

# 多機能複合金属不斉触媒

触媒的不斉マイケル反応を指標とした触媒開発と反応メカニズムの解析

荒井孝義

## 多機能複合金属不斉触媒

触媒的不斉マイケル反応を指標とした触媒開発と反応メカニズムの解析

荒井 孝義

# 略語表

便宜上、本論文全般に於て以下に示す略語および略号を用いた。

Ac	acetyl
acac	acetylacetone
BINOL	2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl
Bn	benzyl
Bu	<i>n</i> -butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl
cat.	catalyst
DIBAH	diisobutylaluminum hydride
DMSO	dimethyl sulfoxide
ee	enantiomeric excess
Et	ethyl
KHMDS	potassium hexamethyldisilazide
Me	methyl
MTPA	$\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -(trifluoromethyl)phenylacetic acid
NMR	nuclear magnetic resonance
Nu	nucleophile
PCC	pyridinium chlorochromate
Pd/C	palladium on charcoal
Ph	phenyl
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -propyl
THF	tetrahydrofuran
TMS	trimethylsilyl
Ts	<i>p</i> -toluenesulfonyl

## 目 次

### 序論

### 本論

第一章	アルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体	
第一節	触媒的不斉マイケル反応の背景	1
第二節	アルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体の開発	5
第三節	錯体構造の探求	17
第四節	より活性の高い錯体を求めて	22
第五節	第一章で得られた化合物の光学純度と絶対配置の決定法	24
第六節	第一章のまとめ	25
第二章	LaNa <sub>3</sub> tris(binaphthoxide)錯体(LSB)	
第一節	背景—LnM <sub>3</sub> tris(binaphthoxide)錯体(LnMB)を用いる触媒的不斉合成	26
第二節	LaNa <sub>3</sub> tris(binaphthoxide)錯体(LSB)を用いる触媒的不斉マイケル反応	29
第三節	反応メカニズムの解析—多機能複合金属不斉触媒	32
第四節	第二章で得られた化合物の光学純度と絶対配置の決定法	36
第五節	第二章のまとめ	37
第三章	AlLibis(binaphthoxide)錯体(ALB)	
第一節	AlLibis(binaphthoxide)錯体(ALB)の開発	38
第二節	錯体構造の解明と反応メカニズムの解析	41
第三節	触媒的不斉マイケル—アルドール反応	45
第四節	第三章のまとめ	48
第四章	第二世代ALB(ALB II)	
第一節	ALBの活性化—ALB IIの開発	49
第二節	Horner-Wadsworth-Emmons試薬を用いる触媒的不斉マイケル反応	54
第三節	第二世代ALB(ALB II)の構造解明と機構解析	56
第四節	第四章で得られた化合物の絶対配置の決定法	59
第五節	第四章のまとめ	60
総括		61



実験の部

62

X線結晶構造解析データ

77

参考文献

203

謝辞

207

## 序 論

今から35億年前に地球上に現われた生命は、環境と応答しながら悠長の時間をかけて進化を繰り返して、現在の体制を作り上げてきた。生物は化学的に高度に組織化されており、生き物として機能するためには、この高度に組織化された状態が維持されていなければならない。生命活動を維持し調節するために生体成分が互いにどのように作用し合っているかを解明することは、極めて重要である。この種の問題は主に動的生化学領域の研究対象であったが、今や現代有機化学はこれらに強力に寄与しているようになってきている。

生物は糖、蛋白質、核酸、脂質といった有機化合物を主な構成成分としており、生物が示す機能はそれら構成成分の有機化学反応に基づいているといえよう。生物を生きたままの組織化された状態で取り扱うことは生体の仕組みや機能を理解するために重要であるが、そのためにはまず、生体を構成している各種成分に関する化学的理解を深めることが不可欠と考えられる。

一般に生物の生命維持の過程で有機化合物がうまく機能しえるか否かに関しても重要なのは分子の形であろう。ある場合には基質分子の形と活性発現部位の三次元構造との関連がコンピュータグラフィックスなどにより視覚的に捉えることができるようになってきている。生体機能を考えるに際し、分子の空間的配置を理解することが必要であることは常識であり、医薬品設計（ドラッグデザイン）をする際には第一に考えねばならないものになっている。

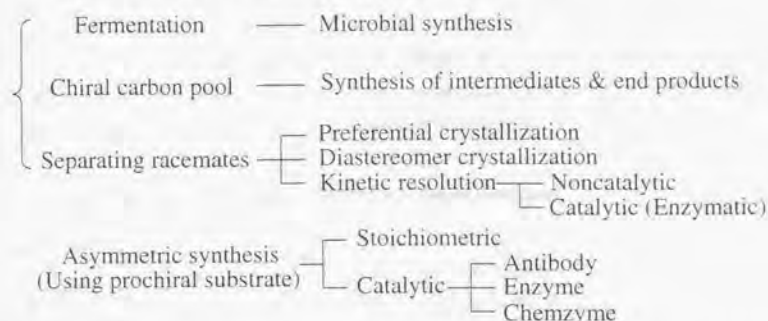
19世紀中頃Louis Pasteurにより酒石酸アンモニウム塩が鏡像体の関係にある光学異性体に分割され、カビの成長抑制作用に大きな違いのあることが明らかにされた。旋光性以外のすべての物性が等しい異性体が異なった生物活性を示したこの報告以来、生理活性物質の一方の鏡像異性体のみが生物活性を示す例は多々報告されている。もう一方の光学異性体には活性がないだけなら問題は少ないが、全く好ましくない作用を示すことも多い。代表的な生理活性化合物を例に見てみると、エストロン、ペニシリンVやプロスタグランジンF<sub>2α</sub>では一方の鏡像異性体しかホルモン作用や抗菌活性などの有用な生理活性を示さない。サリドマイドの場合には一方の異性体は動物実験において強い催奇性を示すことが明らかにされているが、その対掌体は催奇性はなく好ましい鎮静作用を示す。これらの事実が、少なくとも生体関連研究を行なうに際しては立体化学に関する深い理解が必要であり、また、一方の鏡像異性体のみを高い光学純度で得る方法論の開発が待望される所以である。

光学活性体を有機化学的に純粋に入手しようとした場合、優先晶出法、ジアステレオマー法、包接化合物法、クロマトグラフィー、酵素など光学分割を用いる方法と、不斉合成による手法の2つに大別される。

ラセミ体を光学分割する場合、100%分割が行なわれたとしても(R)体と(S)体のどちらか一方は不要になってしまうため効率の良い方法とはいえない。一方、不斉合成には不斉源を化学量論量用いる合成が古くから知られている。この方法は高価な光学活性体を化学量論量使用するため、得られる化合物の付加価値がさほど高くない場合には余り有利な方法とはいえない。地球の限られた資源をより効率良く使用するためにも、不斉源として光学活性体を触媒量用いた触媒的不斉合成がもっとも有効

であると考えられる。酵素を用いた触媒的不斉合成は反応条件が穏やかで、系によっては非常に有用な手段となりえるが2つの大きな問題点がある。1つは基質特異性の高さであり、もう一つは酵素そのものがL-アミノ酸からなるため、多くの場合両異性体を作り分けることが困難となることである。純粋に有機合成的手法による触媒的不斉合成研究では、これらの酵素法のもつ欠点を補いつつ、酵素の持つような高い選択性を実現することが大きな目標である。

## Routes to enantiomer production



例えばこれまでに開発された触媒的不斉合成を振り返ると、不斉還元、不斉異性化、不斉シクロプロパン化、不斉酸化、不斉ヒドロシリル化、不斉アルドールなどにおいては90%化学収率、90%不斉収率を越える優れた反応も開発されてきている。また遷移金属錯体を用いる不斉還元や不斉シクロプロパン化のように工業化された例も近年見られるようになった。これら先駆的な研究は非常に優れた成果を上げているが、生理活性物質の骨格構築に不可欠な炭素-炭素結合の触媒的不斉合成という面においては今なお多くの問題が残されている。とくに、汎用性の高い炭素-炭素結合生成反応の触媒的不斉合成法の開発が非常に重要な意味を持つことは当然である。筆者は、有機合成において極めて有用な炭素-炭素結合生成反応の一つであるマイケル反応の触媒的不斉合成化を中心に研究を行い、酵素反応のような温和な反応条件下における高い選択性の実現を目指した。

酵素の中には、金属を取り込んだものが数多く知られている。実際の酵素反応では、酵素を構成するいくつかのアミノ酸残基と金属が協調して一つの反応を触媒することも多く、遷移状態の安定化と反応場の固定を行っていると考えられている。筆者は、このような多点制御能を有する「多機能複合金属不斉触媒」を人工的に創製することを目指した。

