속 아미드일 수 있다. 광범위하게, 금속 아미드는 임의 불균형(heteroleptic) 또는 균형 금속 착물 또는 염일 수 있고, 이때 아미드 라디칼은 임의의 질소-함유 유기 라디칼일 수 있다. 금속 아미드는 반응에 확인하게 첨가되거나 그 자체로 산출될 수 있다. 일반적으로, 금속 아미드는 약 1-약 20개의 탄소 원자를 가질 것이다. 예증적인 금속 아미드는 일차 및/또는 이차 아민, 임의의 알칼리 금속(산소를 포함하는 주기율표의 IA족) 아미드 및/또는 임의의 알칼리 토금속(주기율 표의 IIA족) 아미드를 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 금속 아미드 염의 히드로카르빌 부분은 직쇄 또는 측쇄, 시클릭 또는 비시클릭, 방향족 또는 지방족 및 이의 두 개 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 바람직하게, 금속 아미드는 크롬 할로겐화물과의 용이한 반응을 일으키는, IA족 또는 IIA족 금속 아미드로부터 선택된다.

예증적인 바람직한 금속 아미드는 리튬 디메틸아미드, 리튬 디에틸아미드, 리튬 디이소프로필아미드, 리튬 디시클로헥실아미드, 나트륨 비스(트리메틸실릴)아미드, 나트륨 인돌리드, 나트륨 피롤리드 및 두 개 이상의 이들의 혼합물을 포함하나, 여기에 제한되지는 않는다. 매우 바람직하게, 금속 아미드는 피롤리드이다. 본원에서 사용된 것 처럼, 피롤리드는 5-원으로 된 질소-함유 헤테로시클, 예컨대 피롤, 피롤의 유도체 및 이들의 혼합물로 구성되는 혼합물로 정의된다. 예증적인 피롤리드는 다른 반응물과의 높은 반응성 및 활성 때문에 수소, 피롤리드(피롤), 리튬 피롤리드, 나트륨 피롤리드, 칼슘 피롤리드, 세슘 피롤리드 및/또는 치환된 피롤리드의 염으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 치환된 피롤리드의 염의 예는 나트륨 2,5-디메틸 피롤리드 및/또는 3,4-디메틸 피롤리드를 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 금속 아미드가 피롤리드 리간드일 때, 결과 생성된 크롬 화합물은 크롬 피롤리드이다.

전자쌍 주게 용매는 크롬염 및 금속 아미드간의 반응을 수행하기 위한 임의의 전자쌍 주게 용매일 수 있다. 이론에 의해 묶여지길 원치 않지만, 전자쌍 주게 용매는 반응 용매 및 가능한 반응물일 수 있는 것으로 여겨진다. 예증적인 전자쌍 주게 용매는 질소, 산소, 인, 및/또는 황-함유 화합물 및/또는 에테르를 포함하나 여기에 제한되지는 않는다.

예증적인 질소-함유 화합물은 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 아민, 예컨대 피리딘 및/또는 피리딘의 유도체; 및/또는 아미드를 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 부가의 예증적인 질소-함유 화합물은 니트로메탄, 디메틸피리딘, 디메틸포름아미드, N-메틸포름아미드, 아닐린, 니트로벤젠, 테트라메틸디아미노메탄, 헥사메틸디실라잔 및/또는 피롤리돈을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다.

예증적인 산소-함유 화합물은 아세톤, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 메탄올, 에탄올, 에틸 메틸 케톤, 아세트알데히드, 푸란 및/또는 헥사메틸디실록산을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다.

예증적인 인-함유 화합물은 헥사메틸포스포르아미드, 헥사 메틸포스포러스 트리아미드, 트리에틸포스파이트, 트리부틸포스핀 산화물 및/또는 트리에틸포스핀을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다.

예증적인 황-함유 화합물은 이황화탄소, 디메틸설폭시드, 테트라메틸렌설폰, 티오펜 및/또는 디메틸설파이드 또는 이들의 혼합물을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다.

반응 혼합물 내의 에테르는 크롬염 및 금속 아미드 간의 반응을 수행하기 위한 한 개 이상의 에테르 화합물일 수 있다. 이에 의해 구속되길 원하지는 않지만, 에테르는 반응 용매 및 가능한 반응물일 수 있는 것으로 여겨진다. 에테르는 R-O-R 관능기(여기서, R은 같거나 다를 수 있으나, 바람직하게 수소는 아님)를 함유하는 임의의 지방족 및/또는 방향족일 수 있다. 방향족 에테르가 인간에게 독성이라는 안전상의 이유로, 바람직한 에테르는 지방족 에테르이다. 게다가, 바람직한 에테르는 크롬 할로겐화물과 IA 또는 IIA족 금속 피롤리드간의 반응을 촉진시키고 또한 반응 혼합물로부터 쉽게 제거될 수 있는 것이다. 예증적인 화합물은 테트라히드로푸란, 디옥산, 디에틸에테르, 디메톡시에탄, 디글림, 트리글림 및 두 개 이상의 이들의 혼합물을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 매우 바람직하게, 에테르는 상기 주어진 이유와 아민의 바람직한 염이 이들 에테르 내에 녹는다는 이유 때문에, 테트라히드로푸란, 테트라히드로푸란의 유도체, 디메톡시에탄, 디메톡시에탄의 유도체 및 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.

한 개 이상의 신규 크롬 화합물을 제조하기 위해 사용되는 각각의 반응물 양은 원하는 크롬 화합 생성물을 기재로 다양할 수 있다. 각각의 반응물 양은 원하는 생성물에 따라 신규 크롬 화합물을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 상이한 반응 화학양론은 상이한 크롬 화합물을 제조할 수 있다. 예컨대, 나트륨 피롤리드 약 2몰과 크롬(Ⅱ) 약 1몰의 반응은 나트륨 피롤리드 과량과 크롬(Ⅱ) 약 1몰을 반응시키는 것과는 상이한 생성물을 제조할 수 있다. 게다가, 앞에서 언급된 것처럼, 비록 유사한 반응물이지만 상이한 선택은 상이한 생성물을 제조할 수 있다. 예컨대, 테트라히드로푸란 또는 디메톡시에탄을 사용하는 것도 상이한 반응 생성물을 야기케할 수 있다.

세가지 반응물은 한 개 이상의 본 발명의 크롬 화합물을 포함하는 용액을 형성하기 위해 적절한 반응 하에서 임의의 방식으로 결합될 수 있다. 반응은 바람직하게 산소의 부재하, 따라서 비활성, 예컨대 질소 및/또는 아르곤하에서 일어난다. 반응 압력은 액체 상태 내에서 반응물을 유지시키기 위해 충분한 임의의 압력일 수 있다. 일반적으로, 약 대기압-약 3atm.내인 압력이 받아들여질 수 있다. 작동의 용이함으로 인해, 대기압이 일반적으로 사용된다.

반응 온도는 액체 형태로 에테르를 유지시키는 임의의 온도일 수 있다. 보다 효과적인 반응을 수행하기 위해, 에테르의 비점 근처 온도가 바람직하다. 매우 바람직하게, 반응 온도는 에테르의 비점이고 반응 혼합물은 주기시간 동안 환류된다.

반응 시간은 반응이 일어나기 위해 필요한 임의의 양일 수 있다. 반응 온도 및 압력뿐 아니라 반응물에 따라서, 반응 시간은 약 3시간-약 5일이다. 일반적으로, 반응 시간은 약 3시간-약 5일이다. 최적 조건하에서, 반응시간은 3-약 48시간 이내일 수 있다.

