

Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene 구조에 관한 연구

박영자

숙명여자대학교 이과대학 화학과

The Structure of Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene

Young Ja Park

Department of Chemistry, Sook Myung Women's University, Seoul, Korea 140-742

초 록

Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene (C₅₀H₆₄O₆)의 구조를 X-선 회절법으로 연구하였다. 결정의 공간군은 C2/c이다. 단위세포 상수는 $a=16.067(2)$, $b=26.391(17)$, $c=10.335(1)$ Å, $\beta=94.26(1)^\circ$, $Z=4$, $V=4370.2(29)$ Å³, $D_c=1.16$, $D_m=1.2$ gcm⁻³이다. 회절반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer로 얻었으며, Cu-K α radiation ($\lambda=1.5418$ Å)을 사용하였다. 분자구조는 직접법으로 풀었으며 최소 자승법으로 정밀화하였다. 최종 신뢰도 R값은 2354개의 회절반점에 대하여 0.07이었다.

이 calix[4]arene은 1, 3-alternate conformation을 가진 분자로 2개의 propionyloxy groups이 위쪽에 있고, 마주보는 두개의 hydroxy groups이 아래로 향해 있으며, 분자 한 가운데에 결정학적 symmetry axis와 일치하는 2-fold symmetry axis가 있는 분자이다.

Abstract

The structure of the tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxy calix[4]arene (C₅₀H₆₄O₆) has been determined by X-ray diffraction methods. The crystal is monoclinic, space group C2/c, unit cell constant $a=16.067(2)$, $b=26.391(17)$, $c=10.335(1)$ Å, $\beta=94.26(1)^\circ$, $Z=4$, $V=4370.2(29)$ Å³, $D_c=1.16$, $D_m=1.2$ gcm⁻³. The intensity data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer with a graphite monochromated Cu-K α radiation ($\lambda=1.5418$ Å).

The structure was solved by direct methods and refined by least-squares methods. The final R value was 0.07 for 2354 observed reflections. The molecule has the 1, 3-alternate conformation with own two-fold symmetry axis. : two propionyloxy phenyl groups are up and the other two hydroxy phenyl groups are down.

I. 서 론

Calixarene^{1, 2}은 benzene고리로 구성된 고리 화합물로서 동공을 지니고 있어 host-guest³⁻⁵에 의한 선택적 착물형성이 가능할 뿐만 아니라, 분자구조의 특정 위치에 촉매로 작용할 수 있는 기능기를 도입할 수 있기 때문에 이를 이용한 효소 모형화에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있는 분자이다. 그 화합물의 모양이 'calixcrater' 라 부르는 그리스 꽃병과 비슷하다고 해서 'calixarene' 이라 불렀고 benzene핵의 수를 calix 와 arene 사이에 [n]으로 표시한다.

Calix[4]arene 은 phenol OH쪽(lower rim)과 benzene고리의 파라위치(upper rim)에 기능기를 도입할 수 있는데, lower rim은 양이온 결합과 전달에 유용하며 upper rim은 소수성 공동을 가지므로 중성 치환체와 복합체를 이룰 수 있다.

효소 모형 연구에 이용되기 위해서는 착물을 형성하는 능력이 있어야 할 뿐만 아니라, 촉매로 작용할 수 있는 기능기들이 적절한 위치에 존재하여야 하기 때문에 calixarene의 특정 위치에 기능기를 도입하는 방법에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다.

Calixarene은 benzene단위의 구조적 배열에 따라 cone, partial cone, 1, 2-alternate, 1, 3-alternate의 4가지 conformer로 존재한다. calix[4]arene의 4가지 isomer 중 cone, partial cone conformation 을 갖는 화합물에 대해서는 X-선 결정학으로 많은 연구가 이루어졌지만, 1, 2-alternate나 1, 3-alternate conformation을 갖는 화합물에 대해서는 연구 결과가 많지 않다. 1,3-alternate conformation을 갖는 구조 연구는 bis(ethoxycarbonylmethoxy)-bis(2-pyridylmethoxy)-tetra-tert-butylcalix[4]arene¹², tetrakis(ethoxyethoxy)calix[4]arene¹³ 등이 발표되었다.