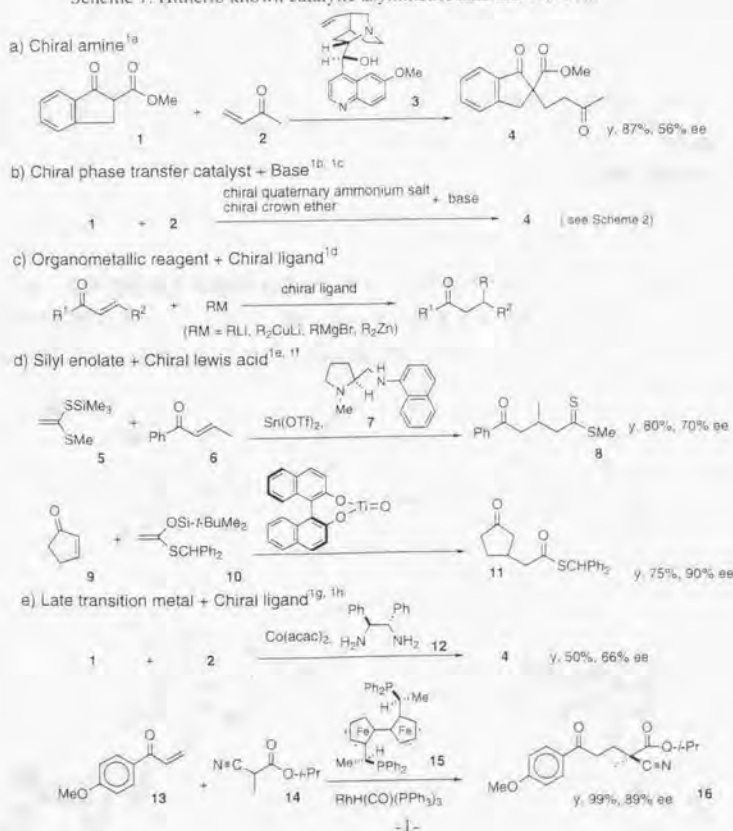
# 本論

## 第1章 アルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体

### 第1節 触媒的不斉マイケル反応の背景

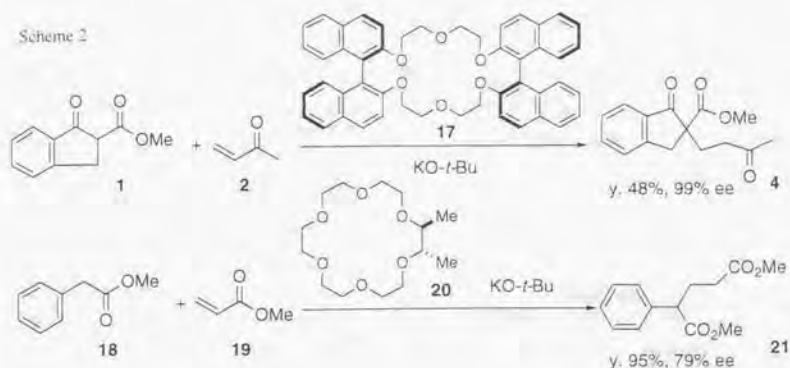
マイケル反応は、有機合成化学上基本的かつ極めて有用な炭素-炭素結合生成反応の一つである。立体化学的な観点からは、カルボニルのβ-位もしくはγ-位に不斉点を生じ得る反応であるため、これまでに多くの触媒的不斉化が検討されてきた。Scheme 1には、これまでに報告がなされている触媒的不斉マイケル反応の研究例を示す<sup>1)</sup>。Scheme 1に見られるように光学活性アミンを用いる反応、光学活性4級アンモニウム塩もしくは光学活性クラウンエーテルを塩基性試剤の相間移動触媒に用いる反応、有機金属試薬に光学活性な配位子を用いる反応、シリルエノール化合物を用いた反応にはカルボニルの活性化に不斉Lewis酸を用いる反応、さらには後周期遷移金属を用いる反応などが知られている。

Scheme 1. Hitherto known catalytic asymmetric Michael reactions

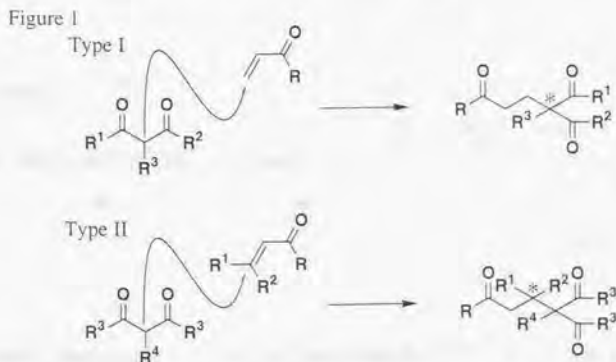




これらの結果は、各々先駆的な研究であり、その後の有機化学に与えた影響も大きい。しかしながら汎用性の面では問題を残すものも多い。汎用性も考慮して、これまでの触媒的不斉マイケル反応の中で実用化可能な反応となると、光学活性塩基性試剤によって触媒される反応であろう。実際、光学活性クラウンエーテルを用いた触媒的不斉マイケル反応は古くから研究がなされており、尚且つ現在の有機化学においても、リガンドの開発を含めより効率的な反応の確立を目指し多くの研究が行われている<sup>23</sup> (Scheme 2)。



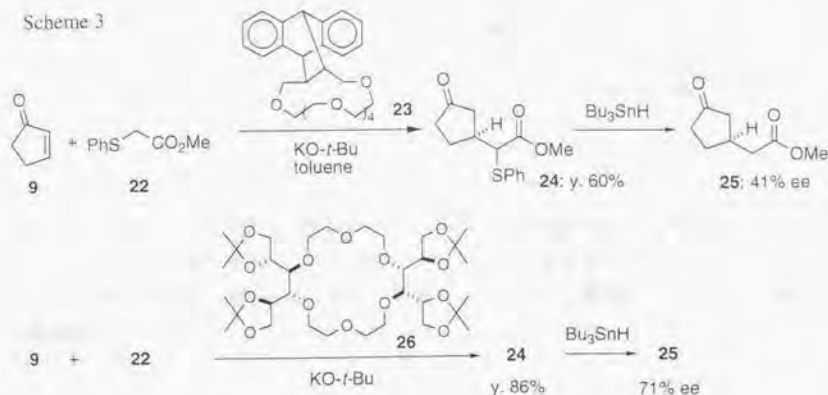
一方、光学活性塩基性触媒を用いた反応にも解決されていない問題点がある。今仮に、マイケル反応をマイケルドナー側に不斉が誘起される反応をType I、マイケルアクセプター側に不斉が誘起される反応をType IIとする (Figure 1)。





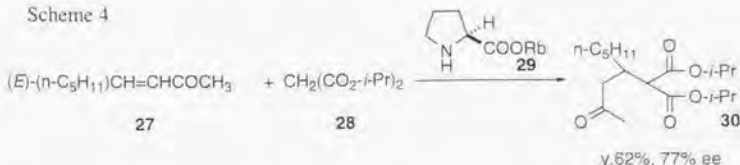
既存の光学活性4級アンモニウム塩を用いた反応ではType Iの反応ではかなりの不斉が誘起された例が報告されているが、Type IIの反応となると光学活性4級アンモニウム塩で高い不斉が誘起された例は報告されていなかった。光学活性クラウンエーテルを用いる反応では、山本、古賀らによりかなりの不斉が誘起できる触媒的不斉マイケル反応が報告されている<sup>31</sup> (Scheme 3)。

Scheme 3



一方、塩基性試剤によって触媒される反応として、筆者らの研究とはほぼ同時期に平間、山口らはアミノ酸のルビジウム塩を用い、高い不斉収率でマイケル成績体を得ることに成功している<sup>31</sup> (Scheme 4)。

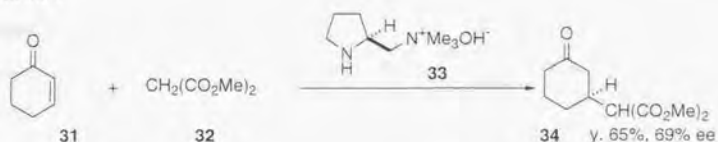
Scheme 4



その後、田口らにより、これまでType IIの触媒的不斉マイケル反応には不適とされていた光学活性4級アンモニウム塩でも高い不斉が誘起できることが見出されている。

Type IIに分類される触媒的不斉マイケル反応もかなりの報告がなされてきているものの、化学収率、不斉収率の面ではいまだ多くの改善が必要である<sup>5)</sup> (Scheme 5)。

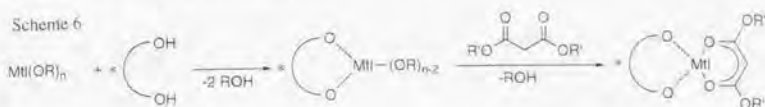
Scheme 5



マイケルアクセプター側に不斉が誘起されるType IIの反応に有効な触媒の例は限られており、光学活性塩基性試剤による触媒的不斉マイケル反応をより実用的なものにするためには多くの基質に適応可能な触媒の開発が必要である。筆者はこのことを念頭におき触媒的不斉マイケル反応の開発を目指した。

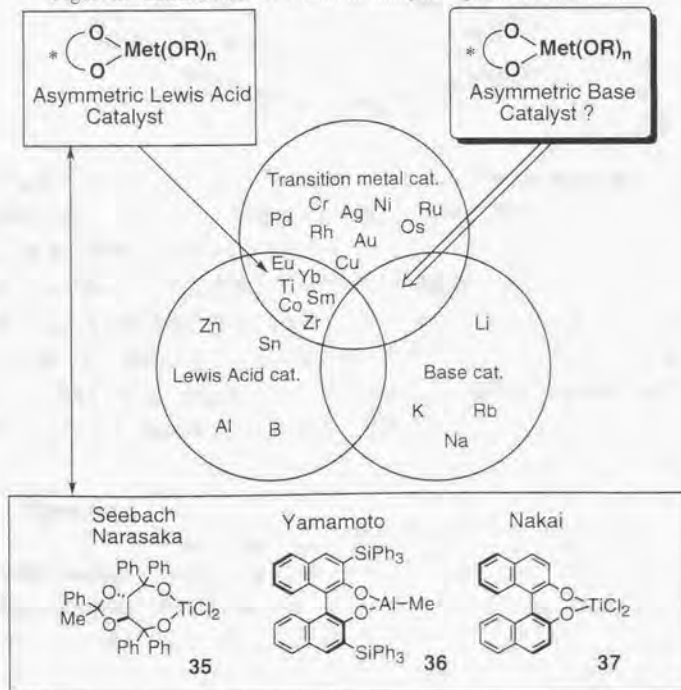
## 第2節 アルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体の開発