반응이 완결된 후에, 고체 반응 생성물은 당분야에서 공지된 임의 방법에 의해 회수될 수 있다. 바람직하게, 비록 요구되지는 않지만, 반응이 완결될 때, 반응 혼합물은 임의의 다른 처리전에, 먼저 여과되어 임의의 반응 부산물, 예컨대 염화나트륨 같은 염을 제거한다. 비록 임의의 반응 부산물의 제거가 필수적이지는 않지만, 크롬 생성물의 이후의 정제를 촉진하기 위해 그러한 제거가 바람직하게 행해진다. 여과 후에, 고체 반응 생성물을 회수하기 위한 예증적인 방법은 반응 혼합물로부터 과량의 에테르를 제거하는 것이다. 과량의 전자 쌍 주게 용매, 예컨대 에테르는 당분야에서 공지된 임의의 방법에 따라서 제거될 수 있다. 예증적인 전자 쌍 주게 용매는 에테르이다. 제거 방법은 진공 및/또는 질소 퍼지 하에서 느린 증발을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다.

다른 에테르 제거 과정은 단독 또는 겸비로 사용될 수 있다. 예컨대, 반응 혼합물을 여과시키고 나서 진공 건조할 수 있다. 바람직하게, 반응 혼합물은 느리게 가열되고 안전하게 과량의 전자쌍 주게 용매, 예컨대 에테르를 제거시키기 위해 진공 하의 약 10°-약 300℃, 바람직하게, 약 25°-약 200℃내의 온도에서 유지된다. 결과의 고체 반응 생성물은 한 개 이상의 본 발명의 크롬 화합물이다. 대안적으로, 반응

혼합물은 임의의 고체 반응 부산물 고체를 제거하기 위해 여과되고 여과된 반응 혼합물은 비-극성 유기 용매와 접촉될 수 있다. 비-극성 유기 용매의 첨가는 고체 침전물을 형성하기 위해 한 개 이상의 본 발명의 크롬 화합물을 야기한다. 예증적인 비-극성 유기 용매는 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 헵탄 및 이들의 혼합물로 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 매우 바람직한 펜탄은 이용성 및 사용의 용이함 때문에 여과된 반응 혼합물에 첨가된다.

침전된 발명의 크롬 화합물은 당 분야에서 공지된 임의의 방법에 의해 회수될 수 있다. 발명의 침전된 크롬 화합물을 회수하기 위한 가장 간단한 과정은 여과이다.

이미 언급된 것 처럼, 반응 혼합물 및 결과 고체 반응 생성물은 모든 시간동안 산소-유리 대기 내에서 유지된다. 바람직하게, 이용성 및 사용의 용이함을 일으키는, 비활성 대기, 예컨대 질소는 주변 대기이다.

다수의 크롬 화합물은 반응물 및/또는 사용되는 각각의 반응물 양을 변화시킴으로 본 발명에 따라서 제조될 수 있다. 회수된, 신규 크롬 화합물 또는 화합물들은 더 이상의 정제없이 올레핀 삼량체화 및/또는 중합을 위해 사용될 수 있다.

임의로, 크롬 화합물은 당분야에서 공지된 임의의 방법에 따라서 정제될 수 있다. 예컨대, 가장 간단한 정제 과정 중 하나는 비-극성 유기 용매, 예컨대 톨루엔으로 회수된 고체를 세척하는 것이다. 바람직하게, 비-극성 지방족 유기 용매는 최적 결과를 위해 사용된다. 예증적인 세척 용매는 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 헵탄 및 이들의 혼합물을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 매우 바람직하게, 펜탄은 세척 용매이다.

본 발명의 크롬 화합물은 올레핀 삼량체화 및/또는 중합을 위한 지지되고/거나 지지되지 않은 채 촉매로 사용될 수 있다. 지지된 크롬 촉매는 당분야에서 공지된 임의의 방법에 따라서 제조될 수 있다. 크롬 촉매를 지지하기 위해 유용한 임의의 지지체가 사용될 수 있다. 예증적인 촉매 지지체는 무기 산화물, 단독 또는 겸비하여 인산화된 무기 산화물 및 이들의 혼합물을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 실리카, 실리카-알루미나, 알루미나, 불화된 알루미나, 실화된 알루미나, 토리아, 알루미노인산염, 알루미늄 인산염, 인산화된 실리카, 인산화된 알루미나, 실리카-티타니아, 공침전된 실리카/티타니아 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 지지체가 특히 바람직하고, 불화/실화된 알루미나 뿐만아니라 크롬을 포함할 수 있는 임의의 한 개 이상의 이들 지지체가 현재 바람직하다. 현재 가장 바람직한 촉매 지지체는 가장 큰 삼량체화 활성 때문에, 미합중국 특허 제4,364,855호(1982년)에서 공개된 것처럼, 알루미노 인산염이다.

지지된 크롬 촉매는 당분야에서 공지된 임의의 방법에 따라서 제조될 수 있다. 예컨대, 임의의 미립 반응 부산물을 제거시키기 위해 여과되고 한 개 이상의 신규 크롬 피롤리드 화합물을 포함하는 반응 혼합물이 결합되고 촉매 지지체와 철저하게 접촉된다. 과량의 에테르는 촉매 지지체를 접촉시키기전에 제거될 수 없다. 그러나, 고체 크롬 피롤리드 화합물은 만일 원한다면, 전자쌍 주게 용매, 예컨대 에테르 내에 다시 녹을 수 있다. 크롬 피롤리드/에테르 용액은 비록 다른 색이 관찰될 수 있지만, 일반적으로 청색 또는 청색/녹색이다.

촉매 지지체는 일반적으로 에테르/크롬 피롤리드 착물 용액에서 불용성이다. 촉매 지지체에 관련된 임의의 과량의 크롬 피롤리드가 충분하다. 그러나, 일반적으로 촉매 지지체 g당 크롬 피롤리드 화합물 최소한 약 5g이 충분하다. 바람직하게, 지지체 g당 크롬 피롤리드 화합물 약 0.001-약 1g, 매우 바람직하게 지지체 g당 크롬 피롤리드 화합물 약 0.01-10.5g은 최적의 지지체 부하 및 시약의 매우 효과적인 사용을 위해 사용된다. 이 혼합물은 크롬 피롤리드 화합물 및 지지체를 철저히 접촉시키기 위해 임의의 시간, 온도 및 압력에서 접촉되고 혼합될 수 있다. 용이한 사용을 위해, 주변 온도 및 압력이 바람직하다. 혼합시간은 약 24시간 이하, 바람직하게 약 5초-약 10시간, 매우 바람직하게 약 5초-약 8시간일 수 있다. 더 긴 시간은 일반적으로 부가의 잇점 없이 제공되고 더 짧은 시간은 완전한 접촉에 대해 불충분할 수 있다.

지지체가 첨가되고 크롬 피롤리드와 철저히 혼합된 후에, 여과에 의해 모아지고 진공 건조되고나서, 바람직하게 탄화수소 용매 내에서 일반적으로 한 개 이상의 루이스산 및/또는 금속 알킬의 용액인 활성 화합물은 지지체/크롬 피롤리드 혼합물에 첨가된다. 바람직하게, 활성 화합물은 루이스산 및 금속 알킬로 간주될 수 있는 화합물이다. 금속 알킬 및 루이스산인 바람직한 활성 화합물은 알킬 알루미늄 화합물, 알킬 알루미늄 화합물의 유도체, 할로겐화된 알킬 알루미늄 화합물 및 이들의 혼합물을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 예증적인 화합물은 트리에틸알루미늄, 디에틸알루미늄, 에틸알루미늄 세스퀴염화물 및 이들의 혼합물을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 가장 바람직한 알킬 알루미늄 화합물은 촉매 활성에서 최적 결과를 위해 트리에틸 알루미늄이다. 탄화수소 용매는 루이스산에 녹을 임의의 탄화수소일 수 있다. 바람직한 탄화수소는 분자당 약 6-약 50개의 탄소원자를 가지는 방향족 화합물을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 매우 바람직하게, 용이한 제거 및 결과 촉매로의 최소의 간섭을 위해 탄화수소 용매는 톨루엔이다.