이 논문에서는 tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene의 분자구조에 관한

연구하고자 한다.

II. 실험

Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene은 숙명여대 노광현교수 연구실에서 합성하였으며, 결정은 실온에서 dichloromethane과 acetone의 혼합 용액에서 천천히 증발시켜 단결정으로 성장시켰다. 결정의 밀도는 carbon tetrachloride와 methanol혼합물에서 부유법으로 측정하였다. 이 결정은 단사정계이고, 공간군은 C2/c이다.

회절반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer로 얻었으며 Cu-K α radiation($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)을 사용하였다. θ 가 $12^\circ - 18^\circ$ 에 있는 25개의 회절반점을 정확한 단위 세포 상수를 구하기 위해서 측정하였다. 회절반점의 세기는 $\omega/2\theta$ scan 방법을 이용하였고, ω -scan의 범위는 $(0.8 + 0.14 \tan\theta)$ 이었다. 이때 $2\theta \leq 130^\circ$ 까지 측정하였다. 구조의 결정과 정밀화 작업에는 $|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$ 범위에서의 2354 reflection이 사용되었다. Intensity의 Lorentz-polarization인자는 보정했으며, absorption인자는 고려하지 않았다.

이 결정에 대한 crystal data는 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Summary of Crystal Data, Intensity Collection and Least-Squares Refinement Statistics.

formula	C ₅₀ H ₆₆ O ₆
Mw	761.0
space group	C2/c
a, Å	16.067(2)
b, Å	26.391(17)
c, Å	10.335(1)
Z	4
V, Å ³	4370.2(29)
μ , mm ⁻¹	0.59
density, g/cm ³	1.16(calc.) 1.20(meas.)

radiation	Cu-K α (graphite monochromator, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$)
crystal size, mm	$0.3 \times 0.3 \times 0.05$
cell constant determination	25 reflections
2θ range, deg.	$2^\circ < 2\theta < 130^\circ$
scan type	$\omega/2\theta$ scan
scan width, deg	$0.8 + 0.14 \tan\theta$
No. of observed reflection	2354 $ F_o > 4\sigma(F_o)$
R, Rw	0.07, 0.19

III. 구조의 해석과 정밀화

이 화합물의 구조는 모든 reflections의 구조인자(F_o)를 규격화된 구조인자로 바꾸어 $|E| \geq 1.3$ 인 655개 reflection을 SHELXS-86¹⁴ program을 사용하여 direct method을 적용하여 해석을 하였다. E-map에서 가장 높은 28개의 peaks로 이 화합물의 분자 반쪽의 탄소와 산소들의 위치를 결정하였다.

구조의 정밀화는 SHELXL-93¹⁵ program을 사용하여 least-square method로 하였다. Isotropic thermal parameters을 모든 탄소와 산소에 적용하여 6회 정밀화를 수행하였는데, 이때의 R값은 0.14였고, anisotropic thermal parameters을 모든 탄소와 산소에 적용하여 6회 정밀화를 수행하였을 때, R값은 0.10이었다. 이 단계에서 methyl기에 붙은 수소를 제외한 나머지 수소 원자를 difference Fourier map에서 찾았으며 methyl기에 붙은 수소 원자의 위치는 계산하여 정하였다. 최종 정밀화 과정에서 탄소와 산소에는 anisotropic thermal parameter을 적용하고, 수소에는 isotropic thermal parameter을 사용하여 정밀화 하였다. 최종 R값은 0.07이었고 Rw값은 0.19이었다. 최종 difference Fourier map에서 최대, 최소 peaks은 각각 $0.51 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $-0.33 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 을 나타내었다. 모든 원자산란인자는 International Tables for X-ray Crystallography¹⁶ 값을 적용하였다.

원자들의 좌표들은 Table 2에 수록하였다.

Table 2. Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Thermal Parameters for Nonhydrogen Atoms of Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene.