新たな触媒の開発に当たり、筆者らはScheme 6のような不斉源を共有結合で固定した錯体の調製を計画した。即ち、塩基性を有する多価アルコキシドにビナフトールのような不斉リガンドを導入し、残ったアルコキシ部の塩基性を利用して、光学活性エノラードを生じさせようとするものである。



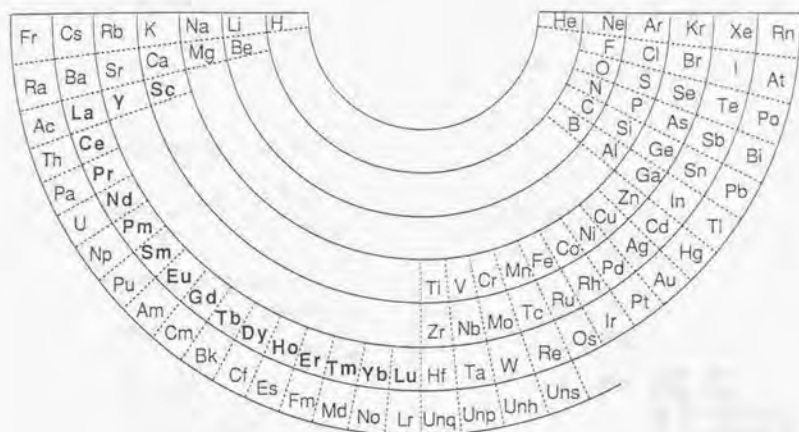
不斉源を共有結合で固定した錯体としては、光学活性ルイス酸が報告がなされているものの、このようなコンセプトに基づいた光学活性塩基性錯体の報告はない。山本<sup>61</sup>、Seebachや奈良坂<sup>71</sup>、中井<sup>91</sup>らが開発した光学活性ルイス酸などと比較して考えると、筆者らが開発しようとした光学活性塩基性触媒は、Figure 2の様に位置付けることができる。

Figure 2. Classification of metals in catalytic asymmetric reactions.



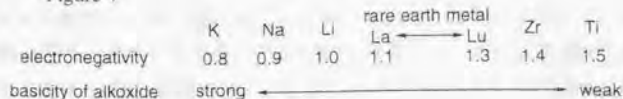
問題は、マイケル反応を触媒するに十分な塩基性を有する多価アルコキシドとしてどのような金属アルコキシドを選ぶかである。筆者らの研究グループでは、周期表上の各元素の電気陰性度をもとに、希土類元素に着目した(Figure 3)。

Figure 3. Periodic Chart of the Elements



一般の金属アルコキシドでは、イオン化ポテンシャルや電気陰性度の値の小さい元素ほど塩基性の強いアルコキシドを形成する。例えば4族元素のジルコニウムの電気陰性度は1.4、塩基性の強いアルカリ金属のリチウム、ナトリウム、カリウムではそれぞれ1.0、0.9、0.8であり、これは金属のアルコキシドの塩基性の強さに一致する。3族元素である希土類元素の電気陰性度は1.1から1.3で、これら元素のアルコキシドは有機合成ではルイス酸として認識されている4族元素のチタンのアルコキシドよりも強い塩基性を示すことが期待される(Figure 4)。しかしながら、当研究室で本研究を始めた当時、希土類アルコキシドの塩基性については全く報告されていなかった。

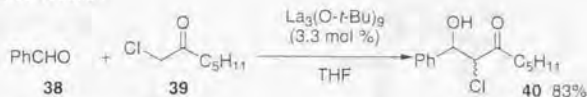
Figure 4



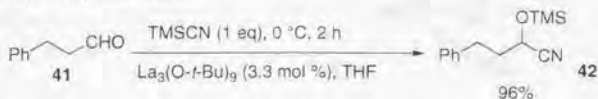
筆者が研究を開始するのに先立ち、当研究室の鈴木らは、既に  $\text{La}_3(\text{O}-t\text{-Bu})_9$ ,  $\text{Y}_3(\text{O}-t\text{-Bu})_9\text{Cl}$ ,  $\text{Y}_3(\text{O}-i\text{-Pr})_{13}\text{O}$  を用いたアルドール反応、シアノシリル化反応、ニトロアルドール反応がこれらのアルコキシドによって触媒されることを見いだしていた<sup>4b</sup> (Scheme 7)。

Scheme 7. Rare earth alkoxides catalyzed reactions.

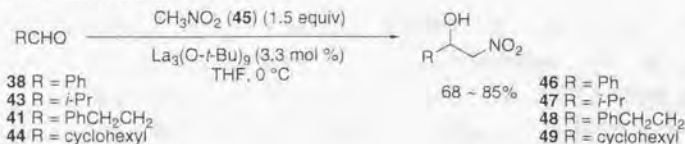
1) Aldol reaction



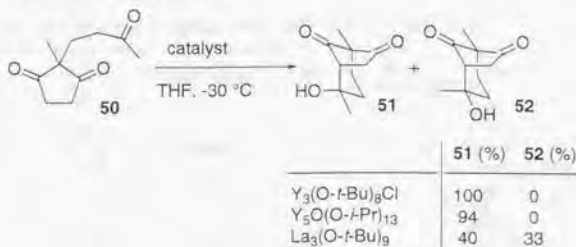
2) Cyanosilylation reaction



3) Nitroaldol reaction



4) Intramolecular aldol reaction



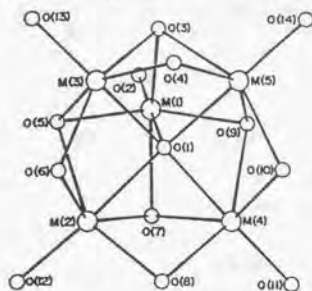
これらの結果は、希土類アルコキシドの塩基性を報告した初めての例である。筆者はまず希土類アルコキシドがマイケル反応を触媒するのに十分な塩基性を有しているかを検討することから研究を開始した。 $\text{Ln}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  は日本国内では(株) 添川理化学<sup>10)</sup> ないしは、(株) 高純度化学研究所<sup>11)</sup> より購入可能な試薬である。そこで、 $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  を触媒量用い、ニトロアルカンをマイケルドナーに用いるマイケル反応について検討した。(この博士論文では、(株) 添川理化学から購入した  $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  を用いて実験を行った。)



参 考





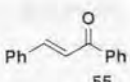
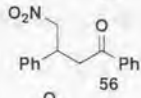

$\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  の構造は X 線結晶構造解析がなされていないため不明ではあるが  $\text{Y}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  を金属イットリウムとイソプロパノールから塩化水銀存在下に調製するとペンタメリックな構造を取り、さらに 1 つのイソプロポキシド結合が熱エネルギー的に安定とされるオキシドとなった状態で X 線構造解析がなされている (Figure 5)。さらに他の希土類元素のイソプロポキシドも多くがペンタメリックな構造をもって X 線結晶構造解析がなされており  $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  も同様な構造を持っている可能性が高いと思われる<sup>[2]</sup>。

Figure 5. metal-oxygen core in  $\text{Y}_3\text{O}(\text{O}-i\text{-Pr})_{13}$




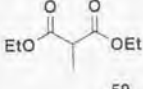
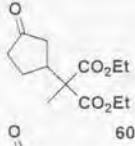
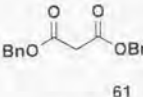
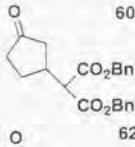
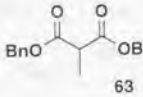
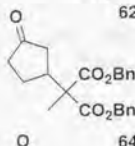

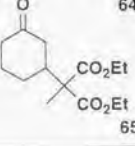
しかしながら、希土類ニトロナートの THF に対する溶解性が低いため、もしくは希土類ニトロナートのエノンに対する反応性が低いためのいずれかの理由により、低化学収率でしかマイケル成績体を得ることはできなかった (Table 1)。レトロマイケル反応も考えられるが、マイケル成績体を同反応条件で処理しても原料のエノンの生成が確認できないため低収率の主要因ではないであろう。

Table 1. Michael Reaction Promoted by  $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  (10 mol %)

entry	enone	Michael donor	temp (°C)	time (h)	product	yield (%)
1		$\text{CH}_3\text{NO}_2$ 45	rt	24		45
2		45	rt	72		6
3		45	rt	48		9
4	9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ 57	rt	48		32

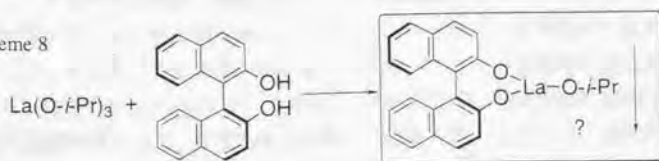
そこでマイケルドナーを、エノラートの有機溶媒に対する溶解性が高いマロネートに変えて反応を検討したところ、マイケル反応が速やかに進行し触媒量の $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ で定量的にマイケル成績体を得ることに成功した(Table 2)。

Table 2. Catalytic Asymmetric Michael Reaction of Malonate Promoted by  $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$

Entry	enone	Michael donor	temp(°C)	time(h)	product	yield (%)
1			0	8		95
2	9		0	9.5		90
3	9		0	8		92
4		59	0	46		69