금속 알킬 및/또는 루이스산 같은 활성 화합물의 임의의 양은 촉매화시키고/거나 크롬 피롤리드 촉매와 반응하기에 충분하다. 일반적으로, 크롬 g당 루이스산 약 200몰이 사용될 수 있다. 바람직하게, 크롬 피롤리드 g당 금속 알킬 및/또는 루이스산 같은 활성 화합물 약 1-약 100g, 매우 바람직하게 크롬 피롤리드 g당 금속 알킬 및/또는 루이스산 같은 활성 화합물 약 5-약 30g은 최적의 촉매 활성을 위해 사용된다. 그러나, 사용되는 루이스산의 양은 사용되는 촉매 지지체로 변화될 수 있다. 예컨대, 만일 지지체가 실리카 및/또는 알루미나이면, 너무 많은 루이스산은 촉매 활성을 감소시킨다. 그러나, 알루미노인산염 지지체와 함께 사용되는 금속 알킬 및/또는 루이스산 같은 활성 화합물의 유사한 양은 항상 촉매 활성을 상당히 감소시키지 않는다.

이미 공개된 것처럼, 크롬 피롤리드, 촉매 지지체 및 금속 알킬 및/또는 루이스산 같은 활성 화합물은 모든 시간 동안 건조, 비활성 대기 하에서 혼합되거/거나 접촉된다. 임의의 압력이 접촉 동안 사용되고;

용이한 사용을 위해, 대기압이 바람직하다. 임의의 온도가 접촉동안 사용되고; 용이한 사용을 위해, 실온 또는 주변온도가 바람직하다. 크롬 피롤리드, 촉매 지지체 및 결과 지지된 촉매의 물리적 완전성을 파괴시키지 않기 위해 혼합하는 동안 주의해야 한다. 3-성분 혼합물은 크롬 촉매를 제조하고 활성화시키기에 임의의 충분한 시간 동안 접촉될 수 있다. 일반적으로, 약 1분-약 1주의 시간이 충분하다. 바람직하게, 약 30분-약 24시간, 매우 바람직하게 약 1시간-약 12시간이 사용된다. 너무 짧은 혼합 시간은 불완전한 접촉을 초래하고 너무 긴 혼합 시간은 임의의 부가적인 촉매 잇점을 제공하지 않을 것이다.

지지된 촉매를 제조하기 위한 대안적으로 현재 바람직한 방법은 이미 공개된 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔 및 이미 공개된 루이스산, 예컨대 트리에틸 알루미늄과 한 개 이상의 고체인 본 발명의 크롬 피롤리드 화합물을 결합시키는 것이다. 이 혼합물을 임의의 압력 또는 온도에서 크롬 피롤리드 화합물을 녹이기 위해 충분한 임의의 시간 동안 휘저어 섞어줄 수 있다. 일반적으로 약 1분-약 1주, 바람직하게 약 1시간-약 24시간, 매우 바람직하게 약 3시간-약 12시간이 사용된다. 용이한 작동을 위해, 주변 온도 및 압력이 사용된다. 일반적으로, 갈색 용액이 될 것이다.

용액을 충분히 혼합시킨 후에, 지지체를 용액에 첨가시키고 용액 및 지지체를 철저히 접촉시키기 위해 휘저어 섞어준다. 지지체의 양은 크롬 피롤리드 화합물을 지지하기 위해 충분한 임의 양이다. 일반적으로, 필요한 지지체의 양은 이전의 예증적인 방법에서 공개된 것과 동일하다. 비록 주변 온도 및 압력이 용이한 사용을 위해 바람직하지만, 임의의 적절한 압력 및 온도가 사용될 수 있다. 일반적으로, 혼합 및/또는 접촉 시간은 약 30분-약 1주, 바람직하게 약 3시간-약 48시간이다. 매우 바람직하게, 혼합 및/또는 접촉 시간은 효율성을 최대로 하고 완전히 접촉된 지지체가 되게 하기 위해 약 5시간-약 24시간이다.

그리고나서 용액을 여과시켜 고체 촉매 생성물을 회수하였다. 반응물 및 반응을 가지는 촉매 생성물은 화학적 안정성을 유지시키기 위해 바람직하게 비활성 대기 하에서 유지된다.

만일 크롬 화합물, 예컨대 크롬 피롤리드가 회수되어, 지지되지 않은 삼량체화 및/또는 중합 촉매로서 사용된다면, 올레핀은 한 개 이상의 본 발명의 균일 크롬 화합물, 포화 탄화수소 및 루이스산의 존재 하에서 삼량체화되거나 중합될 수 있다. 임의로, 수소는 반응을 가속시키기 위해 반응기에 첨가될 수 있다.

[반응물]

본 발명의 방법 및 촉매로의 중합체에서 사용하기 위해 적용될 수 있는 반응물은 중합될 수 있는, 즉 동일한 것 또는 다른 올레핀 화합물과 반응할 수 있는 올레핀 화합물이다. 본 발명의 촉매는 약 2-약 8개의 탄소원자를 가지는 최소한 한 개의 직쇄 또는 측쇄 모노-1-올레핀을 중합시키기 위해 사용될 수 있다. 예증적인 화합물은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다.

본 발명의 삼량체화 방법, 즉 임의의 세가지 올레핀의 결합에서 사용하기 위해 적용될 수 있는 반응물은 a) 에틸렌의 자가 반응이 한 개의 헥산을 제공하는 것 같은, 유용한 생성물을 얻기 위한 자가-반응, 즉 삼량체화될 수 있는 올레핀 화합물; 및/또는 b) 에틸렌 플러스 헥센의 공-삼량체화가 한 개의 데켄 및/또는 1-테트라데켄을 제공하고, 에틸렌 및 1-부텐의 공-삼량체화가 한 개의 옥텐을 제공하거나 1-데켄 또는 에틸렌이 1-테트라데켄 및/또는 1-도코센을 제공할 수 있는 것 같은, 유용한 생성물을 얻기 위해 다른 올레핀 화합물과 반응할 수 있는, 즉 공-삼량체화될 수 있는 올레핀 화합물이다. 본원에서 사용된 것처럼, 용어 삼량체화는 상기 정의된 공-삼량체화를 포함하는 것으로 의도된다.

적절한 삼량체화될 수 있는 올레핀 화합물은 분자당 약 2-약 30개의 탄소원자 및 최소한 한 개의 올레핀 이중 결합을 가지는 이들 화합물이다. 예증적인 화합물은 비시클릭 및 시클릭 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 4개의 정규 옥텐, 4개의 정규 노넨 및 임의의 두 개 이상의 혼합물을 포함하나 여기에 제한되지는 않는다. 만일 분지 및/또는 시클릭 올레핀이 반응물로 사용된다. 이론에 의해 묶여지길 원치 않지만, 입체 장애는 삼량체화 방법을 간섭할 수 있다. 따라서, 올레핀의 분지 및/또는 시클릭 부분은 탄소-탄소 이중결합으로부터 이격되어야 한다.

[반응 조건]

반응 생성물, 즉 삼량체 및/또는 중합체는 용액 반응, 슬러리 반응 및/또는 통상적인 장치 및 접촉 방법을 사용하는 기체상 반응 기술에 의해 본 발명의 촉매계로부터 제조될 수 있다. 촉매계와 단량체 또는 단량체들의 접촉은 고체 촉매 분야에서 공지된 임의의 수단에 의해 수행될 수 있다. 한가지 편리한 방법은 유기 매질 내에서 촉매계를 현탁시키고 삼량체화 및/또는 중합방법을 통해 현탁액 내에서 촉매계를 유지시키기 위해 혼합물을 교반시키는 것이다. 다른 공지된 접촉 방법, 예컨대 유체화된 베드, 중력 베드 및 고체 베드가 또한 사용될 수 있다. 임의로, 수소는 반응을 가속화시키기 위해 반응기에 첨가될 수 있다.

본 발명의 촉매계는 슬러리 삼량체화 및/또는 중합에서 사용하기에 특히 적절하다. 슬러리 방법은 일반적으로 비활성 희석제(매질), 예컨대 파라핀, 시클로파라핀 또는 방향족 탄화수소 내에서 수행된다. 예증적인 반응기 희석제는 이소부탄이다. 반응물이 주로 에틸렌일 때, 약 60°-약 110℃ 온도가 사용된다.