The e.s.d.'s are in parentheses.

$$U_{eq.} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \text{ (\AA}^2\text{)}$$

atom	x	y	z	Ueq.
C(1A)	771 (2)	2508 (2)	403 (3)	.0461 (9)
C(2A)	1501 (2)	2727 (2)	967 (4)	.0449 (8)
C(3A)	1604 (2)	3240 (2)	774 (4)	.0470 (9)
C(4A)	1023 (2)	3539 (2)	79 (4)	.0455 (8)
C(5A)	318 (2)	3295 (2)	-478 (4)	.0483 (9)
C(6A)	172 (2)	2783 (2)	-327 (3)	.0455 (9)
C(7A)	-630 (3)	2548 (2)	-934 (4)	.0543 (10)
C(8A)	1144 (2)	4110 (2)	2 (4)	.0516 (9)
C(9A)	2056 (5)	4229 (3)	-223 (11)	.127 (3)
C(10A)	949 (8)	4335 (3)	1274 (7)	.152 (4)
C(11A)	615 (7)	4343 (3)	-1095 (11)	.157 (4)
C(12A)	792 (3)	1632 (2)	-146 (5)	.0578 (10)
C(13A)	580 (4)	1132 (2)	391 (7)	.0775 (14)
C(14A)	634 (5)	703 (3)	-532 (11)	.130 (3)
O(1A)	620 (2)	2002 (1)	700 (3)	.0560 (7)
O(2A)	1090 (3)	1717 (1)	-1156 (4)	.0933 (11)
C(1B)	1388 (2)	2471 (2)	3880 (4)	.0452 (8)
C(2B)	1147 (2)	2250 (2)	5022 (4)	.0460 (9)
C(3B)	1402 (2)	1764 (2)	5327 (4)	.0485 (9)
C(4B)	1872 (2)	1475 (2)	4516 (4)	.0477 (9)
C(5B)	2075 (2)	1709 (2)	3368 (4)	.0465 (9)
C(6B)	1850 (2)	2195 (2)	3034 (4)	.0439 (8)
C(7B)	2136 (2)	2426 (2)	1800 (4)	.0510 (9)
C(8B)	2160 (3)	938 (2)	4830 (4)	.0537 (10)
C(9B)	1897 (4)	757 (2)	6144 (6)	.087 (2)
C(10B)	3117 (3)	910 (2)	4856 (6)	.0734 (13)
C(11B)	1795 (4)	573 (2)	3791 (6)	.0753 (13)
O(1B)	1168 (2)	2965 (1)	3652 (3)	.0612 (8)

IV. 결과 및 고찰

Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene의 conformation은 ORTEP program¹⁷을 이용하여 그려 Figure 1에 표시하였다. 이 분자는 $x=0, z=0.25$ 위치에, y 축에 평행한 2-fold axis을 갖고 있다. 대칭조작 ($-x, y, -z+0.5$)을 하여 분자의 나머지 반이 얻

어져서, 한 분자를 만들었다. Propionyloxy기가 붙은 phenol unit를 A, hydroxy기가 붙은 phenol unit를 B라 하고 이것을 다시 대칭조작하여 얻은 phenol unit를 순서대로 A', B'이라 명명하였다.

결합길리와 결합각도는 Table 3에 나타내었다. Phenol unit에서 Csp^2-Csp^2 간 거리는 1.375\AA 에서 1.398\AA 의 범위값을 가지며 평균값은 1.387\AA 이다. Csp^2-Csp^3 간 거리는 1.511\AA 에서 1.522\AA

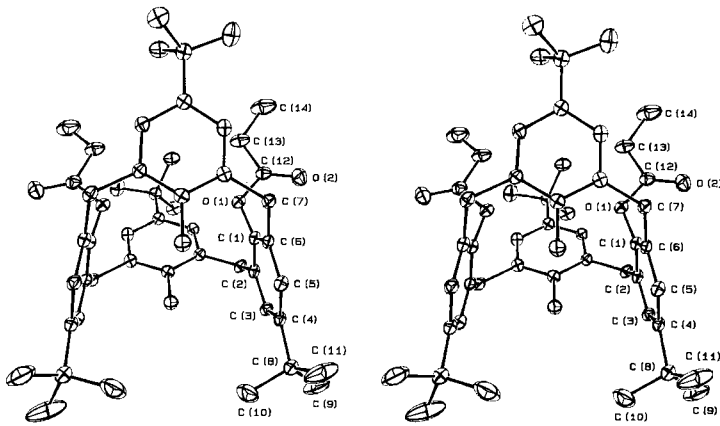


Fig. 1 a. Molecular Conformation with Atomic Numbering in Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene

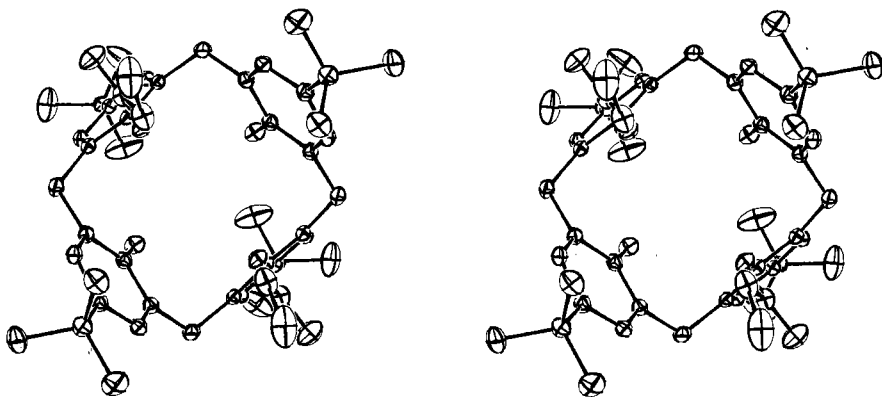


Fig. 1. b Molecular Conformation of Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene seen from different direction

의 범위값을 가지며 평균값은 1.518 Å이다. Csp²-O간의 거리는 1.395 Å (A ring), 1.367 Å (B ring)이고 C=O간의 거리는 1.201 Å (A ring) 이다. Methylene의 탄소 C(7)과 양 옆에 있는 phenyl기의 탄소 C(6)과 C(2)와의 결합각도, C(6)-C(7)-C(2)은 각기 2개의 고리에서 117.1, 116.1°이다.

Table 3. Bond distance (Å) and bond angles(°) for Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxy-calix[4]arene. The e.s.d.'s are in parentheses.

	A	B
C(1)-C(2)	1.395 (5)	1.397 (6)
C(2)-C(3)	1.381 (7)	1.375 (7)
C(3)-C(4)	1.383 (6)	1.396 (6)
C(4)-C(5)	1.390 (5)	1.398 (6)
C(5)-C(6)	1.384 (7)	1.370 (7)
C(6)-C(1)	1.384 (5)	1.395 (6)
C(6)-C(7)	1.522 (6)	1.515 (6)
C(4)-C(8)	1.520 (7)	1.518 (7)
C(8)-C(9)	1.532 (9)	1.529 (7)
C(8)-C(10)	1.497 (9)	1.537 (7)
C(8)-C(11)	1.498 (12)	1.528 (8)
O(1)-C(1)	1.394 (6)	1.367 (6)
O(1)-C(12)	1.353 (6)	
O(2)-C(12)	1.201 (7)	
C(12)-C(13)	1.482 (8)	
C(13)-C(14)	1.488 (11)	
C(2A)-C(7B)		1.511 (6)
C(2B)-C(7A')		1.522 (6)
C(6)-C(1)-C(2)	122.6 (5)	120.4 (5)
C(3)-C(2)-C(1)	116.9 (4)	119.1 (4)
C(4)-C(3)-C(2)	123.5 (4)	122.5 (4)
C(5)-C(4)-C(3)	116.6 (5)	116.0 (5)
C(5)-C(6)-C(1)	117.2 (4)	118.2 (4)
C(6)-C(5)-C(4)	123.1 (4)	123.7 (4)
C(7)-C(6)-C(1)	123.0 (5)	121.8 (4)