希土類アルコキシドがマイケル反応を触媒する、十分な塩基性を持っていることを確認できたため、次に触媒的不斉マイケル反応への展開を図ることにした。オリゴメリックな錯体構造は予想できないが、モノメリックな構造として次のような錯体ができるものと想定して $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ に対し1当量のピナフトールを作用させたところ、THF中無水条件下では不溶性の錯体を生じた(Scheme 8)。(高純度化学株式会社から購入した $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ を用いると、不溶性錯体は生じないが、実際の触媒的不斉マイケル反応では添川から購入した $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ を用いた場合とほぼ同等の結果を得ることができる。)

Scheme 8



この懸濁液から白色の粉末を単離し、プラズマ発光分析を行ない錯体中に含まれるランタンの量を定量し、ランタンとして10 mol %の触媒量を用いてシクロペンテン(9)とジベンジルメチルマロネート(63)との反応を行なったところ-20°C、48時間でマイケル成績体64が化学収率86%、不斉収率70%で得られた。一方錯体調製時において得られた上澄み液を用いて反応を行なうと目的物64が化学収率41%、不斉収率35%で得られた。このことから触媒の活性種が不溶性の錯体にあったことは明らかである。また、錯体を粉末として単離することなく懸濁液のまま反応を行なうと目的物64が80%化学収率、77%不斉収率で得られた(Table 3)。なお、錯体は無水条件下ではTHFに溶解しなかったがマイケルドナーであるマロネートを添加すると触媒は溶解し反応中は均一な溶液として用いることが可能である。

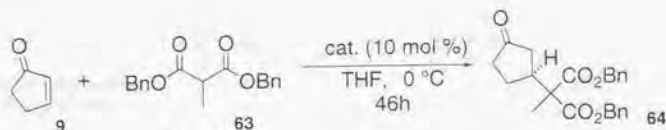


Table 3

catalyst	yield(%)	ee(%)
supernatant	41	35
precipitate	86	70
suspension	80	77

次に、操作の容易さ、活性の高さを考慮にいれ懸濁液をそのまま用いる手法で溶媒効果を検討してみることにした。具体的にはTHF中で調製した錯体を一度減圧乾燥し、再び各種の溶媒に溶解させて反応を行なうことにより溶媒効果を検討した(Scheme 9, Table 4)。Table 4に見られるように、錯体を実際に調製したTHF中が最も良い結果を与え、塩化メチレンおよびエーテル中では化学収率、不斉収率共に低下した。塩化メチレン、エーテル中では触媒が析出していたため懸濁液中で反応が進行したことがこれらの低下を招いているものと思われる。一方、トルエン中では不斉収率の低下が見られるもののTHF中よりも反応が速やかに進行した。(トルエンを溶媒に用いると、THF中のように懸濁することはない。)さらに、一度減圧乾燥し再び溶媒に溶解させるといった手法の影響を見るべく、再度THFに溶解した触媒を用いたところ、化学収率と不斉収率がそれぞれ90%、85%eeに向上するという興味深い結果を得ることができた。

Scheme 9. Solvent effect

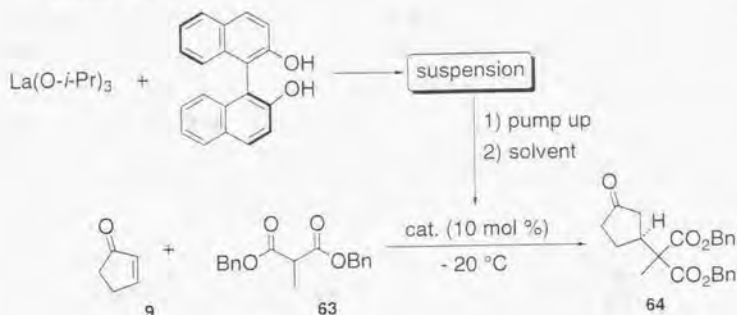
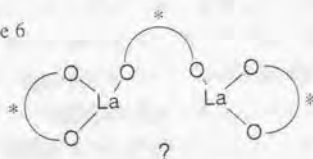


Table 4

	solvent	time (h)	yield (%)	ee (%)
Catalyst was used before pump up.	THF	72	60	81
	THF	72	90	85
Catalyst was used after pump up.	toluene	21	70	64
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	72	42	43
	$\text{Et}_2\text{O}$	72	17	46

ところで、錯体の活性種が粉末として単離されたことから、この粉末のプラズマ発光分析によりランタンを定量し、回収されたビナフトールの量との比率を求めた。予想に反し、ランタンよりもビナフトールの比率の大きい錯体であった。しかしながら、ランタンとビナフトールの比は錯体を調製する度に異なり、この粉末のランタンとビナフトールの比を正確に決定するには至らなかった。現在、得られている錯体の中でビナフトールの割合が最も大きいものはランタン：ビナフトール＝2：3である。この結果は一見奇妙に思われる。即ち、3価のアルコキシドである $\text{La(O-}i\text{-Pr)}_3$ に対し2座配位子であるビナフトールが2：3で結合するならば、ランタン-ビナフトキシド結合が塩基性を示さないかぎりエノラートが生じないからである (Figure 6)。

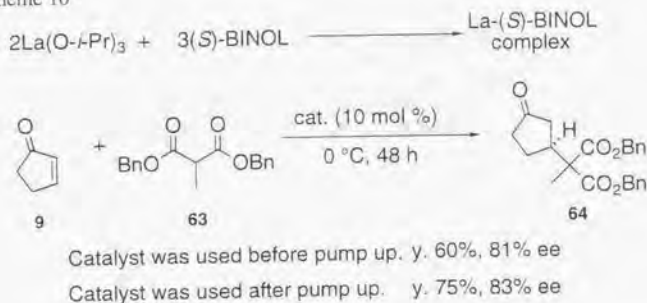
Figure 6





そこで、ランタン-ピナフトキッド結合の塩基性について検証すべく、 $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  に対し1.5モル当量のピナフトールを作用させて調製した錯体を用いてマイケル反応を行った。Scheme 10に見られるように、今までの錯体と同等の触媒活性をもってマイケル反応が進行することが明かとなり、ランタン-ピナフトキッド結合にも十分な塩基性があることが示された。なお、このランタン：ピナフトール=2：3の比を有する錯体を用いた場合にも、一度減圧乾燥して反応を行なうことにより化学収率、不斉収率の向上が認められた。

Scheme 10

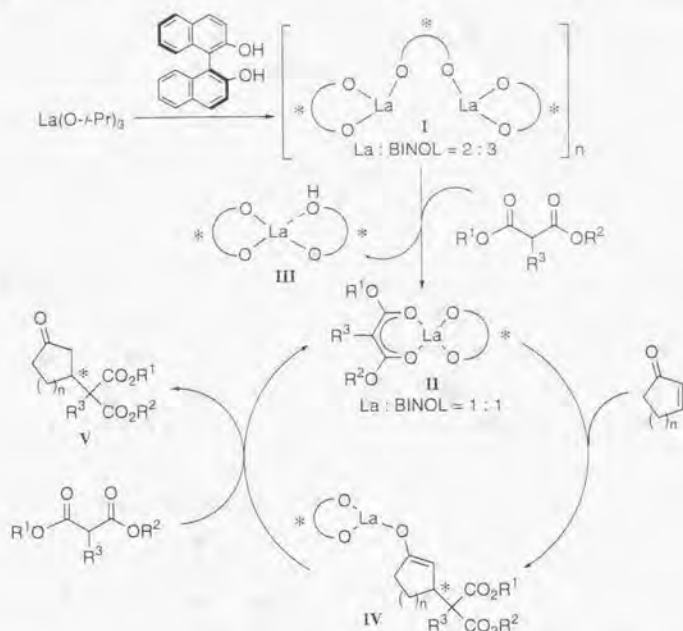


$\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  とピナフトールを混合して得られる錯体の構造を決定できていないため、この錯体に対する組成から反応メカニズムを推定することは困難である。しかしながら、ランタンとピナフトールの比が2：3の錯体から確実に触媒的不斉マイケル反応が進行する事実から、触媒サイクルを次のように考えている。

即ち、まず $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  とピナフトールが反応してランタン：ピナフトールの比が2：3からなる錯体Iが生成する。 $(\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3)$  に1当量のピナフトールを作用させてもこの2：3の比を持つ錯体が生成する理由は、ランタンとピナフトールの比が2：3のものが1：1の比を持つ錯体よりも安定であるか、もしくは2：3の比を持つ錯体がTHFに不溶であるために錯体調製時に反応系外に析出するためであろう。) この錯体Iがマイケルドナーと反応しランタン：ピナフトールの比が1：1の光学活性エノラートIIが生成する。この光学活性エノラートがマイケルアクセプターである $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンに対し面選択的に求核攻撃をし光学活性エノラート中間体IVを生じる。この中間体が再び酸性度の差からマイケルドナーと配位子交換を起こしマイケル成錯体Vを与えつつ光学活性エノラートIIを再生し、触媒サイクルが成立するというものである (Scheme 11)。



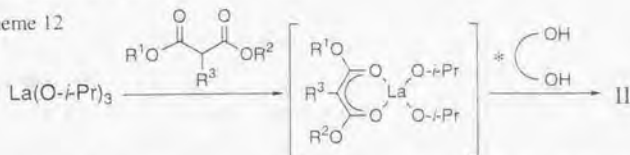
Scheme 11. Possible mechanism for the catalytic asymmetric Michael reaction promoted by alkali metal free La-(S)-BINOL complex.



