

[3,6-bis(6'-methyl-2'-pyridyl)pyridazine]ZnCl₂ (C₁₆H₁₆N₄ · ZnCl₂)의 결정 구조

김문집 · 이재혁 · 이한준 · 성낙도*

순천향대학교 물리학과

*충남대학교 농과대학 응용생물화학부

The Crystal Structure of [3,6-bis(6'-methyl-2'-pyridyl) pyridazine]ZnCl₂, C₁₆H₁₆N₄ · ZnCl₂

Moon-Jib Kim, Jae-Hyuk Lee, Han-Jun Lee and Nack-Do Sung*

Department of Physics, Soonchunhyang University, Asan, 336-600, Korea

*Division of Applied Biology & Chemistry, College of Agriculture,
Chung-nam National University, Taejon 305-764, Korea.

요 약

X-선 회절법을 이용하여 3,6-bis(6'-methyl-2'-pyridyl)pyridazine을 리간드로 한 Zn(II) 착물인 [3,6-bis(6'-methyl-2'-pyridyl)pyridazine]ZnCl₂ (C₁₆H₁₆N₄ · ZnCl₂)의 결정구조를 규명하였다. 이 결정의 결정계는 Monoclinic이며 공간군은 P2₁/a이다. 단위포 상수는 a=15.053(7) Å, b=14.594(7) Å, c=7.628(3) Å이며, β=93.92(4)°, V=1671.9(13) Å³, T=293(2)K, Z=4, D_c=1.592 Mgm⁻³이다. 회절반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer로 얻었으며 Mo K_α선(λ=0.71073 Å)을 사용하였다. 분자구조는 직접법으로 풀었으며, F₀>4σ (F₀)인 1750개의 독립 회절 데이터에 대하여 최소자승법으로 정밀화하여 최종 신뢰도 값 R=8.31%을 얻었다.

Abstract

The structure of Zn(II) complex with 3,6-bis(6'-methyl-2'-pyridyl)pyridazine, [3,6-bis(6'-methyl-2'-pyridyl)pyridazine]ZnCl₂ (C₁₆H₁₆N₄ · ZnCl₂), has been determined by X-ray diffraction methods. The crystal system is monoclinic, space group P2₁/a, unit cell constants a=15.053(7) Å, b=14.594(7) Å, c=7.628(3) Å, β=93.92(4)°, V=1671.9(13) Å³, T=293(2)K, Z=4, D_c=1.592 Mgm⁻³. The intensity data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer with graphite monochromated Mo K_α radiation. The molecular structure was solved by direct method and refined by full-matrix least squares to a final R=8.31% for 1750 unique observed F₀>4σ (F₀) reflections and 209 parameters.

1. 서 론

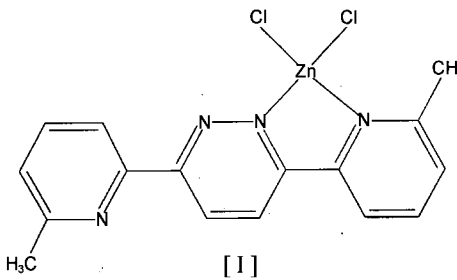
2개 이상의 금속 이온들에 의하여 생체 내 phosphodiesterase들이 활성화된다는 사실에 따라 핵산을 가수분해¹⁾ 할 수 있는 핵산 분해효소(DNase 및 RNase)에 관련된 연구²⁾가 활발하게 진행되고³⁾ 있다.

반감기가 2억년에 이르는 DNA의 phosphate diester

결합을 빠르게 가수 분해시키기 위하여 DNase와 유사한 기능을 가진 효과적인 인공 제한효소의 개발을 위한 연구와 관련하여 저자중 성^{4,5)}은 핵산의 특정 염기서열을 인식하여 선택적 nuclease로 작용할 수 있는 촉매의 개발을 목표로 유기금속 착화합물의 구조와 반응성에 관하여 연구하고 있다.