[생성물]

본 발명의 올레핀 및/또는 중합 생성물은 다양한 적용, 예컨대 단일 중합체, 공중합체 및/또는 삼원공중합체의 제조에서 사용하기 위한 단량체로서 이용성이 확립된다. 본 발명의 중합체 생성물은 다양한 적용, 예컨대 폴리에틸렌에서 이용성이 성립된다.

본 발명의 또 다른 이해 및 잇점은 하기 실시예들을 참조로 하여 제공될 것이다.

[실시예]

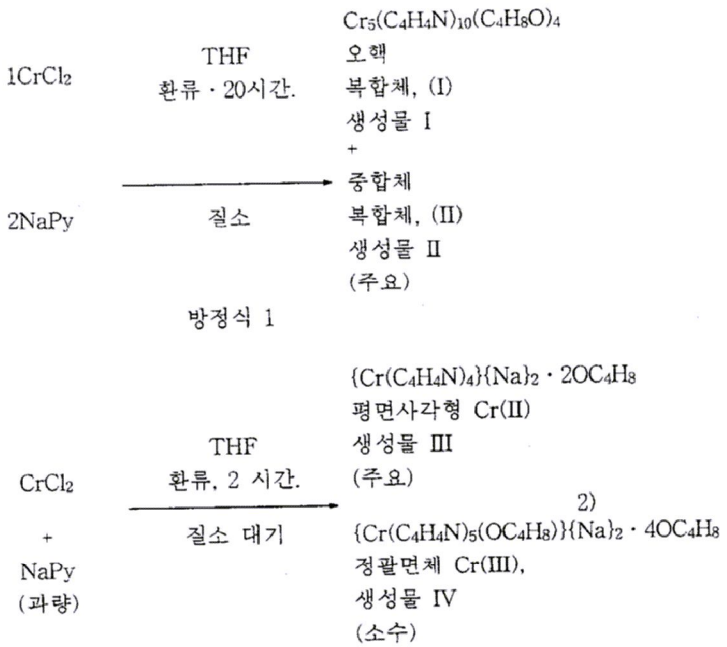
[크롬-함유 화합물의 제조]

모든 반응물의 조작을 질소를 사용하는 드라이박스에서, 또는 진공 또는 질소를 사용하는 무공기 글래스 용기에서 수행했다. 테트라히드로푸란(THF), 톨루엔, 벤젠, 디에틸벤젠(Aldrich 1,2-, 1,3-, 1,4-이성체의 97% 혼합물) 및 펜탄을 질소하에 나트륨 벤조페논 케틸상에 증류시켜 정제하고 나서, 질소 퍼어지를 거쳐 탈가스시켰다. 디메톡시에탄(DME)(Aldrich, 무수)를 질소 퍼어지를 거쳐 탈가스시키고, 더 이상의 정제없이 사용했다. 피롤(Aldrich 98%)을 나트륨상에 진공 증류시키고나서, 질소 퍼어지를 거쳐 탈가스시켰다. 2,5-디메틸피롤을 황산칼슘으로 건조시키고, 진공 증류시켰다. 2,5-디메틸 피롤을 질소하에 환류되는 테트라히드로푸란 내 과량의 나트륨(미네랄 스피릿 내 40중량% 분산액)과 반응시켜 나트륨 2,5-디메틸 피롤리드(NaC_6H_8N)를 제조했다. 피롤을 질소하에 주변 온도에서 디메톡시에탄 또는 테트라히드로푸란(THF)내 나트륨(미네랄 스피릿 내 40중량% 분산액) 또는 NaH(Aldrich, 미네랄 오일 내 60중량%) 등몰량과 반응시켜 나트륨 피롤리드를 제조했다. 공지된 바와 같이, 트리에틸알루미늄(TEA)(Aldrich 1.0M, 헥산 및 1.9M 톨루엔)을 사용했다,. 촉매 제조를 위한 지지체로서 통상적인 물질은 Ketjen Grade B 알루미나(Al_2O_3) 및 Davison 952 실리카(SiO_2)를 사용했다. 메탄올 내 NH_4HF_2 용액을 Ketjen Grade B 알루미나에 첨가하여-알루미나(F/Al_2O_3, 15중량% F)를 제조했다. 10% H_3PO_4/메탄올 용액을 Davison 952 실리카에 첨가하여 인산화 실리카(P/SiO_2, P/Si 몰비=0.1)를 제조했다.MCDaniel 일행의 미합중국 특허 제4,364,855호(1982)에 기술된 바와 같이 하기 실험에 사용된 알루미노포스페이트($AlPO_4$)를 제조했다. 25g 이하를 유리원료화 석영관에 넣고, 공기를 유동화시키고, P/SiO_2에 대해 350℃에서 소성시키는 것은 제외하고, 3시간 동안 700℃에서 소성시켜 지지체를 활성화시켰다. 지지체가 주변 온도로 냉각될 때까지 공기류를 질소에 개폐시켰다.

크롬 피롤리드 복합체를 무수 염화크롬(II 또는 III) 및 나트륨 피롤리드로부터 하기와 같이 통상적으로 제조했다:

크롬 피롤리드 복합체를 제조하는데 유용한 전형적인 합성과정은 테트라히드로푸란(THF)을 환류시키면서 염화크롬을 나트륨 피롤리드(NaC_4H_4H 또는 NaPy로서 일컬어짐)와 반응시키는 것이다. $1CrCl_2$ 및 2NaPy의 몰 반응물 화학양론적 양은 방정식 1에서와 같이, 주요 생성물로서 중합체 물질, 생성물 II 및 소수 생성물로서 오핵 복합체, 생성물 I ($Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$)의 분리가 결과된다. 방정식 2에서와 같이, NaPy몰 과량의 사용은 이음이온 평면사각형 복합체$\{Cr(NC_4H_4)_4\}\{Na\}_2 \cdot 2OC_4H_8$, 생성물 III 및 팔면체 복합체 $Cr\{(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)\}\{Na\}_2 \cdot 4OC_4H_8$, 생성물 IV의 분리가 결과된다. 펜탄을 첨가하여 THF 용액으로부터 생성물 I, III, IV를 결정화시키거나 생성물 II를 침전시켜 각각의 생성물을 분리했다.

반응식 1



방정식 1

[실시예 1]

오핵 복합체, 생성물 I, $(Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$ 및 중합체 물질, 생성물 II를 제조하기 위해, 염화 제일크롬(2.0g/16.27mmole)을 테트라히드로푸란 내 나트륨 피롤리드(33.68mmole)와 합하고, 20시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 여과(중간 다공성 프릿)하고, 펜탄의 첨가를 통한 $(Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$, 생성물 I 및 중합체 물질, 생성물 II의 분별결정을 위해 여액을 사용했다. 중합체 물질을 푸른색 고체로서 결

정화시키고 나서, 불투명한 진한 푸른색/보라색 결정으로서 $(Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$를 결정화시켰다.

$C_{56}H_{72}N_{10}Cr_5$ 생성물 Ⅰ에 대해 계산된 분석:C, 55.62; H, 6.00; N, 11.58중량% 실측치:C, 55.46; H, 6.32; N, 11.15중량%, 생성물 Ⅱ에 대해 실측된 분석:Cr, 11.5; C, 59.75; H, 7.61; N, 9.17중량%이지만, 침전 조건에 따라 변화 가능함, 생성물 Ⅰ의 X-선 결정 구조는 아미도-피롤릴, 말단 아미도-피롤릴 및 테트라히드로푸란 리간드의 브릿징을 포함하는 오핵 복합체를 보였다(제1도 및 제2도).