この作業仮説が正しいとするならば最初に用いる錯体の構造に関わらず、Scheme 8で想定したランタンとピナフトールが1:1の比からなる光学活性エノラートIIが生成することになる。即ち、本触媒の不斉マイケル反応における触媒活性種はランタンにピナフトールが2:3の比で結合したものではなく、ランタン:ピナフトールの比が1:1の錯体と考えられる。問題は、いかにしてこの光学活性エノラートIIを効率良く生成させるかである。例えば、本触媒サイクルにおいては、ランタン:ピナフトール=2:3からなる錯体Iから1:1の比を持つ光学活性エノラートIIが生成するに当たってランタンとピナフトールの比が1:2の錯体IIIが解離することになる。現状ではこの1:2の比を持つ錯体IIIの果たしている役割については不明である。しかしながら、少なくとも1:1の比を持つ錯体のみで十分な触媒的不斉マイケル反応が達成できることは、錯体調製時の懸濁液をそのまま用いても同等の結果が得られることから明らかである (Table 3)。ランタンおよび不斉リガンドのピナフトールについては触媒自身の効率良い使用という観点からすると問題がある。そこでランタンとピナフトールの比が1:1で、真の触媒活性種と考えられる光学活性エノラートIIを選択的に調製するべく研究を進めることにした。

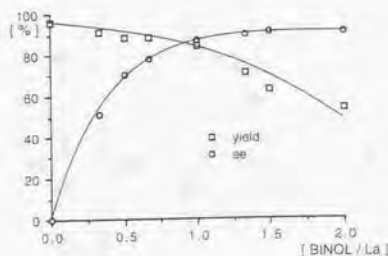
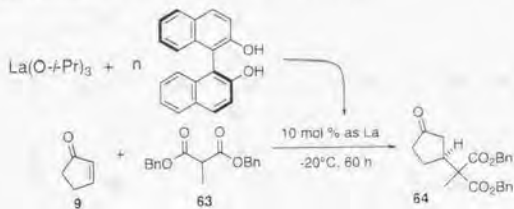
具体的には、ランタンとビナフトールの比が1 : 1の錯体IIをより効率良く得るべく次のような錯体の調製法を試みることにした。即ち、 $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  に対しまず先に1当量のマイケルドナーを作用させ、次に残る2つのイソプロポキシ基を不斉リガンドのビナフトールで置換しようとするものである (Scheme 12)。

Scheme 12



尚、錯体を調製する際のランタン：ビナフトールの比にかかわらず、結果として触媒的不斉マイケル反応が進行することはこれまでの結果から明らかであるが、実際の反応を行なうにあたり最も良い結果を与える錯体が想定している比率で混合することで得られるとは限らない。そこで、ランタンとビナフトールの比を種々変えて反応を行なった。Figure 7に示すように、化学収率はビナフトールの添加とともに低下し、不斉収率はランタン：ビナフトールのモル比が1 : 1でほぼ最大となった。

Figure 7. Influence of the ratio of Lanthanum and BINOL


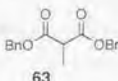
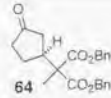

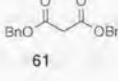
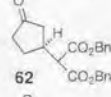


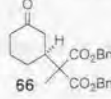


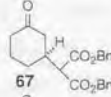

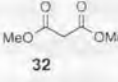
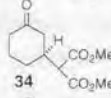

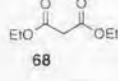
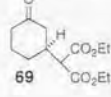

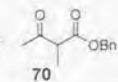
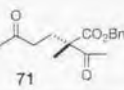


n	0	0.33	0.5	0.67	1.0	1.33	1.5	2
yield(%)	96	91	88	88	84	71	63	54
ee(%)	0	51	70	78	87	90	91	91

真の活性種におけるランタン原子とビナフトール分子の比率はともかく実際の反応においてもランタン：ビナフトールの混合比は1：1から2：3の比で混合するのが妥当であろう。

Scheme 12の手法に従って錯体を調製したところ、先の手法とは異なり不溶性の錯体は生じることなく、均一系の溶液として扱うことが可能となり、溶液中では用いた試薬の比を反映したランタンとビナフトールの比が1：1の錯体が生成していることが期待された。そこで本触媒を用い反応を行なったところ75%の化学収率、90%の不斉収率でマイケル成績体64を得られた。更にこれまでに得られた知見に従い、錯体を一度減圧乾燥し再びTHFに溶解させて反応を行なうことで、化学収率97%、不斉収率95%とさらに向上し、非常に高い不斉収率で目的物を得られる触媒的不斉マイケル反応の開発に成功した。本手法を他の反応基質に応用した結果をTable 5に示す。

Table 5. Catalytic asymmetric Michael reactions promoted by Li free La-(S)-BINOL ester enolate II (10 mol %)

entry	enone	Michael donor	product	temp. (°C)	time (h)	yield (%)	ee (%)
1				-20	60	97	95
2				-20	72	96	92
3				0	84	83	87
4				-10	84	94	92
5				-10	84	100	75
6				-10	84	97	78
7				-50	48	86	62

これまで検討してきたジベンジルマロネート以外のジメチルマロネートおよびジエチルマロネートにおいても高い不斉が誘起されることがわかる。また興味深いのはメチルビニルケトン(2)に対してマイケル反応を行なったときの結果である。メチルビニルケトン(2)にケトエステルが反応する場合、不斉点はこれまでのようにマイケルアクセプターである $\alpha, \beta$ 不飽和ケトンの側に生じるのではなく、マイケルドナー側のケトエステル上に現れる。これまでに報告がなされた触媒的不斉マイケル反応においてもしばしば同様のことが議論の対象となった。光学活性な塩基を触媒として用いる反応においては一般にマイケルドナー側に不斉が誘起される反応の方が高い不斉が誘起しやすいと考えられてきた。実際、従来の光学活性四級アンモニウム塩を用いた反応や光学活性クラウンエーテルを用いた反応の結果は第1章、第1節に於て見たとおりである。筆者が今回新たに開発した触媒的不斉マイケル反応ではマイケルアクセプター側に非常に高い不斉を発現することが可能になり、さらにマイケルドナー側に不斉が発現する系においてもまずまずの不斉が誘起された。このことは本反応が不斉収率、化学収率のみならず一般性においても実用的な反応であることを示している。

但し、これまで最適化を計ってきたScheme 12の手法では、このメチルビニルケトン(2)の系には高い不斉を誘起出来ない。マイケルドナー側に不斉が誘起されるメチルビニルケトンの系に限り、マイケルドナーと不斉リガンドのTHF溶液に対し、 $\text{La}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ を滴下、最後にマイケルアクセプターのメチルビニルケトン(2)を加えるという手法を用いることで90%化学収率、60%不斉収率の触媒的不斉マイケル反応が可能となった。Table 5の結果は本手法に基づいて行なった反応のものである。

メチルビニルケトン(2)の系に限り手法を変えなければならない理由は現在のところ不明である。恐らくオリゴメリックな環境が両手法で若干異なっているためであろう。しかし、メチルビニルケトン(2)に適した手法をこれまでのシクロヘキセノン(31)とジベンジルマロネート(61)の系に適用すると、67が80%化学収率、80%不斉収率で目的物が得られ、あながち全く異なった錯体が生じているわけではないと思われる。

錯体の調製法により、触媒活性に差は見られるものの以上の様に触媒的不斉マイケル反応に極めて有用な光学活性希土類触媒の開発に成功した。筆者は、第2章以後に記載したアルカリ金属を含む複合金属錯体と区別するために、この章で開発できた錯体をアルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体と定義することにする。



### 第三節 錯体構造の探求

反応の最適化を行なうにあたって、

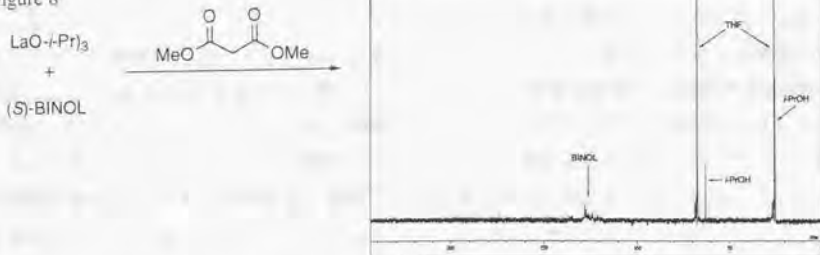
- 1)  $\text{La}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$  に対し1モル当量のビナフトールを作用させてもランタン：ビナフトール=1：1の錯体を得る事ができなかったこと
- 2) 1)の結果と反応メカニズムの想定に基づきランタン：ビナフトールのモル比が1：1の錯体を得るべく  $\text{La}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$  に予め1当量のマイケルドナーを作用させその後残った2つのイソプロポキシ結合をビナフトールで置換する手法により、より効果的な触媒的不斉マイケル反応を開発し得たこと

を示した。しかし、錯体構造特にそのオリゴメリックな情報についてはこれまで全く得られてこなかった。ここでは現在得られている機器データをまとめることにする。

(NMRによる解析)

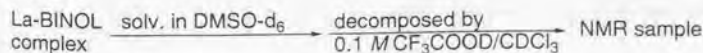
まず、 $\text{La}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$  にビナフトールを1当量作用させたときに得られる錯体についてNMR解析を試みようとしたが錯体それだけでは無水THFに溶解せず測定できなかった。そこでジメチルマロネート(32)を1当量作用させて均一系の溶液にした後 $^{13}\text{C}$ -NMRを測定したが極めて複雑なchartを与えた (Figure 8)。