본 연구에서는 3,6-bis(6'-methyl-2'-pyridyl)pyridazine

을 리간드로 한, Zn(II) 착물인 [3,6-bis(6'-methyl-2'pyridyl)pyridazine]ZnCl₂, (C₁₆H₁₆N₄·ZnCl₂) [Scheme I]을 합성하여 DNA를 인위적으로 분해할 수 있는지를 탐색하기 위한 연구의 일환으로 DNA의 모델화합물인 phosphate들과의 반응성을 확인하기 위하여 분자 내에서 원자들의 결합 길이, 결합 각과 형태를 검토하고 분자들의 배열을 규명하는데 X-선 회절 실험을 하였다.



2. 실험

2-1. 시료합성

3,6-bis(6'-methyl-2'-pyridyl)pyridazine (L). Tetrazine, 0.27 g (1 mM)을 DMF에 녹이고 acetylene 기체를 2시간 가량 통과시킨 다음에 ethyl acetate: n-hexane(1:4, v/v)을 전개 용매로 한 컬럼에 통과시켜 정제된 흰색의 L, 0.17 g (수율: 61%)을 얻었다. Obs. m.p: 148-149(°C); ¹H NMR (CDCl₃/TMS, δ): 2.7 (s, 6H), 7.2~7.3(d, 2H), 7.7~7.8 (t, 2H), 8.5~8.6 (d, 2H), 8.7 (s, 2H), MS (m/e, (%)): 262.05(100), 264.25(M⁺, 2.77).

Zn(II) 착화합물. ZnCl₂(0.104 g, 2eq.)와 리간드(L)(0.1 g, 0.4 mM)을 2:1의 비율로 반응시켜 백색의 Zn(II) 착화합물 0.116 g(수율: 58%)을 얻었다. 원소 분석 실험치(이론치) C% 48.01(48.19), H% 3.73(3.55), N% 13.88(14.06).

2-2. X선 회절실험

본 실험에서 사용한 C₁₆H₁₆N₄·ZnCl₂의 결정의 크기는 0.3×0.3×0.3 mm이다.

10.02°≤θ≤11.81° 사이에 25개의 회절반점을 측정하여 a=15.053(7) Å, b=14.594(7) Å, c=7.628(3) Å, β=93.92(4)°이고 V=1671.9(13) Å³으로 결정계는

Monoclinic, 실험실의 온도는 T=293(2) K, 단위포당 분자수는 Z=4이다. 회절데이터 측정은 1.0°≤θ≤25.5°, -18≤h≤18, -17≤k≤17, 0≤l≤9, 사이에서 7191개의 회절 데이터를 수집하였고, 독립 회절 반점수는 3118개, R_{int}=0.1144이다. 사용한 X-ray diffractometer는 Enraf-Nonius CAD-4, 파장은 graphite로 단

Table 1. Experimental data

Crystal data	Mo K _α radiation
[C ₁₆ H ₁₆ N ₄ Cl ₂ Zn]	λ= 0.71073 Å
M _r =400.60	Cell parameters from 25 reflections
Monoclinic	θ=10.02°~11.81°
P2 ₁ /a	μ=1.79 mm ⁻¹
a=15.053(7) Å	T=293(2) K
b=14.594(7) Å	0.3×0.3×0.3 mm
c=7.628(3) Å	Colorless
β=93.92(4)°	Prism
V=1671.9(13) Å ³	
Z=4	
D _x =1.592 Mgm ⁻³	
Data collection	
Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	θ= 25.5°
ω/2θ scans	h=-18→18
Absorption correction: none	k=-17→17
7191 measured reflections	l=0→9
3118 independent reflections	3 standard reflections
R _{int} =0.1144	monitored every 200 reflections
	intensity decay: none
Refinement	
Refinement on F ²	(Δ/σ) _{max} <0.128
R=0.0831	Δρ _{max} =1.224 eÅ ⁻³
wR=0.2094	Δρ _{min} =-0.580 eÅ ⁻³
1750 reflections [F _o >4σ(F _o)]	Extinction coefficient: 0.0010(15)
209 parameters	Atomic scattering factors from <i>International Tables for</i>
Only coordinates of H atoms refined	
w=1/[σ ² (F _o) ² + (0.1626×P) ² +22.30×P]	X-ray Crystallography (1974, Vol. IV)
where P=[Max(F _o ² , 0)+ 2×F _c ²]/3	