[실시예 2]

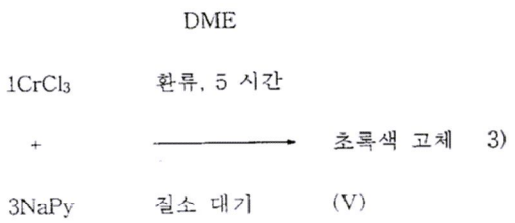
$\{Cr(NC_4H_4)_4\}\{Na\}_2 \cdot 2OC_4H_8$, 생성물 Ⅲ 및 $\{Cr(C_4H_4N)_5\{(OC_4H_8)\}\{Na\}_2 \cdot 4OC_4H_8$, 생성물 Ⅳ를 제조하기 위해, 염화 제일 크롬(3.0g/24.4mmole)을 테트라히드로푸란 내 나트륨 피롤리드(100.9mmole)와 합하고, 2시간 동안 환류시켰다. 방정식 2 참고 반응 혼합물을 여과(중간 다공성 프릿)하고, 펜탄 첨가를 통해 $\{Cr(NC_4H_4)_4\}\{Na\}_2 \cdot 2OC_4H_8$, 생성물 Ⅲ 및 $\{Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)\}\{Na\}_2 \cdot 4OC_4H_8$ 생성물 Ⅳ를 분별 결정시키기 위해 여액을 사용했다. 생성물 Ⅲ을 반투명한 오렌지/붉은 결정으로서 결정화시키고나서, 생성물 Ⅳ를 반투명한 보라색 결정으로 결정화시켰다. 이론에 구속되지 않으면서, 생성물 Ⅳ의 형성은 제조에 사용된 염화제일 크롬 시약(Alfa 염화 크롬(Ⅱ), 무수, $CrCl_3$ 5-10중량% 포함함)내 염화 제이 크롬의 존재로 결과된다고 여겨진다.

$C_{24}H_{32}N_4O_2CrNa_2$, 생성물 Ⅲ에 대해 계산된 분석:C, 56.942; H, 6.32; N, 11.07중량%. 실측치:C, 57.04; H, 6.30; N, 10.92중량%, $C_{40}H_{60}N_5O_5CrNa_2$, 생성물 Ⅳ에 대해 계산된 분석:C, 60.90; H, 7.67; N, 8.88중량%. 실측치:C, 60.81; H, 7.74; N, 9.44중량%. 생성물 Ⅲ의 X-선 결정 구조는 말단 아미도-피롤릴 리간드를 포함하는 평면 사각형 복합체를 보여주었다(제4도). 생성물 Ⅳ의 X-선 결정 구조는 말단아미도-피롤릴 및 테트라히드로푸란 리간드를 포함하는 정팔면체 복합체를 보여주었다(제5도 및 제6도).

[실시예 3]

나트륨 피롤리드 및 $CrCl_3$로부터 얻은 반응 생성물이 활성 촉매 제조에서 가장 바람직했다. 피롤(7.0ml/100.9mmole)을 버블링이 멈출때까지 주변온도에서 디메톡시 에탄내 NaH(60% 4.2g, 105mmole)와 혼합했다. 염화크롬(5.33g/33.7mmole)을 주변온도에서 용액에 첨가했다. 반응혼합물을 5시간 동안 질소하에 환류시켰다. 방정식 3 참고, 이는 진한 초록색 용액을 결과시켰다. 용액을 여과(중간 다공성 프릿)하고, 진공하에 용매를 스트립핑시키고, 12시간 동안 진공하에 건조 펌핑시켰다. 결과 크롬 피롤리드 복합체는 초록색 고체, 생성물 Ⅴ였다. 이는 더 이상의 정제없이 활성 촉매 제조에 사용했다.

반응식 2



[실시예 4]

Crystalytics Company, Lincoln, Nebraska에 의해 모든 단일 결정 X-선 구조 분석을 행했다. 실시예 4, 5, 6 및 9는 결과로서 생긴 분석 데이타 및 잇따른 컴퓨터 생성 데이타를 포함한다.

$[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$, 생성물 Ⅰ에 대한 단일 결정 X-선 구조를 얻었고, 이는 제1도 및 제2도에 도시하였다. 데이타 수집에 사용된 마운팅 및 단일-결정 샘플의 설명은 하기와 같다:

색:진한 푸른색

모양:직방체

치수:0.20×0.48×0.80mm

결정 마운트:N_2 하에 에폭시로 얇은-벽 유리 모세관 내에 결정을 밀봉시켰다.

결정 배향:결정을 회절계의 phi 축에 거의 평행한 그의 가장 긴 모서리로 배향시켰다.

W 주사로부터 반-높이에서의 폭:0-38°

스페이스 그룹 및 셀 데이타는 하기와 같다:

결정 시스템:삼사정(三斜晶)

스페이스 그룹 및 수:$^2P\bar{1}-C_i^1$(No. 2)

셀 치수의 리스트-스퀘어(Least-Squares) 개선에 사용된 컴퓨터-중심 반사수:

15 2025° ℃=20±1°

esd's로의 격자 상수:

a=10.803(2) Å α=85.59(2)° V=1407.9(6) Å^3

b=9.825(2) Å β=96.23(2)° Z=1

c=14.212(4) Å α=109.99(2)° λ=0.71073 Å

분자량:1209.24amu

계산된 밀도:1.427g/cm^{-1}

선 흡수 계수:^{3a}0.96mm^{-1}

표 1-5는 제1도 및 제2도에 보여진 분자 구조를 생성시키는데 사용된 결과 매개변수를 나열한다.

[표 1a]

결정질 $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a] 내 비수소 원자에 대한 원자 좌표

원자 형태[b]	부분 좌표 10^4x	10^4y	10^4x	등등한 등방성 열 매개변수, B, Å$^2\times10$[c]
Cr_1	0[d]	0[d]	0[d]	25(1)
Cr_2	636(1)	2281(1)	1500(1)	24(1)
Cr_3	-1179(1)	841(1)	3122(1)	28(1)
N_{1a}	-1155(3)	935(3)	715(2)	25(1)
C_{1a}	-2195(4)	64(4)	1231(3)	31(1)
C_{2a}	-3313(4)	390(5)	965(3)	41(1)
C_{3a}	-3014(4)	1486(5)	257(3)	43(1)
C_{4a}	-1728(4)	1791(4)	116(3)	34(1)
N_{1b}	1566(3)	1902(3)	331(2)	29(1)
C_{1b}	1753(4)	3095(4)	-308(3)	36(1)
C_{2b}	3035(5)	3751(5)	-432(3)	51(2)
C_{3b}	3736(4)	2986(5)	131(3)	51(2)
C_{4b}	2823(4)	1865(4)	587(3)	38(1)
N_{1c}	-320(3)	2997(3)	2480(2)	27(1)
C_{1c}	375(4)	3732(4)	3273(3)	34(1)
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(2)
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)

[표 1b]

원자 형태 [b]	부분 좌표			동등한 등방성 열 매개변수, B, $Å^2 \times 10^c$
	10^4x	10^4y	10^4x	
N_{1e}	-1972(3)	-1122(3)	3801(2)	35(1)
C_{1e}	-1344(5)	-2107(4)	4069(3)	41(1)
C_{2e}	-2189(5)	-3307(4)	4503(3)	44(1)
C_{3e}	-3361(5)	-3061(4)	4531(3)	47(1)
C_{4e}	-3206(5)	-1731(4)	4097(3)	47(1)
O_{1f}	2351(3)	3985(3)	1883(2)	32(1)
C_{1f}	3536(4)	4018(4)	2483(3)	43(1)
C_{2f}	4470(6)	5479(6)	2336(5)	76(2)
C_{3f}	3642(5)	6408(5)	2147(4)	62(2)
C_{4f}	2396(4)	5463(4)	1635(3)	40(1)
O_{1g}	-2551(3)	1543(3)	3659(2)	35(1)
C_{1g}	-3763(4)	1733(5)	3232(3)	44(1)
C_{2g}	-4097(5)	2625(6)	3907(4)	57(2)
C_{3g}	-3524(5)	2241(6)	4845(3)	57(2)
C_{4g}	-2319(5)	1977(6)	4633(3)	50(2)

a 괄호안의 수는 미자막 유의숫자로 어림된 표준편차이다.

b 원자는 제1도에 따라 라벨링된다.

c 직교된 B 텐서 트레이스의 1/3이다.

d 대칭-요구 값이어서 어림된 표준편차 없이 나열된다.