C(7)-C(6)-C(5)	119.7 (4)	119.9 (4)
C(8)-C(4)-C(3)	120.6 (4)	123.5 (4)
C(8)-C(4)-C(5)	122.7 (4)	120.5 (4)
C(9)-C(8)-C(4)	109.8 (4)	112.4 (4)
C(10)-C(8)-C(4)	108.2 (4)	109.7 (4)
C(10)-C(8)-C(9)	108.5 (7)	108.2 (4)
C(11)-C(8)-C(4)	112.2 (4)	110.1 (4)
C(11)-C(8)-C(9)	107.2 (6)	108.0 (4)
C(11)-C(8)-C(10)	110.9 (6)	108.3 (4)
O(1)-C(1)-C(2)	117.3 (4)	117.4 (4)
O(1)-C(1)-C(6)	119.8 (4)	122.2 (4)
C(12)-O(1)-C(1)	120.1 (3)	
C(14)-C(13)-C(12)	114.3 (6)	
O(1)-C(12)-C(13)	109.7 (4)	
O(2)-C(12)-C(13)	127.5 (5)	
O(2)-C(12)-O(1)	122.8 (5)	
C(2A)-C(7B)-C(6B)		117.1 (3)
C(1A)-C(2A)-C(7B)		122.1 (4)
C(3A)-C(2A)-C(7B)		120.9 (4)
C(2B')-C(7A)-C(6A)		116.1 (3)
C(1B')-C(2B')-C(7A)		120.3 (4)
C(3B')-C(2B')-C(7A)		120.6 (4)

이 화합물의 분자구조는 Figure 1과 같이 1,3-alternate conformation을 갖으며, 4개의 tert-butyl phenyl기가 교대로 위, 아래에 놓여 있다. 즉 이웃한 phenyl기 (A와 B)가 anti-orientation을 갖는다.

Selected torsion angle 을 Table 4에 정리하였다. Propionyloxy기 주위의 각도는 C(13)-C(12)-O(1)-C(1)=179.9°로 180°에 가깝고 O(2)-C(12)-C(13)-C(14)=-9.6°로 propionyloxy기는 거의 평면 구조를 가지고 있다. Propionyloxy기와 benzene 고리와 이루는 각도는 82.3°로 서로 수직을 이루고 있다. 분자내 2-fold axis로 관계되어 있는 서로 마주보고 있는 두개의 propionyloxy기가 cavity에서 어떻게 배열되어 있는가를 알아 보기 위해서 phenol unit A와 A'

사이의 거리와 C(4)⋯C(1)-O(1)-C(12)의 torsion angle을 살펴보았다. C(1A)와 C(1A')간의 거리 5.150 Å으로 기준값으로 정했을 때, O(1A)와 O(1A')간의 거리는 4.350 Å으로 기준값보다 짧으나 C(12A)와 C(12A')간의 거리는 6.202 Å으로 기준값보다 훨씬 길고 C(4)⋯C(1)-O(1)-C(12) = -174.8°로 propionyloxy기는 cavity 바깥쪽을 향해 배열되어 있다. 같은 방법으로 두개의 hydroxy기에 대하여는 C(1B)와 C(1B')의 거리 5.112 Å를 기준값으로 정했을 때, O(1B)와 O(1B')의 거리 4.294 Å와 H(O1B)와 H(O1B')간의 거리 3.853 Å은 기준값에 비해 짧고 torsion angle C(4)⋯C(1)-O(1)-H(O1) = 150.5°로 cavity 안쪽을 향해 배열되어 있다. 따라서 이 분자는 좁은 calix[4]arene ring에서 안정하기 위해 steric crowding을 줄이는 방향으로 배열되어야 함을 알 수 있었다.^{18,19}

Table 4. Selected torsion angles (°) for Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene.

The e.s.d.'s are in parentheses.