Table 2. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for non-hydrogen atoms of C₁₆H₁₆N₄ · ZnCl₂. The e.s.d.'s are in parentheses

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	-0.1142(7)	-0.3179(8)	0.0499(14)	0.048(3)
C(2)	-0.0468(8)	-0.3810(8)	0.0729(19)	0.066(4)
C(3)	0.0378(9)	-0.3560(9)	0.1330(20)	0.070(4)
C(4)	0.0533(7)	-0.2640(8)	0.1671(15)	0.053(3)
C(5)	-0.0172(7)	-0.2028(7)	0.1472(13)	0.042(2)
N(6)	-0.0987(5)	-0.2299(6)	0.0902(11)	0.046(2)
C(7)	-0.0084(7)	-0.1041(7)	0.1924(14)	0.043(2)
N(8)	0.0694(6)	-0.0740(6)	0.2556(12)	0.048(2)
N(9)	0.0801(5)	0.0143(6)	0.2973(11)	0.044(2)
C(10)	0.0128(6)	0.0738(7)	0.2767(13)	0.040(2)
C(11)	-0.0711(7)	0.0453(8)	0.2118(15)	0.049(3)
C(12)	-0.0817(6)	-0.0458(8)	0.1646(16)	0.052(3)
C(13)	0.0323(6)	0.1694(7)	0.3354(14)	0.041(2)
N(14)	0.1169(5)	0.1824(6)	0.4020(10)	0.040(2)
C(15)	0.1411(7)	0.2674(8)	0.4621(15)	0.048(3)
C(16)	0.0804(7)	0.3392(7)	0.4554(16)	0.052(3)
C(17)	-0.0049(8)	0.3261(8)	0.3835(17)	0.059(3)
C(18)	-0.0291(7)	0.2391(8)	0.3207(15)	0.050(3)
C(19)	-0.2063(8)	-0.3435(9)	-0.0170(20)	0.068(4)
C(20)	0.2344(7)	0.2784(8)	0.5385(17)	0.058(3)
Zn	0.2020(1)	0.0733(1)	0.3774(2)	0.045(1)
Cl(1)	0.2702(2)	0.0235(2)	0.6222(4)	0.061(1)
Cl(2)	0.2875(2)	0.0912(3)	0.1580(4)	0.070(1)

Table 3. Fractional atomic coordinates for hydrogen atoms of C₁₆H₁₆N₄ · ZnCl₂

Atom	x	y	z
H(2)	-0.0587	-0.4422	0.0451
H(3)	0.0829	-0.3993	0.1498
H(4)	0.1101	-0.2435	0.2030
H(6)	-0.1414	-0.1907	0.0793
H(8)	0.1136	-0.1112	0.2701
H(11)	-0.1186	0.0861	0.2005
H(12)	-0.1360	-0.0677	0.1160
H(16)	0.0976	0.3963	0.4997
H(17)	-0.0456	0.3741	0.3768
H(18)	-0.0860	0.2285	0.2697
H(19A)	-0.2433	-0.2899	-0.0223
H(19B)	-0.2300	-0.3876	-0.0607
H(19C)	-0.2048	-0.3695	0.1324
H(20A)	0.2657	0.2214	0.5301
H(20B)	0.2338	0.2960	0.6596
H(20C)	0.2639	0.3248	0.4748

Table 4. Bond lengths (Å) and angles (°) for non-hydrogen atoms of C₁₆H₁₆N₄ · ZnCl₂. The e.s.d.'s are in parentheses