[표 2a]

결정질 $[Cr_3(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]^{a, b}$ 내 비수소 원자에 대한 이방성 열 매개변수

원자 형태 [c]	이방성 열 매개변수 ($Å^2 \times 10$)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr_1	20(1)	23(1)	32(1)	5(1)	5(1)	-4(1)
Cr_2	23(1)	22(1)	27(1)	7(1)	3(1)	-2(1)
Cr_3	27(1)	26(1)	34(1)	11(1)	8(1)	1(1)
N_{1a}	21(1)	27(1)	29(1)	8(1)	1(1)	-2(1)
C_{1a}	28(2)	31(2)	30(2)	4(1)	8(1)	-4(1)
C_{2a}	23(2)	49(2)	49(2)	8(2)	5(2)	-16(2)
C_{3a}	31(2)	51(2)	52(2)	22(2)	-7(2)	-11(2)
C_{4a}	36(2)	32(2)	34(2)	15(1)	-2(1)	-3(1)
N_{1b}	24(1)	25(1)	35(1)	3(1)	5(1)	-4(1)
C_{1b}	40(2)	31(2)	33(2)	2(1)	11(1)	-1(1)
C_{2b}	46(2)	42(2)	54(2)	-7(2)	24(2)	-5(2)
C_{3b}	25(2)	50(2)	71(3)	-3(2)	15(2)	-27(2)
C_{4b}	29(2)	38(2)	48(2)	10(1)	0(2)	-15(2)
N_{1c}	28(1)	25(1)	30(1)	11(1)	3(1)	-2(1)
C_{1c}	36(2)	35(2)	31(2)	10(1)	4(1)	-3(1)
C_{2c}	52(2)	34(2)	43(2)	13(2)	6(2)	-13(1)
C_{3c}	51(2)	31(2)	50(2)	22(2)	5(2)	-5(2)
C_{4c}	35(2)	34(2)	31(2)	16(1)	4(1)	1(1)
N_{1d}	32(1)	23(1)	31(1)	12(1)	6(1)	3(1)
C_{1d}	33(2)	32(2)	42(2)	9(1)	6(2)	-0(1)
C_{2d}	36(2)	50(2)	59(2)	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)

[표 2b]

원자 형태[c]	이방성 열 매개변수 ($Å^2 \times 10$)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C_{4e}	39(2)	38(2)	62(2)	9(2)	17(2)	4(2)
O_{1f}	29(1)	25(1)	40(1)	6(1)	-1(1)	-2(1)
C_{1f}	34(2)	44(2)	45(2)	9(2)	-8(2)	-6(2)
C_{2f}	45(3)	67(3)	95(4)	-3(2)	-15(3)	-6(3)
C_{3f}	59(3)	34(2)	78(3)	-2(2)	-6(3)	-9(2)
C_{4f}	45(2)	23(1)	48(2)	7(1)	6(2)	-1(1)
O_{1g}	34(1)	41(1)	37(1)	19(1)	7(1)	-1(1)
C_{1g}	31(2)	56(2)	50(2)	20(2)	4(2)	-5(2)
C_{2g}	47(3)	65(3)	72(3)	35(2)	2(2)	-12(2)
C_{3g}	60(3)	75(3)	50(2)	36(2)	16(2)	-8(2)
C_{4g}	45(2)	77(3)	35(2)	27(2)	8(2)	-5(2)

a 괄호안의 수는 마지막 유의숫자로 어림된 표준편차이다.

b 이방성 열 매개변수의 형태는 구조 보고 page 6참고 8에 제시된다.

c 원자는 제1도에 따라 라벨링된다.

[표 3a]

결정질 $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]^a$ 내 수소 원자에 대한 원자 좌표

원자 형태 b	부분 좌표		
	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}	1-53	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

[표 3b]

원자 형태[b]	부분 좌표		
	10^4x	10^4y	10^4z
H_{4fa}	2417	5653	964
H_{4fb}	1641	5625	1839
H_{1ga}	-3631	2231	2623
H_{1gb}	-4455	813	3162
H_{2ga}	-5037	2381	3901
H_{2gb}	-3704	3640	3750
H_{3ga}	-4129	1385	5124
H_{3gb}	-3307	3025	5266
H_{4ga}	-2173	1220	5050
H_{4gb}	-1565	2846	4703

a 이들 각각의 탄소원자상 이상화 원자(탄소원자의 sp- 또는 sp- 혼성 및 C-H 결합길이 0.96Å으로 가정함) 라이딩(riding)으로서 구조인자 계산에 수소원자를 포함시켰다. 각 수소원자의 등방성 열 매개 변수를 공유적으로 결합된 탄소원자의 동등한 등방성 열 매개변수 1.2배로 고정시켰다.

b 동일 탄소에 결합된 수소원자 사이에서 구별이 필요한 경우, 수소원자는 부가적인 밑에 쓴 문자(a 또는 b)를 가진 그들의 탄소 원자와 동일한 밑에 쓴 숫자 및 문자로 라벨링된다.

[표 4a]

결정질 $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a] 내 비수소 원자와 관련되는 결합 길

형태[b]	길이 Å	형태[b]	길이 Å
$Cr_1\cdots Cr_2$	3.066(1)	$O_{1f}-C_{1f}$	1.451(5)
$Cr_2\cdots Cr_3$	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)
Nr_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}	2.032(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)

[표 4b]

형태 b	길이 Å	형태 b	길이 Å
N_{1c}-C_{4c}	1.394(6)		
N_{1d}-C_{1d}	1.349(5)	C_{1f}-C_{2f}	1.460(5)
N_{1d}-C_{4d}	1.377(5)	C_{2f}-C_{3f}	1.474(9)
N_{1e}-C_{1e}	1.370(6)	C_{3f}-C_{4f}	1.496(6)
N_{1e}-C_{4e}	1.361(6)	C_{1g}-C_{2g}	1.496(8)
		C_{2g}-C_{3g}	1.485(7)
		C_{3g}-C_{4g}	1.476(9)

a 괄호안의 숫자는 마지막 유의숫자로 어림된 표준편차이다.

b 원자는 제1도에 따라 라벨링된다.

[표 5a]

결정질 $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a] 내 비수소원자와 관련되는 결합 각

형태 [b]	각도, °	형태 [b]	각도, °
$N_{1a}Cr_1N_{1b}$	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)	$Cr_2N_{1a}C_{1a}$	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)	$Cr_3N_{1c}C_{1c}$	100.8(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)
$N_{1e}Cr_3O_{1g}$	89.1(1)	$C_{1c}N_{1c}C_{4c}$	104.2(3)
		$Cr_3N_{1d}C_{1d}$	121.3(3)
$N_{1a}C_{1a}C_{2a}$	110.6(3)	$Cr_3N_{1d}C_{4d}$	127.8(3)
$C_{1a}C_{2a}C_{3a}$	107.5(4)	$C_{1d}N_{1d}C_{4d}$	106.4(4)
$C_{2a}C_{3a}C_{4a}$	106.9(4)	$Cr_3N_{1e}C_{1e}$	126.3(3)
$C_{3a}C_{4a}N_{1a}$	111.5(3)	$Cr_3N_{1e}C_{4e}$	128.3(3)
$N_{1b}C_{1b}C_{2b}$	111.2(4)	$C_{1e}N_{1e}C_{4e}$	105.3(3)

[표 5b]

형태[b]	각도, °	형태[b]	각도, °
$C_{1b}C_{2b}C_{3b}$	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)	$O_{1f}C_{1f}C_{2f}$	105.0(4)
$C_{2d}C_{3d}C_{4d}$	106.6(5)	$C_{1f}C_{2f}C_{3f}$	104.9(4)
$C_{3d}C_{4d}N_{1d}$	109.9(3)	$C_{2f}C_{3f}C_{4f}$	104.4(4)
$N_{1e}C_{1e}C_{2e}$	110.0(4)	$C_{3f}C_{4f}O_{1f}$	105.4(4)
$C_{1e}C_{2e}C_{3e}$	107.2(4)	$O_{1g}C_{1g}C_{2g}$	104.8(4)
$C_{2e}C_{3e}C_{4e}$	106.7(4)	$C_{1g}C_{2g}C_{3g}$	104.2(5)
$C_{3e}C_{4e}N_{1e}$	110.8(5)	$C_{2g}C_{3g}C_{4g}$	104.2(4)
		$C_{3g}C_{4g}O_{1g}$	106.1(4)

a 괄호안의 수는 마지막 유의숫자로 어림된 표준편차이다.

b 원자는 제1도에 따라 라벨링된다.

c 프라임( )으로 라벨링된 원자는 부분 좌표(x,y,z)가 표 1에 주어진 경우 대칭 연산 -x, -y, -z에 의해 비프라임 원자와 관련된다.

d 대칭-요구 값이어서, 어림된 표준편차없이 나열된다.