C(6A)-C(1A)-C(2A)-C(7B)	177.9(6)
C(1A)-C(2A)-C(7B)-C(6B)	-61.9(9)
C(2A)-C(7B)-C(6B)-C(1B)	-45.9(4)
C(7B)-C(6B)-C(1B)-C(2B)	-178.8(6)
C(6B)-C(1B)-C(2B)-C(7A')	-179.0(6)
C(1B)-C(2B)-C(7A')-C(6A')	53.6(4)
C(2B)-C(7A)-C(6A')-C(1A')	52.4(4)
C(7A')-C(6A')-C(1A')-C(2A')	-179.3(6)
O(1A)-C(12A)-C(13A)-C(14A)	172.1(7)
O(2A)-C(12A)-C(13A)-C(14A)	-9.6(6)
C(13A)-C(12A)-O(1A)-C(1A)	179.9(6)
C(2A)-C(1A)-O(1A)-C(12A)	-100.0(5)

Benzene 고리들간의 상대적인 배향을 살펴보면, 두개의 이웃한 benzene 고리사이의 각은 A-B=91.8°, B-A'=84.3°이고, 마주보는 고리사이의 각도는 A-A'=21.6°, B-B'=40.4°이다. 4개의 methylene기가 만드는 mean plane과 4개의 phenyl기간의 dihedral angle은 각각 A, B, A', B'에 대해서 100.8°, 69.8°, 79.2°, 110.2°이다. 이미 발표된 논문 중에서 1,3-alternate conformation을 갖는 화합물인 bis(ethoxycarbonylmethoxy)-bis(2-pyridylmethoxy)-tetra-tert-butylcalix[4]arene¹²과 tetrakis(ethoxyethoxy)calix[4]arene¹³에서의 이 값들과 비교하여 Table 5에 나타내었다. 이번 연구한 화합물은 4개의 phenyl ring중 2개만 propionyloxy기로 치환되어 있어서, bis(ethoxycarbonylmethoxy)-bis(2-pyridylmethoxy)-tetra-tert-butylcalix[4]arene 보다는 반발력이 적음을 알 수 있고, tetrakis(ethoxyethoxy)calix[4]arene과 비교해 볼때, tert-butyl기가 있어 반발력이 더 강할 것 같으나, tetrakis(ethoxyethoxy)calix[4]arene은 4개의 phenyl기에 propionyloxy기와 hydroxy기 보다 더 bulky한 ethoxyethoxy기를 갖고 있어서 이 값이 비슷하다.

Table 5. The Angles(°) which the Phenolic Units(A-D) make with the Macrocylic Ring CH₂ Group in Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]-arene(I), Bis(ethoxycarbonylmethoxy)-bis(2-pyridylmethoxy)-tetra-tert-butylcalix[4]arene(II) and Tetrakis(ethoxyethoxy)calix[4]arene(III)

	I	II	III
Ring A	100.8	100.4	104.4
Ring B	69.8	93.5	75.7
Ring C (or A')	79.2	106.1	102.2
Ring D (or B')	110.2	101.4	76.3

Figure 2는 b projection으로 그린 분자 packing diagram을 나타낸 것으로 2-fold axis가 분자 가운데에 있는것을 보여준다. Intermolecular distances중 가장 짧은 길이는 C(11A)···C(11A')(x, y, z-1)=3.389 Å이다. Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene 결정에서는 van der Waals force에 의해서 molecular packing이 이루어지고 있다.

감사의 글

이 연구는 1995년도 숙명여자대학교 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Gutsche, C. D. ; Calixarenes, Royal Society

of Chemistry , Cambridge, 1989

2. Calixarenes : A versatile Class of Macrocyclic Compounds, Vicens, J. ; Bohmer, V. ; Eds.; Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, 1991

3. Coruzzi, M. ; Andreetti, G, D. ; Bocchi, V. ; Pochini, A ; Ungaro, R. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1982, 1133

4. Andreetti, C. D. Ungaro, R. ; Pochini, A. ; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1979, 1005

5. Gutsche, C. D. ; *Acc. Chem. Res.*, 1983, 16, 161

6. Reinhoudt, D. N. ; Dijkstra, P. J. ; in't Veld, P. J. A. ; Bugge, K. E. ; Harkema, S. ; Ungaro, R. ; Ghidini, E. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 103, 3782