C(1) - C(2)	1.371(16)	C(2) - C(1) - N(6)	120.1(10)
C(1) - N(6)	1.337(14)	C(2) - C(1) - C(19)	122.4(11)
C(1) - C(19)	1.492(15)	N(6) - C(1) - C(19)	117.5(10)
C(2) - C(3)	1.375(17)	C(1) - C(2) - C(3)	121.5(11)
C(3) - C(4)	1.386(17)	C(2) - C(3) - C(4)	117.5(11)
N(6) - C(5)	1.334(12)	C(1) - N(6) - C(5)	120.1(9)
C(5) - C(4)	1.387(15)	N(6) - C(5) - C(4)	121.6(10)
C(5) - C(7)	1.485(14)	N(6) - C(5) - C(7)	115.4(9)
C(12) - C(7)	1.398(14)	C(4) - C(5) - C(7)	122.9(9)
C(12) - C(11)	1.385(16)	C(3) - C(4) - C(5)	119.1(11)
C(7) - N(8)	1.311(12)	C(7) - C(12) - C(11)	117.9(9)
C(11) - C(10)	1.388(13)	C(5) - C(7) - C(12)	119.8(9)
N(8) - N(9)	1.335(12)	C(5) - C(7) - N(8)	118.3(9)
C(10) - N(9)	1.335(12)	C(12) - C(7) - N(8)	121.9(10)
C(10) - C(13)	1.490(14)	C(12) - C(11) - C(10)	117.8(9)
N(9) - Zn	2.080(8)	C(7) - N(8) - N(9)	120.1(9)
Cl(2) - Zn	2.196(4)	C(11) - C(10) - N(9)	120.8(10)
C(13) - C(18)	1.373(14)	C(11) - C(10) - C(13)	122.9(9)
C(13) - N(14)	1.352(12)	N(9) - C(10) - C(13)	116.2(8)
C(18) - C(17)	1.397(16)	N(8) - N(9) - C(10)	121.4(8)
Zn - N(14)	2.059(8)	N(8) - N(9) - Zn	124.0(6)
Zn - Cl(1)	2.193(3)	C(10) - N(9) - Zn	114.3(7)
N(14) - C(15)	1.363(13)	C(10) - C(13) - C(18)	123.5(9)
C(17) - C(16)	1.375(15)	C(10) - C(13) - N(14)	113.9(8)
C(15) - C(16)	1.389(15)	C(18) - C(13) - N(14)	122.6(9)
C(15) - C(20)	1.493(14)	C(13) - C(18) - C(17)	119.2(10)
		N(9) - Zn - Cl(2)	112.1(3)
		N(9) - Zn - N(14)	78.8(3)
		N(9) - Zn - Cl(1)	117.7(3)
		Cl(2) - Zn - N(14)	112.2(3)
		Cl(2) - Zn - Cl(1)	115.04(14)
		N(14) - Zn - Cl(1)	115.9(2)
		C(13) - N(14) - Zn	115.7(6)
		C(13) - N(14) - C(15)	118.4(8)
		Zn - N(14) - C(15)	125.5(6)
		C(18) - C(17) - C(16)	118.5(10)
		N(14) - C(15) - C(16)	121.0(9)
		N(14) - C(15) - C(20)	116.8(9)
		C(16) - C(15) - C(20)	122.2(10)
		C(17) - C(16) - C(15)	120.0(10)

색화 한 Mo K_α이고 w/2θ로 scan 하였다. 측정된 회절 데이터는 Lorentz-polarization factor로 보정하였다. 수소를 제외한 23개의 원자는 SHELXS-97⁸⁾을 사용한 Direct method로 개략적인 위치를 결정하였으며 SHELXL-97⁹⁾을 사용하여 full-matrix least-

Table 5. Torsion angles (°) for non-hydrigen atoms of C₁₆H₁₆N₄ · ZnCl₂. The e.s.d.'s are in parentheses