Figure 8



これは、錯体が複雑なオリゴマーとして存在しているためであろう。しかしながら、これでは錯体情報としてはあまり有益な情報とはならない。そこで得られた粉末状の錯体を酸で分解しNMRを測定することで錯体を形成する有機分子の組成を見ることにした。具体的にはScheme 13に示すように、錯体を  $\text{CF}_3\text{COOD}$  の  $\text{CDCl}_3$ - $\text{DMSO-}d_6$  溶液で分解して $^1\text{H}$ -NMRを測定した。

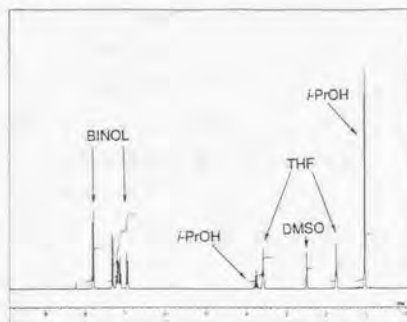
Scheme 13





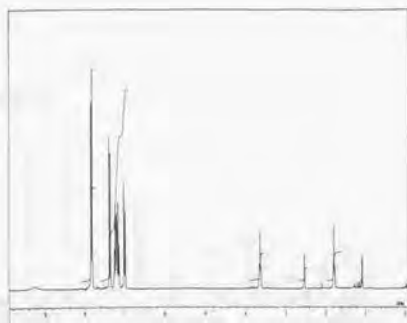
まず、錯体について先の前処理を施して<sup>1</sup>H-NMRを測定するとイソプロピル基が存在していることがわかった (Figure 9)。しかしビナフトールとイソプロピルの比は、先のランタンとビナフトールの比と同様に錯体を調製する度に異なりここでも複雑な組成を有する錯体であることが示唆された。(ただし、この錯体に存在するイソプロピルがランタンに結合したイソプロポキシドであるのか、それともランタンに配位したイソプロパノールであるのかは現状では不明である。)

Figure 9



一方、ランタン：ビナフトール＝2：3の比を有する錯体を調製し、このもので反応を行なっても触媒的不斉マイケル反応が進行したことから、この錯体についても同様な手法によって<sup>1</sup>H-NMRを測定した。錯体を60℃で12時間減圧乾燥した錯体の<sup>1</sup>H-NMRがFigure 10である。イソプロピル基に帰属できるピークが消失しているのがわかる。ランタン：ビナフトール＝2：3の錯体にはイソプロピル基が存在せず、しかしながらこの錯体が確かに不斉マイケル反応を触媒するという事は、先に想定した触媒サイクルを支持するものと言えよう。

Figure 10

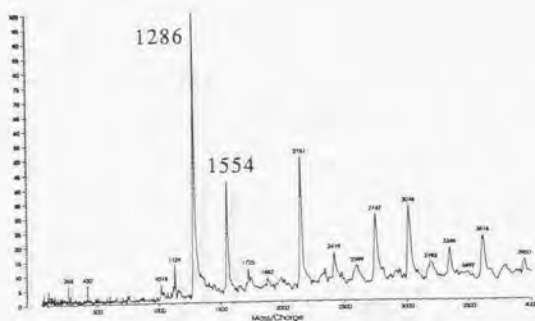


尚、最適化した後の錯体のNMRも複雑なChartを与えた。

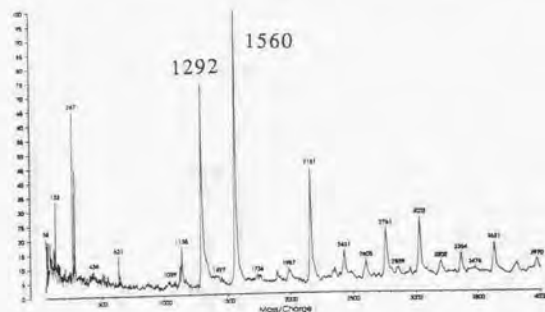
(LDI-TOFMSによる解析)

レーザーイオン化飛行時間型マスペクトル (LDI-TOFMS) はレーザーパルスによる比較的穏和な条件下でイオン化しスペクトルを測定できるため、通常のEIやFABの様な強い条件では分子構造が破壊されてしまう化合物でも測定が可能である。また、測定モードを選択することによりアニオン種と、カチオン種の両方を測定できる。NMR的にも複雑な構造を有すると考えられるアルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体に関しては、種々の手法による結晶化を試みたものの現在のところ良好な結晶を得ることはできていない。そこで本錯体についてLDI-TOFMSによる解析を試みた。まず、 $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ に1当量のピナフトールを作用させた時に得られた沈殿物のカチオン種の測定結果と、 $\text{Pr}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ から同様に調製した錯体の結果を以下に示す (Figure 11)。(軽希土に属するランタン及びプラセオジムの両元素の化学的性質は非常に良く似ている。実際、 $\text{Pr}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ は $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ と同様の調製法により入手できる。)

Figure 11.  
 $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$   
+ (S)-BINOL  
(precipitate)



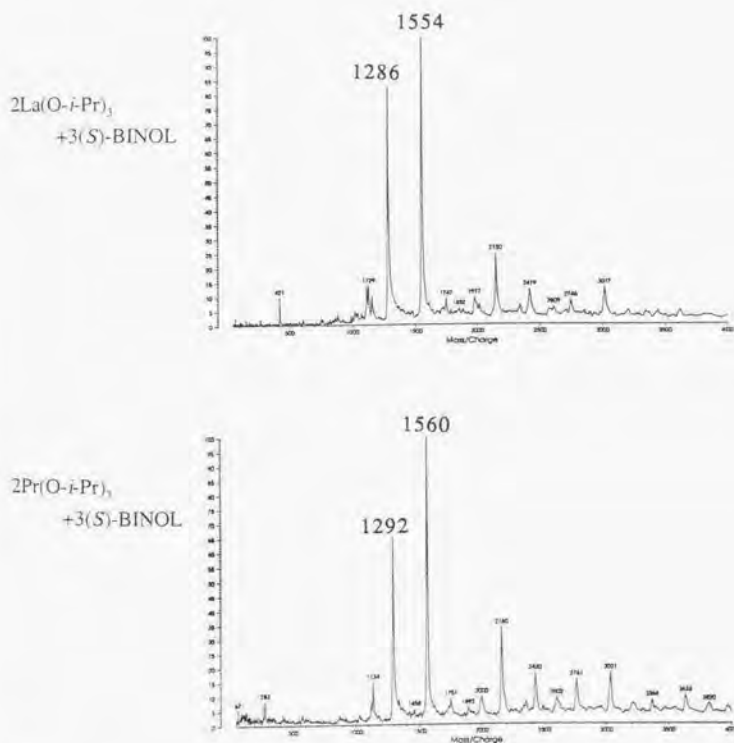
$\text{Pr}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$   
+ (S)-BINOL



どちらもほぼ同様なピークを与えたが、ランタンの側に特徴的な1286と1554のピークがプラセオジウムの方では各々6マスづつ移動し1292と1560に現われている。ランタンの平均分子量が139、プラセオジウムの平均分子量が141でその差が2マスに相当することを考えると両ピークを与えた構造種はランタノイド元素を3つ持ったトリメリックな構造を有していることが予想される。(飛行時間型のマスペクトルでの分子量測定精度は約0.1%程度であり、正確に補正をしても分子量1000を越える化合物の測定では1マス程度の誤差を生じる可能性がある。) またピークの分子量からランタノイド元素を差し引いた値からビナフトールの存在比を考えると、ランタンの1286はランタン：ビナフトール：酸素原子=3：3：1に相当し、1554はランタン：ビナフトール=3：4に相当するものであろう。

また、 $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  (または $\text{Pr}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ ) にビナフトールを2：3の比になるように混合した錯体のカチオン種の測定結果も以下に示す (Figure 12)。

Figure 12.



$\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  に対し 1 当量のビナフトールを作用させた錯体について観測したものと同一ピークを与えた。

今回、LDI-TOFMSによって観測された構造が実際の反応系内の活性種をどこまで反映しているかは不明である。しかしながら、カチオン種だけでもランタンを複数有した構造が観測されており、本錯体が複核錯体であることが予想される。加えて、NMRの観測で予想されたよりはある程度限定された構造種のみが観測されており、複雑な組成をもつ錯体ながらその内部には統一された基本構造が存在するものと思われる。 $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  に対し 1 当量のビナフトールを作用させたときに生じた沈殿物中にも、またランタン：ビナフトールの比が 2：3 の比になるように調製した錯体においても同じ構造が観測されており、これらが同様の触媒活性を示すことも理解できる。組成の問題はともかくこれまで議論を重ねてきた触媒サイクルを支持する結果と言えよう。

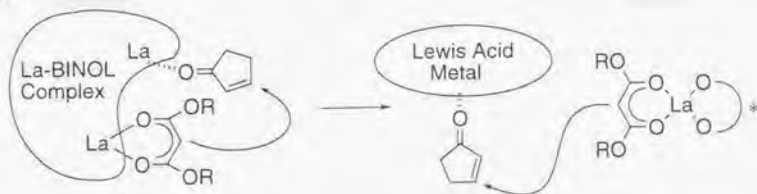


### 第五節 より活性の高い錯体を求めて

$\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  とビナフトールから調製したアルカリ金属を含まない  $\text{La}$ -BINOL 錯体は、既存の手法では達成し得ない優れた光学純度でマイケル成績体を与えるものの、本触媒をより有用にするためには反応性の向上が必須であると考えた。しかしながら、錯体調製に希土類元素のなかで最も塩基性が高いランタンを用いているため、希土類元素を用いる反応でこれ以上、塩基性を高めることは困難である。リガンドをもっと酸性度の低いものにすれば反応性は向上すると思われるが、リガンドの酸性度をマイケルドナーの酸性度よりも低いものにした場合には、リガンドがランタンから解離してしまう可能性が考えられる。