[실시예 5]

Cr(NCH) 일반식 3의 부분에 대한 단일 결정 X-선 구조를 얻었고, 이는 제3도에 도시되었다. [Na][Cr(NCH)·2(OCH), 생성물 III에 대한 단일 결정 X-선 구조를 얻었고, 이는 제4도에 도시하였다. 데이타 수집에 사용된 마운팅 및 단일 결정 샘플의 설명은 하기와 같다:

색:붉은 오렌지색

모양:직방체

치수:0.50×0.55×0.65mm

결정 마운트:결정은 얇은 벽 유리 모세관 내부에 부착되고, N 하에 밀봉되었다.

결정 배향:결정을 회절계의 phi 축에 거의 평행한 그의 가장 긴 모서리로 배향시켰다.

W 주사로부터 반-높이에서의 폭:0.86°

스페이스 그룹 및 셀 데이타는 하기와 같다:

결정 시스템:단사정

스페이스 그룹 및 수:C-C(No. 15)

셀 치수의 리스트-스퀘어 개선에 사용된 컴퓨터-중심 반사수:

치수:15 2025° ℃=20+1°

esd's로의 격자 상수:

a=9.522(2)Å α=90.00° V=2697(1)Å

b=15.118(2)Å β=98.99(1)° z=4

c=18.976(3)Å γ=90.00° γ=0.71073Å

분자량:506.52amu

계산된 밀도:1.248g/cm

선 흡수 계수:0.47mm

표 6-10는 제3도 및 제4도에 보여진 분자 구조를 생성시키는데 사용된 결과 매개변수를 나열한다.

[표 6]

결정질 $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}\cdot 2OC_4H_8$[a] 내 비수소원자에 대한 원자 좌표

원자 형태	부분 좌표 10^4x	10^4y	10^4z	등등한 등방성 열매개변수, B, Å $x10^2$
		음이온		
Cr	8[c]	2982(1)	2588[d]	58(1)
N_1	1981(4)	2924(2)	3183(2)	56(1)
N_2	8[d]	4343(3)	2588[d]	52(1)
N_3	8[d]	1612(3)	3888[d]	78(2)
C_{11}	3241(5)	2958(3)	3888(3)	65(2)
C_{12}	4224(6)	2768(3)	3587(3)	72(2)
C_{13}	3513(7)	2638(4)	4146(3)	82(2)
C_{14}	2894(7)	2734(4)	3884(3)	76(2)
C_{21}	987(5)	4884(3)	2926(3)	68(1)
C_{22}	582(4)	5753(3)	2766(3)	69(2)
C_{31}	398(5)	1881(3)	1996(4)	94(2)
C_{32}	236(7)	213(3)	2189(5)	133(6)
		양이온		
Na	2381(2)	6879(1)	1783(1)	69(1)
		결정화 용매		
O_1	2863(4)	5188(2)	838(2)	83(1)
C_{41}	2759(11)	5174(5)	239(4)	143(4)
C_{42}	2884(11)	4319(5)	-79(4)	148(4)
C_{43}	1893(18)	3786(5)	264(5)	142(4)
C_{44}	1699(9)	4231(4)	982(4)	128(3)

a 괄호안의 수는 마지막 유의숫자로 어림된 표준편차이다.

b 원자는 제1도 및 제2도에 따라 라벨링된다.

c 직교된 B 텐서 트레이스의 1/3이다.

d 대칭-요구값이어서 어림된 표준편차없이 나열된다.

[표 7]

$\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}\text{-}2OC_4H_8$[a,b] 내 비수소 원자에 대한 이방성 열 매개변수

원자 형태[c]	이방성 열 매개변수 ($Å^2 \times 10$)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
			음이온			
Cr	64(1)	34(1)	55(1)	8[d]	15(1)	8[d]
N_1	69(2)	44(2)	56(2)	6(1)	12(1)	6(1)
N_2	64(3)	39(2)	56(3)	8[d]	16(2)	8[d]
N_3	65(3)	38(2)	187(4)	8[d]	14(3)	8[d]
C_{11}	79(3)	58(2)	78(3)	-6(2)	18(2)	2(2)
C_{12}	78(3)	62(3)	84(3)	4(2)	7(2)	-8(2)
C_{13}	183(4)	79(3)	58(3)	22(3)	-8(3)	8(2)
C_{14}	86(3)	86(3)	58(3)	16(3)	16(2)	5(2)
C_{21}	66(2)	45(2)	78(3)	-2(2)	15(2)	-6(2)
C_{22}	68(3)	38(2)	185(4)	-7(2)	27(2)	-9(2)
C_{31}	65(3)	61(3)	152(5)	6(2)	9(3)	-36(3)
C_{32}	71(5)	46(2)	266(15)	6(3)	-28(6)	-44(4)
			양이온			
Na	78(1)	57(1)	81(1)	-2(1)	15(1)	-15(1)
			결정화 용매			
O_1	188(2)	63(2)	82(2)	-18(2)	38(2)	-16(2)
C_{41}	222(8)	112(5)	116(5)	-46(5)	92(6)	-22(4)
C_{42}	192(8)	168(8)	187(5)	12(6)	78(5)	-32(5)
C_{43}	147(6)	189(6)	177(8)	-27(5)	48(6)	-69(6)
C_{44}	177(6)	77(4)	124(5)	-21(4)	76(5)	-14(3)

a 괄호안의 수는 마지막 유의숫자로 어림된 표준편차이다.

b 이방성 열 매개변수의 형태는 구조 보고의 page 6 참고 8에 제시된다.

c 원자는 제1도 및 제2도에 따라 라벨링된다.

d 대칭-요구값이어서 어림된 표준편차없이 나열된다.

[표 8]

결정질 $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}\text{-}2OC_4H_8$[a] 내 수소원자에 대한 원자 좌표

원자 형태[b]	부분 좌표		
	10^4x	10^4y	10^4z
		음이온	
H_{11}	3456	3881	2541
H_{12}	5235	2748	3688
H_{13}	3922	2488	4628
H_{14}	1341	2679	4164
H_{21}	1665	4687	3285
H_{22}	1871	6262	2985
H_{31}	786	1274	1565
H_{32}	493	-381	1937
		결정화 용매	
H_{41a}	2258	5576	-188
H_{41b}	3718	5388	385
H_{42a}	3756	4891	-1
H_{42b}	2464	4348	-583
H_{43a}	995	3787	-39
H_{43b}	2326	3228	377
H_{44a}	2295	3973	1384
H_{44b}	723	4191	969

a 이들 각각의 탄소원자상 이상화원자(탄소 원자의 sp- 또는 sp- 혼성 및 C-H 결합길이 0.96Å으로 가정함) 라이딩으로서 구조인자 계산에 수소 원자를 포함시켰다. 각 수소원자의 등방성 열 매개변수를 공유적으로 결합된 탄소원자의 동등한 등방성 열 매개변수 1.2배로 고정시켰다.

b 동일탄소 결합된 수소원자 사이에서 구별이 필요한 경우, 수소원자는 부가적인 밑에 쓴 문자(a 또는 b)를 가진 공유적으로 결합된 탄소원자와 동일한 밑에 쓴 문자로 라벨링된다.