N(6) -C(1) -C(2) - C(3)	-0.9(8)	N(9) -C(10) -C(13) -C(18)	178.9(2)
C(19) -C(1) -C(2) -C(3)	179.5(2)	N(9) -C(10) -C(13) -N(14)	0.1(5)
C(2) -C(1) -N(6) - C(5)	1.8(5)	N(8) - N(9) - Zn - Cl(2)	74.2(2)
C(19) -C(1) -N(6) -C(5)	-178.6(10)	N(8) - N(9) - Zn - N(14)	-176.3(5)
C(1) -C(2) -C(3) - C(4)	-1.5(9)	N(8) - N(9) - Zn - Cl(1)	-62.6(9)
C(2) -C(3) -C(4) - C(5)	3.1(8)	C(10) - N(9) - Zn - Cl(2)	-100.6(5)
C(1) -N(6) -C(5) - C(4)	-0.1(5)	C(10) - N(9) - Zn - N(14)	8.7(7)
C(1) -N(6) -C(5) - C(7)	-178.6(9)	C(10) - N(9) - Zn - Cl(1)	122.4(3)
N(6) -C(5) -C(4) - C(3)	-2.3(6)	C(10) -C(13) -C(18)-C(17)	178.1(4)
C(7) -C(5) -C(4) - C(3)	176.0(2)	N(14) -C(13) -C(18)-C(17)	-3.2(0)
N(6) -C(5) -C(7) -C(12)	-3.5(4)	C(10) -C(13) - N(14) - Zn	7.4(1)
N(6) -C(5) -C(7) - N(8)	177.1(10)	C(10) -C(13) -N(14)-C(15)	-178.6(2)
C(4) -C(5) -C(7) -C(12)	177.9(10)	C(18) -C(13) - N(14) - Zn	-171.3(6)
C(4) -C(5) -C(7) - N(8)	-1.3(6)	C(18) -C(13) -N(14)-C(15)	2.6(1)
C(11) -C(12) -C(7)-C(5)	177.8(10)	C(13) -C(18) -C(17)-C(16)	1.3(6)
C(11) -C(12) -C(7)-N(8)	-3.0(10)	N(9) - Zn - N(14) - C(13)	-8.7(8)
C(7) -C(12)-C(11)-C(10)	3.9(10)	N(9) - Zn - N(14) - C(15)	177.7(3)
C(5) -C(7) -N(8) - N(9)	179.8(9)	Cl(2) - Zn - N(14) -C(13)	100.8(7)
C(12) -C(7) -N(8) -N(9)	0.6(5)	Cl(2) - Zn - N(14) -C(15)	-72.6(3)
C(12) -C(11)-C(10)-N(9)	-2.7(10)	Cl(1) - Zn - N(14) -C(13)	-124.2(8)
C(12)-C(11)-C(10)-C(13)	-179.5(9)	Cl(1) - Zn - N(14) -C(15)	62.2(2)
C(7) -N(8) -N(9) -C(10)	0.7(5)	C(13)-N(14) -C(15) -C(16)	-0.2(0)
C(7) - N(8) - N(9) - Zn	-173.8(7)	C(13)-N(14) -C(15) -C(20)	178.1(0)
C(11) -C(10) -N(9)-N(8)	0.3(4)	Zn - N(14) - C(15) -C(16)	173.1(1)
C(11) -C(10) -N(9) -Zn	175.4(7)	Zn - N(14) - C(15) -C(20)	-8.5(8)
C(13) -C(10) -N(9)-N(8)	177.4(8)	C(18)-C(17) -C(16) -C(15)	0.9(0)
C(13) -C(10) -N(9) - Zn	-7.5(10)	N(14)-C(15) -C(16) -C(17)	-1.5(2)
C(11)-C(10)-C(13)-C(18)	-4.0(5)	C(20)-C(15) -C(16) -C(17)	-179.7(6)
C(11)-C(10)-C(13)-N(14)	177.1(9)		

square 방법으로 정밀화하였다. 비 수소원자 23개는 비 등방성 온도인자로 수소원자 16개는 등방성 온도 인자를 사용하였으며, 전체 수소원자 16개의 위치는 기하학적으로 계산하여 정하였다.

정밀화계산은 $\sum w(|F|^2 - |F^c|^2)^2$ 을 최소화하였으며, $w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.1626 \times P)^2+22.30 \times P]$, $P=[Max(F_0^2)+2 \times F_c^2]/3$ 이고 변수의 수는 209개이다. 최종신뢰도 인자는 $[F_0 > 4\sigma(F_0)]$ 인 1750개의 독립회절데이터에 대해 $R=0.0831$, $wR=0.2094$ 이다. 그리고 모든 계산은 SGI INDY5000 W/S와 Pentium PC를 사용하였다. 실험에 대한 전반적인 사항은 Table 1에 정리하였고, 비 수소원자들의 좌표는 Table 2에, 수소원자들의 좌표는 Table 3에, 비 수소원자들간의 결합길이와 결합각은 Table 4에, 분자내의 torsion angle은 Table 5에 나타내었다.