ところで、触媒の構造を決定するには至っていないが NMR や LDI-TOFMS の結果は錯体がオリゴマーとして存在することを示した。オリゴメリックな構造はランタノイド元素の高配位性を反映したものであろう。この高配位性を反応メカニズムのなかに活用することは出来ないだろうか。もし、オリゴメリックな錯体がさらにマイケルアクセプターの配位を受け得るならば、ランタンがルイス酸として働きマイケルアクセプターの活性化が期待できる。また、ルイス酸としてのマイケルアクセプターの活性化を期待するならば、ランタンに限らず他のルイス酸性を有する金属を積極的に反応系内に添加することも考えられる (Figure 13)。

Figure 13



そこで塩基性反応条件下におけるルイス酸によるエノンの活性化を期待して、反応系内にルイス酸を添加した。反応の速度差を見るべく反応を 20 時間とし、その化学収率および不斉収率の比較を行なった。その結果、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ 、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  では化学収率、不斉収率ともに低下した。一方、ルイス酸として  $\text{La}(\text{OTf})_3$  を用いて反応を行なった場合、 $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  に対し 0.5 当量の  $\text{La}(\text{OTf})_3$  を用いると不斉収率をほぼ維持したまま化学収率が向上するという結果を得た。 $\text{La}(\text{OTf})_3$  を 1 当量用いるとさらに反応性が向上したが残念ながら不斉収率は著しく低下した (Table 6)。

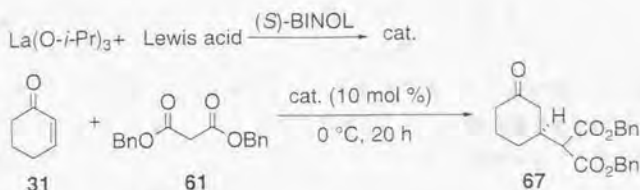


Table 6

entry	Lewis acid	eq. to La	yield (%)	ee (%)
1	—	—	45	69
2	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1	31	0
3	LiClO <sub>4</sub>	1	24	48
4	Yb(OTf) <sub>3</sub>	0.5	37	43
5	Sn(OTf) <sub>2</sub>	0.5	24	9
6	La(OTf) <sub>3</sub>	0.5	57	68
7	La(OTf) <sub>3</sub>	1	63	22

これらの結果より、オリゴメリックな構造を有する複核錯体中に存在する複数の希土類元素が、塩基性のアルコキシドとして酸性プロトンを有する基質よりプロトンを引き抜き希土類エノラートを与える一方、ルイス酸としてエノンを活性化しているものと考えられる。塩基性触媒による反応のルイス酸による加速という面で非常に興味深いものである。

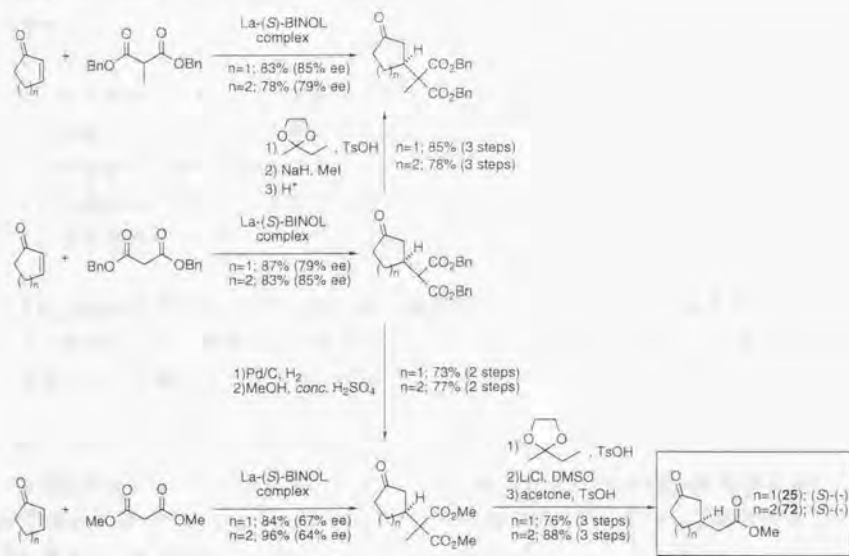
第五節 第一章で得られた化合物の光学純度および絶対配置の決定

マイケル成績体の光学純度および絶対配置についてまとめて記載する。

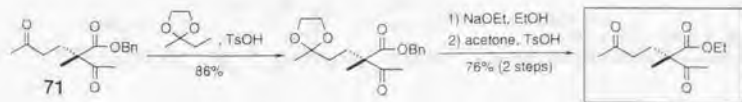
まず、マイケル成績体の光学純度はすべて光学異性体カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーによって決定した。(成績体をそのまま分離決定できない場合には、可能な成績体に誘導するか、もしくは対応するケタール体に誘導することで分離決定した。分離条件については実験の項を参照のこと。)

一方、絶対配置についてはすべて対応する既存の化合物に誘導して決定した。Scheme 14 にそれらをまとめて示すことにする。

Scheme 14. Absolute configurations of all Michael adducts



Posner, G. H.; Weitzberg, M.; Hamill, T. G.; Asirvatham, E. *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 2919.



Fráter, G.; Müller, U.; Günther, W. *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 1269.

## 第六節 第1章のまとめ

以上まとめると第一章は次のように要約できる。

$\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ とビナフトールから容易に調製できるアルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体の開発に成功し、触媒的不斉マイケル反応の開発に成功した。触媒サイクルの考察から反応の最適化を計り、90%化学収率、90%不斉収率を越える触媒的不斉マイケル反応の開発に成功した。

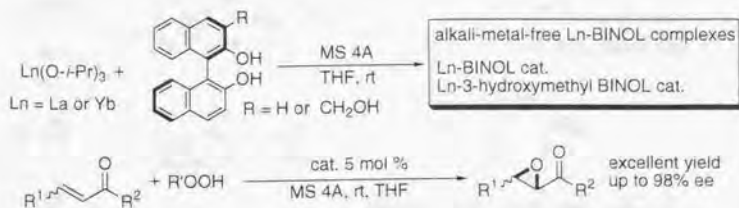
なお、本錯体を用いた触媒的不斉マイケル反応の特長を列挙すると以下のようになる。

- 1) 再現性が高い。
- 2) 極性溶媒 (THF) 中で反応が行える。
- 3) 室温にて反応させても高い不斉が誘起される。
- 4) 広範囲の基質に適用できる。
- 5) 高濃度の反応でも不斉収率は変化しない。
- 6) 完全な無水条件を必要としない。

また、錯体構造は不明な点が多いが、錯体がオリゴメリックな構造を有していることを示し、同一錯体内に存在するランタンがランタンエノラートを与えるとともに、ルイス酸としても機能しえることを示した。

## 参 考

共同実験者の坊ヶ内、渡辺らは、アルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体をMS 4Aの存在下に用いることで、効率的なエノンの触媒的不斉エポキシ化反応の開発に成功し、本錯体の有用性はさらに向上している<sup>19)</sup>。





## 第二章 LnM<sub>3</sub>tris(binaphthoxide)錯体(LnMB)

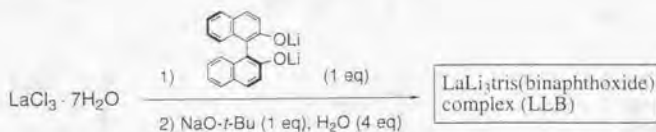
### 第一節 背景—LnM<sub>3</sub>tris(binaphthoxide)錯体(LnMB)を用いる触媒的不斉合成

第一章の結果は、同一錯体内に取り込まれた複数の金属が各々異なった働きを担って反応を触媒する可能性を示唆するものであった。しかしながら、第一章のアルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体では、錯体内に取り込まれている金属はランタン1種類のみであり、一種類のランタンが塩基性とルイス酸性の複数の機能を担わなければならなかった。各々の目的にあった金属を取り込んだ錯体を創製できれば、より活性の高い触媒を手にすることができるであろう。

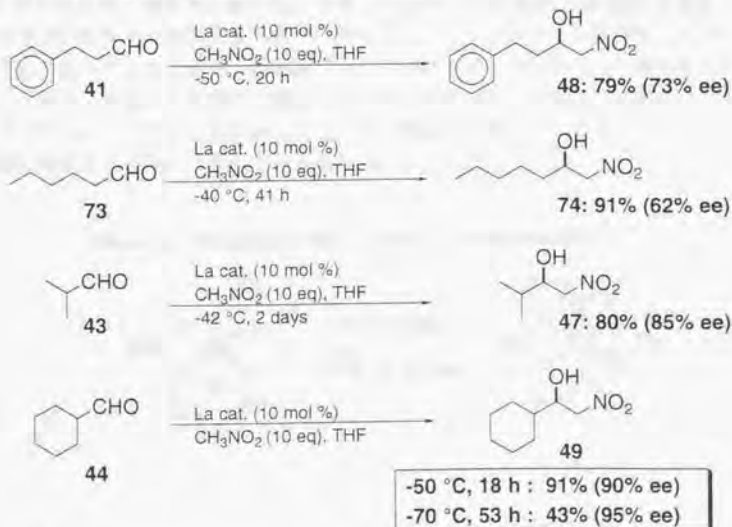
さて、当研究室の鈴木らはこのアルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体の開発とは別に、塩化ランタンと不斉リガンドとしてビナフトールのリチウム塩から調製できる光学活性希土類錯体LaLi<sub>3</sub>tris(binaphthoxide)錯体(LLB)を開発し、LLBを用いることで、初めての触媒的不斉ニトロアルドール反応の開発に成功し、1992年に報告している<sup>[4]</sup> (Scheme 15)。