7. Gutsche, C. D. ; Dhawan, B. ; No, K. H. ; Muthukrishnan, R. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 3782

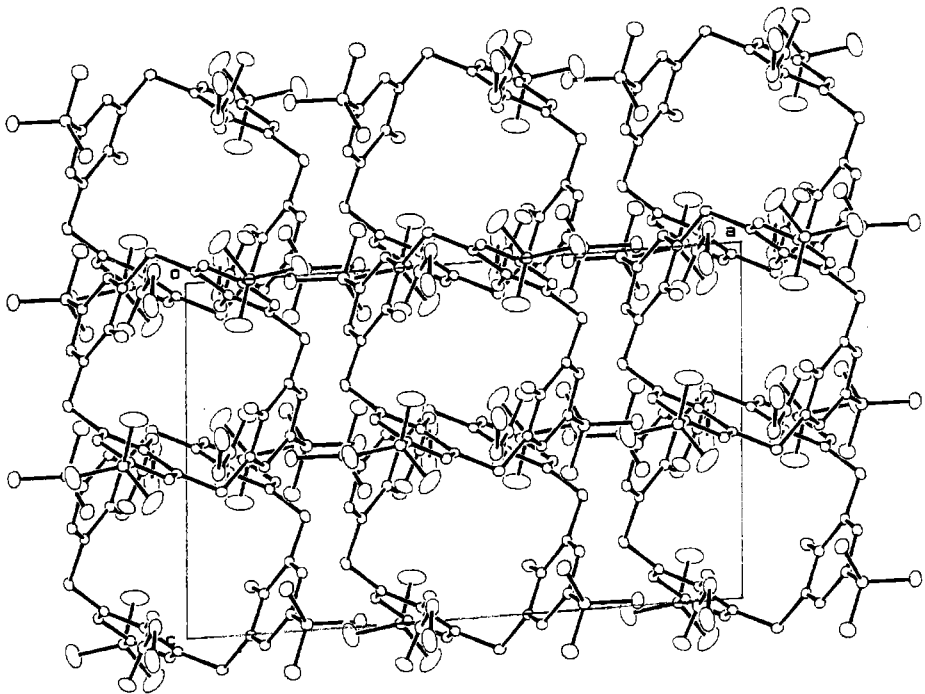


Fig. 2 The Crystal Structure of Tetra-tert-butyl-dipropionyloxy-dihydroxycalix[4]arene in projection down b-axis.

8. Van Loon, J. D. ; Arduini , A. ; Verboom, W. ; Ungaro, R. ; Van Hummel, G. J. ; Harkema, S. ; Reinhoudt, D. N. ; *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 2681
9. Gutsche, C. D. ; Bauer, L. J. ; *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4763
10. Gutsche, C. D. ; Dhawan, B. ; Levine, J. A. ; No, K. H. ; Bauer, L. J. ; *Tetrahedron*, 1983, 39, 409
11. Bocchi, M. ; Fonia, D. ; Pochini, A. ; Andreetti, C. D. ; *Tetrahedron*, 1982, 38, 373
12. Fujimoto, K. ; Nushiya, N. ; Tsuzuku, H. ; Shinkai, S. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.*, 1992, 643
13. Verboom, W. ; Dotta, S. ; Asfari, Z. ; Harkema, S. ; Reinhoudt, D. N. ; *J. Org. Chem.*, 1992, 57, 5394
14. Sheldrick, G. M. ; “SHELX-86, Program for Crystal Structure Determination”, Institute Für Anorganische Chemie, Der Universität G ttingen, Germany, 1986
15. Sheldrick, G. M. “SHELX-93, Program for Crystal Structure Determination”. Institute Für Anorganische Chemie, Der Universität G ttingen, Germany, 1993
16. “International Table for X-ray Crystallography,” Vol. IV , Kynoch Press, Birmingham, England, 1974
17. Johnson, C. K. ; ORTEP, Report -3794, Oak Ridge National Lab. Tennessee, U. S. A. 1975
18. Iwamoto, K. ; Araki, L. ; Shinkai, S. ; *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 4955
19. Guelzim, A. ; Khrifi, S. ; Baert, F. ; *Acta Cryst.*, 1993, C49, 72