3. 결론 및 고찰

3,6-bis(6'-methyl-2'-pyridyl)pyridazine을 리간드로 한 Zn(II) 착물인 C₁₆H₁₆N₄ZnCl₂의 결정계는 Monoclinic이고, 공간군은 P2₁/a, 분자수는 Z=4로서 대칭 중심을 가지고 있는 형태로 밝혀졌다. 이에 대한 분자구조와 번호 붙임은 Fig. 1에 나타내었고, 단위포내의 packing을 Fig. 2로 나타내었다. Fig. 1에서 Zn 착물을 합성하는데 M:L=2:1의 비율로 하였는데도 불구하고 Zn 원자 1개가 결합된 것은 아마도 Zn 원자 2개가 결합되기에는 결합에너지가 작기 때문으로 짐작된다. 따라서 2-methylpyridyl-6-yl group이 ZnCl₂와의 반발이 최소화하기 위하여 C(5)-C(7)결합을 회전축으로 회전된 형태의 구조를 나타내는 것으로 보인다.

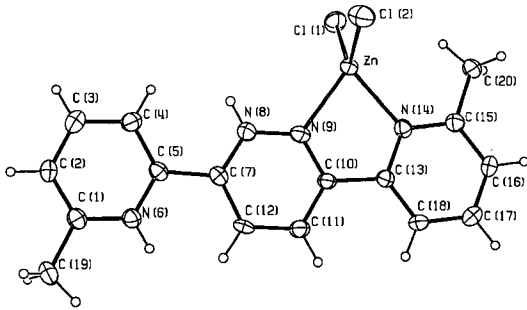


Fig. 1. An ORTEP(III) drawing of $C_{16}H_{16}N_4 \cdot ZnCl_2$ with the atomic numbering scheme. The displacement ellipsoids are drawn on the 25% probability level. H atoms are drawn as small circles of arbitrary radii.

분자내 방향족고리 내의 C-C결합길이는 1.371(16) Å에서 1.398(14) Å 사이값을 갖으며, 평균 1.385(15) Å이고, C-N 결합길이는 1.311(12) Å에서 1.363(13) Å 사이값을 갖으며 평균 1.377(12) Å이다.

Zn와 결합하고 있는 4개의 원자사이의 결합각도는 Cl(2)-Zn-Cl(1): 115.0(1)°, Cl(2)-Zn-N(14): 112.2(3)°, N(9)-Zn-Cl(2): 112.1(3)°, N(9)-Zn-Cl(1): 117.7(3)°, N(9)-Zn-N(14): 78.8(3)°, N(14)-Zn-Cl(1): 115.9(2)°로 찌그러진 사면체 구조를 하고 있다. 특히, N(9)-Zn-N(14)의 각도가 78.8(3)°로 매우 작은 값을 갖고

있으며, Zn-N(14)-C(13)-C(10)-N(9)로 만들어진 오각고리내의 결합각도는 Zn: 78.8(3)°, N(14): 115.7(6)°, C(13): 113.9(8)°, C(10): 116.2(8)°, N(9): 114.3(7)°로 일반적인 각도보다 작게 나왔으나 이는 Zn이 리간드 고리에 결합하면서 나타나는 현상이다.

리간드를 형성하는 3개의 육각고리 내의 18개 비수소 원자들은 0.16 Å 이내에서 최적평면을 이루고 있으며, Zn은 이 최적평면으로부터 0.24(3) Å 떨어져 있다. 전체적으로 보아 분자내의 Cl을 제외한 모든 비수소원자들은 거의 한 평면상에 존재하며 Cl 원자 2개는 최적평면으로부터 각각 1.35(1) Å [Cl(1)], 2.29(1) Å [Cl(2)] 떨어져 있다. 분자와 분자 사이의 비수소원자간 가장 짧은 거리는 3.38(1) Å [C(12)···Cl(1), (-x, -y, -z+1)]이며, 이들 분자들을 연결하는 수소결합은 갖고 있지 않으므로 분자들은 van der Waals 힘으로 결합하고 있다.