[표 9]

결정질 $\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}\cdot 2OC_4H_8$[a] 내 비수소 원자와 관련되는 음이온 결합길이 및 결합각

형태[b]	길이 Å	형태[b]	길이 Å
Cr-N_1	2.057(3)	C_{11}-C_{12}	1.355(7)
Cr-N_2	2.056(4)	C_{12}-C_{13}	1.361(9)
Cr-N_3	2.072(5)	C_{13}-C_{14}	1.374(9)
		C_{21}-C_{22}	1.372(6)
N_1-C_{11}	1.369(7)	C_{22}-$C_{22'}$[c]	1.379(9)
N_1-C_{14}	1.344(6)	C_{31}-C_{32}	1.376(7)
N_2-C_{21}	1.360(5)	C_{32}-$C_{32'}$[c]	1.327(18)
N_3-C_{31}	1.344(7)		
형태[b]	**각도, °**	**형태[b]**	**각도, °**
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)		

a 괄호안의 숫자는 마지막 유의숫자로 어림된 표준편차이다.

b 원자는 제1도에 따라 라벨링된다.

c 프라임(')으로 라벨링된 원자는 대칭 연산-x, y, 1/2-z에 의해 비프라임 원자와 관련된다.

[표 10]

$\{Na\}_2\{Cr(NC_4H_4)_4\}\cdot 2OC_4H_8$[a] 내 결정화 용매 및 양이온의 비수소원자와 관련되는 결합 길이 및 각도.

형태[b]	길이, Å	형태[b]	길이, Å
Na-O_1	2.313(4)	O_1-C_{41}	1.390(10)
		O_1-C_{44}	1.382(7)
Na···N_1-[c]	2.888(4)		
Na···N_3-[c]	2.830(4)	C_{41}-C_{42}	1.43(1)
		C_{42}-C_{43}	1.42(1)
		C_{43}-C_{44}	1.42(1)
형태[b]	**각도, °**	**형태[b]**	**각도, °**
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)

a 괄호안의 숫자는 마지막 유의숫자로 어림된 표준편차이다.

b 원자는 제2도에 따라 라벨링된다.

c 이중 프라임()으로 라벨링된 원자는 대칭 연산 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z에 의해 비프라임 원자와 관련된다.

[실시예 6]

제5도에 보여진 [Cr(NCH)(OCH)], 제6도에 보여진 [Cr(NCH)(OCH)][Na]-4(OCH) 생성물 IV에 대한 단일 결정 X-선 구조를 얻었다. 데이타 수집을 위해 사용된 마운팅 및 단일-결정 샘플의 설명은 하기와 같다.

색:보라색

모양:직방체

치수:0.50×0.55×0.63mm

결정 마운트:결정은 얇은 벽 유리 모세관 내부에 부착되고, N 하에 밀봉되었다.

결정 배향:결정을 회절계의 phi 축에 거의 평행한 그의 가장 긴 모서리로 배향시켰다.

W 주사로부터 반-높이에서의 폭:0.42°

스페이스 그룹 및 셀 데이타는 하기와 같다:

결정 시스템:단사정

스페이스 그룹 및 수:P2C(No. 4)

셀 치수의 리스트-스퀘어 개선에 사용된 컴퓨터-중심 반사수:

15 2020° ℃=20±1°

esd's로의 격자 상수:

a=10.042(2)Å α=90.00° V=2162(1)Å

b=17.242(4)Å β=106.54(2)° Z=2

c=13.025(3)Å γ=90.00° γ=0.71073Å

분자량:788.93amu

계산된 밀도:1.212g/cm

선 흡수 계수:0.32mm

표 11-15는 제5도 및 제6도에 보여진 분자 구조를 생성시키는데 사용된 결과 매개변수를 나열한다.

[표 11a]

결정질 $\{Cr(NC_4H_4)_5(OC_4N_8)\{Na\}_2\text{-}4OC_4H_8$[a] 내 비수소원자에 대한 원자 좌표

원자 형태[b]	부분 좌표 10^4x	10^4y	10^4x	등등한 등방성 열 매개변수 B, $Å^2\times10^c$
			옥이온	
Cr	198(1)	1477	2531(1)	32(1)
N_{1a}	1694(5)	2026(3)	2028(4)	40(2)
C_{1a}	1749(7)	2782(4)	1742(6)	48(2)
C_{2a}	2929(8)	2926(5)	1420(7)	66(3)
C_{3a}	3661(7)	2236(5)	1554(6)	62(3)
C_{4a}	2899(6)	1695(5)	1913(5)	52(2)
N_{1b}	1651(5)	1087(3)	3885(4)	40(2)
C_{1b}	1463(8)	560(4)	4575(5)	48(2)
C_{2b}	2572(9)	518(6)	5423(8)	82(4)
C_{3b}	3554(8)	1064(6)	5275(6)	70(3)
C_{4b}	2952(6)	1382(5)	4340(5)	48(2)
N_{1c}	-1326(5)	1888(3)	1250(4)	38(2)
C_{1c}	-1200(8)	2172(4)	266(6)	51(2)
C_{2c}	-2458(8)	2270(5)	-476(6)	58(3)
C_{3c}	-3435(8)	2038(6)	56(7)	75(3)
C_{4c}	-2710(7)	1826(5)	1091(6)	56(3)
N_{1d}	-32(5)	2455(4)	3445(5)	43(2)
C_{1d}	504(7)	2562(5)	4505(6)	49(2)
C_{2d}	107(9)	3278(5)	4774(8)	72(3)
C_{3d}	-698(8)	3629(5)	3832(6)	59(3)
C_{4d}	769(7)	3108(4)	3055(6)	52(2)
N_{1e}	315(5)	505(4)	1690(4)	40(2)
C_{1e}	574(8)	277(5)	704(6)	55(3)
C_{2e}	-197(10)	-432(5)	403(7)	67(3)
C_{3e}	990(10)	-662(6)	1256(8)	79(4)
C_{4e}	1265(8)	-92(4)	2016(7)	51(3)

[표 11b]

원자 형태[b]	부분 좌표 10^4x	10^4y	10^4x	동등한 등방성 열 매개변수 B, $Å^2 \times 10^c$
O_{1f}	-1356(4)	926(3)	3083(4)	43(1)
C_{1f}	-2047(7)	1244(5)	3800(6)	57(3)
C_{2f}	-3263(10)	713(6)	3706(9)	98(5)
C_{3f}	-2833(11)	-21(6)	3402(8)	93(4)
C_{4f}	-1903(8)	171(5)	2724(7)	64(3)
		양이온 1		
Na_1	2254(3)	3336(2)	3737(3)	75(1)
		양이온 2		
Na_1	1430(3)	974(2)	126(2)	62(1)
		결정화 용매 분자		
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(10)	5281(9)	145(7)
C_{3g}	6503(15)	3272(11)	6146(11)	204(8)
C_{4g}	5037(14)	3498(11)	5737(10)	170(8)
O_{1h}	2342(7)	4602(4)	3279(6)	97(3)
C_{1h}	1316(11)	5151(7)	2894(10)	112(5)
C_{2h}	2017(16)	5830(9)	2541(11)	153(7)
C_{3h}	3180(12)	5561(10)	2425(10)	131(6)
C_{4h}	3551(13)	4848(7)	3070(11)	115(6)
O_{1i}	1391(7)	1752(4)	-1377(4)	80(2)
C_{1i}	2235(19)	1594(11)	-1998(13)	160(8)
C_{2i}	2716(17)	2287(14)	-2337(15)	165(10)
C_{3i}	1991(28)	2906(11)	-1934(14)	204(12)
C_{4i}	1010(16)	2533(7)	-1523(9)	128(6)

[표 11c]

원자 형태[b]	부분 좌표 10^4x	10^4y	10^4z	동등한 등방성 열 매개변수, B, $Å^2 \times 10^c$
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 괄호안의 수는 마지막 유의숫자로 어림된 표준편차이다.

b 원자는 제1도 및 제2도에 따라 라벨링된다.

c 직교된 B 텐서 트레이스의 1/3이다.