참고문헌

- 1) Spiro, T. G., Kjellstrom, W. A. and Farrell, F. J., Metal Ion Activation of Phosphate Transfer by Bidentate Coordination, *Science*, **164**, 320-321 (1969).
- 2) Hughes, M. N., The inorganic chemistry of

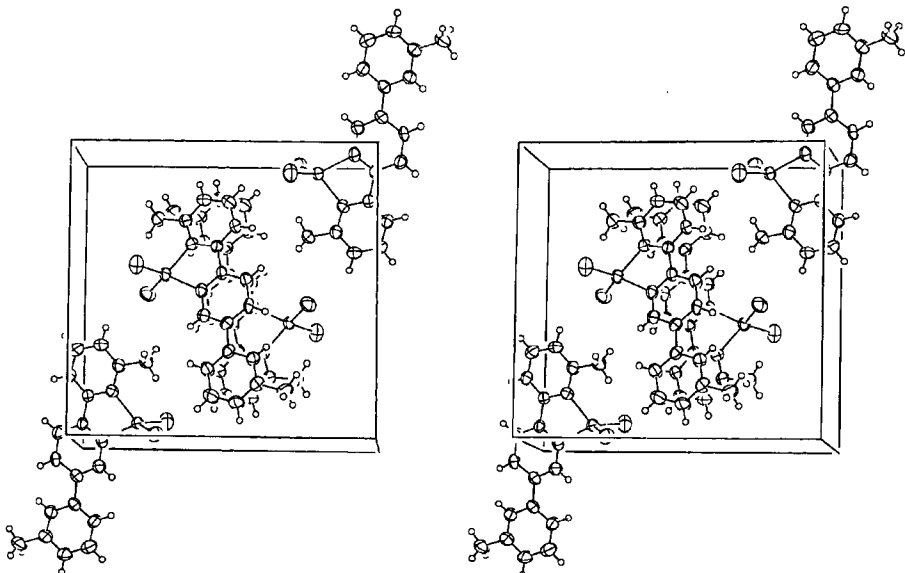


Fig. 2. A stereoscopic view of the packing form $C_{16}H_{16}N_4 \cdot ZnCl_2$. The a-axis is vertical and c-axis is horizontal.

- biological processes (2nd ed.), **116**, John Wiley & Sons. New York (1981).
- 3) Wilcox, D. E., Binuclear metallohydrolases, *Chem. Rev.*, **96**, 2435-2458 (1996).
 - 4) Sung, N. D., Seo, J. S., Hynes, R. C., Williams, D. and Chin, J., Structure and Reactivity of a Dinuclear Cobalt (III) Complex with a Bridging Phosphate Monoester, *Inorg. Chem.*, **35(26)**, 7472-7473 (1996).
 - 5) Sung, N. D., Seo, J. S., Hynes, R. C., Williams, D. and Chin, J., Structure and Reactivity of Dinuclear Cobalt (III) Complexes with Peroxide and Phosphate Diester Analogues Bridging the Metal Ions, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9943-9944 (1998).
 - 6) Boekelheide, V. and Linn, W. L., Rearrangements of N-oxides. A novel synthesis of pyridyl carbinols and aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1286-1291 (1954).
 - 7) Feely, W. E., Evanega, G. and Beavers, E. M., *Organic Synthesis*, **5**, 269-273 John Wiley & Sons, Inc. (1973).
 - 8) Sheldrick, G. M., "SHELXS-97", *Program for the Solution of Crystal Structures*, Univ. of Gttingen, Germany (1997).
 - 9) Sheldrick, G. M., "SHELXL-97", *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Univ. of Gttingen, Germany (1997).
 - 10) International Tables For X-Ray Craystallography vol A, D. Reidel Publishing Company, Holland Boston, USA (1983).
 - 11) Johnson, C. K. and Burnett, M. N., "Ortep-III", Ver 1.02, Louis J. Farrugia, Univ. of Glasgow, Scotland (1997).
 - 12) Par F. Abraham, B. Mernari, M. Lagrenee et S. Sueur, *Acta Cryst.*, **C45**, 1327-1329 (1989).
 - 13) Max R. Taylor, Louise M. Vilkins and Maxine J. McCall, *Acta Cryst.*, **C45**, 1625-1626 (1989).
 - 14) Amitabha De and Heikki Muhonen, *Acta Cryst.*, **C45**, 1957-1959 (1989).