Scheme 15. Catalytic asymmetric nitroaldol reaction

Preparation of the LaLi<sub>3</sub>tris(binaphthoxide) complex (LLB)

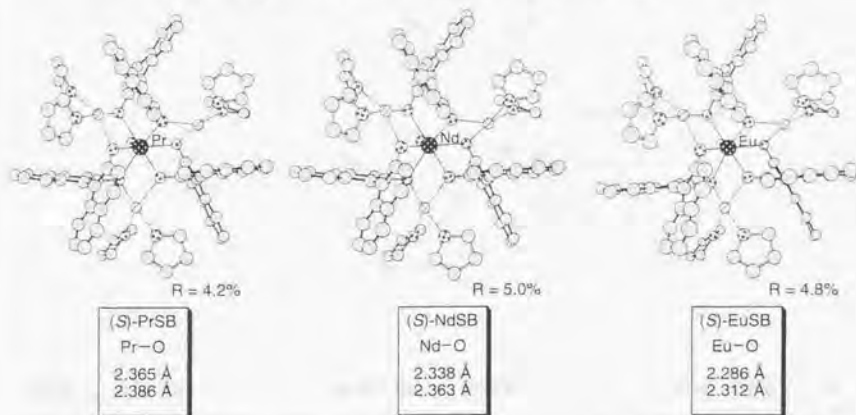


(S)-LLB catalyzed asymmetric nitroaldol reactions.



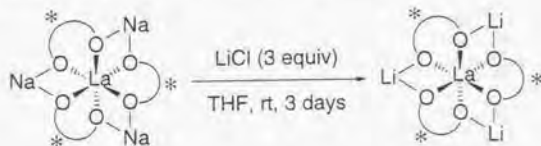
その後の当研究室の研究により、LLBの構造については、レーザーイオン化飛行時間型マスマススペクトル(TOF-MS)を測定することにより、ランタン：ビナフトール：リチウム=1：3：3の比を有する錯体であることが示唆され、さらにランタン以外の幾つかのランタノイドクロライドに対し、3等量のビナフトールのナトリウム塩を作用させた錯体をTHFより結晶化させることに成功、X線結晶構造解析によってFigure 14のような構造をとっていることを報告している。

Figure 14. Crystal structure of  $\text{LnNa}_3\text{tris}(\text{binaphthoxide})$  complexes (LnSB)



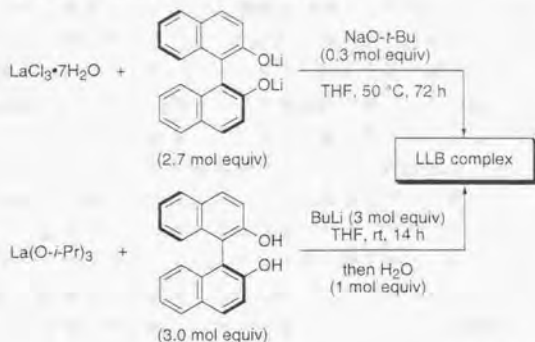
しかしながら、結晶化に成功したこれらの $\text{LnNa}_3\text{tris}(\text{binaphthoxide})$ 錯体(LnSB)は、ニトロアルドール反応を触媒するものの、得られるニトロアルドール生成体の不斉収率は低いものであった。すなわち、触媒的不斉ニトロアルドール反応では、錯体中に取り込まれたリチウムが高い不斉収率を誘起するために重要である。実際、錯体中に取り込まれたナトリウムをリチウムに置き換えることで、触媒的不斉ニトロアルドール反応に適した触媒になることが見いだされている(Scheme 16)。

Scheme 16. Preparation of lithium containing catalyst from LSB.



当研究室では、これらの構造情報に基づいて $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ からの合理的な方法、もしくは安価な塩化ランタンを出発原料に用いて高純度の $\text{LaLi}_2\text{tris}(\text{binaphthoxide})$ 錯体(LLB)を調製することにも成功している (Scheme 17)。

Scheme 17. Best preparative procedures of LLB

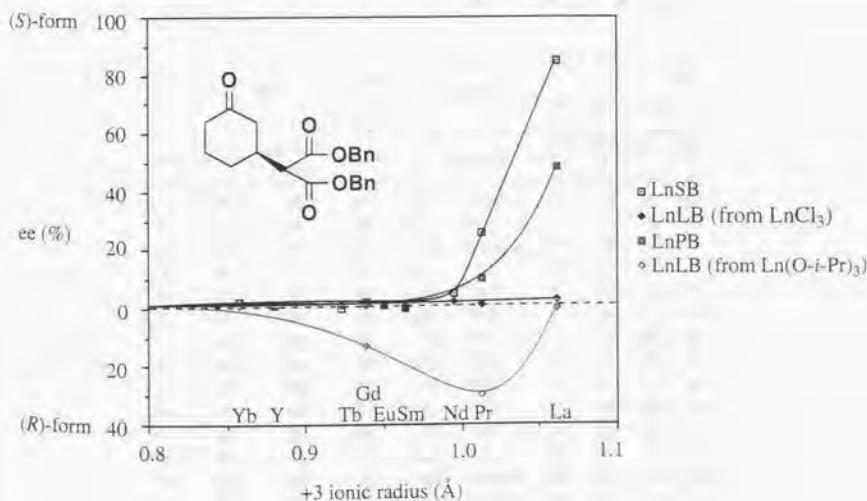


筆者は、同一錯体内に異なった種類の金属を複数取り込んでいるこれらの錯体に、先に示した、異なった複数の金属による相互作用によって効率良く触媒反応を進行させる見地から興味を持ち、これらの錯体を用いて触媒的不斉マイケル反応を検討することとした<sup>15)</sup>。

## 第二節 LaNa, tris(binaphthoxide)錯体(LSB)を用いる触媒的不斉マイケル反応

LnM, tris(binaphthoxide)錯体は、中心金属の希土類元素と錯体外側に位置するアルカリ金属により数十種の組み合わせが可能な錯体である。筆者は、それらの錯体を種々検討したところ、ニトロアルドール反応では低い不斉しか誘起しなかったLaNa, tris(binaphthoxide)錯体(LSB)が触媒的不斉マイケル反応の極めて有用な不斉触媒となることを見いだした。興味深いことに、触媒的不斉ニトロアルドール反応に良好な触媒活性を示すLLBは逆に触媒的不斉マイケル反応には不適であった。さらに、当研究室においてイミンの触媒的不斉ヒドロホスホニル化反応に有用な錯体であるとして報告しているLnK, tris(binaphthoxide)錯体(LPB)<sup>16)</sup>もまた触媒的不斉マイケル反応には高い不斉を誘起できなかった。反応によって最適なアルカリ金属が異なることは、機構解明の点からも興味深い結果である。さらに中心金属がランタン以外のLnNa, tris(binaphthoxide)錯体(LnSB)を調製し、触媒的不斉マイケル反応に対する触媒活性を比較したところ、いずれの希土類金属を用いた錯体でもマイケル反応は進行するもののランタンのみが高い不斉を誘起し、プラセオジウムですでにかなりの不斉収率の低下が見られ、それより周期表上右に存在する希土類金属を中心金属とする錯体を用いるとほとんど不斉を誘起しなかった。このことは、中心金属-酸素結合の結合距離にしてわずか0.2Å程度の差が大きく不斉収率に影響を及ぼしていることを示している。Figure 15には触媒的不斉マイケル反応における各種LnMBの不斉誘起能をまとめて示した。

Figure 15 Effects of Rare Earth and Alkali Metals on the Asymmetric Induction



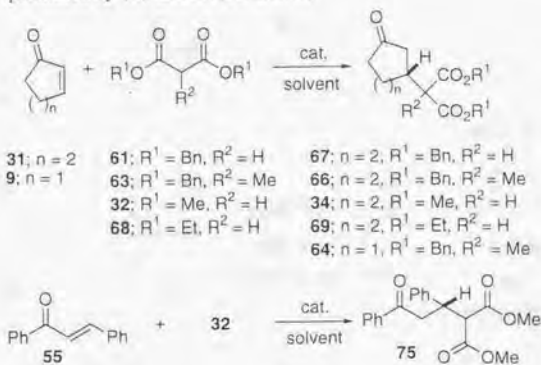


参 考

希土類元素は、周期表上III族a亜族に属するスカンジウム、イットリウム、ランタンおよびセリウムからルテチウムまでのランタノイド合わせて17元素の総称である。いずれも3価が安定で、ランタノイドでは5d、6s軌道より内側の4f電子が充填していくに従いそのイオン半径が短くなっていく「ランタノイド収縮」を示すことが知られている。この結果、原子番号39のイットリウムと原子番号64のガドリニウムや原子番号65のテルビウムのイオン半径はほぼ等しい値を持つ。このような点から希土類元素は化学的性質の類似した元素群として認識されている。

結果として、LSBが最も高い不斉を誘起できることが分かったので、LSBを用いて触媒的不斉マイケル反応の一般性を検討した(Table 7)<sup>[7]</sup>。

Table 7. Catalytic asymmetric Michael reactions promoted by (R)-LnMB (10 mol %)

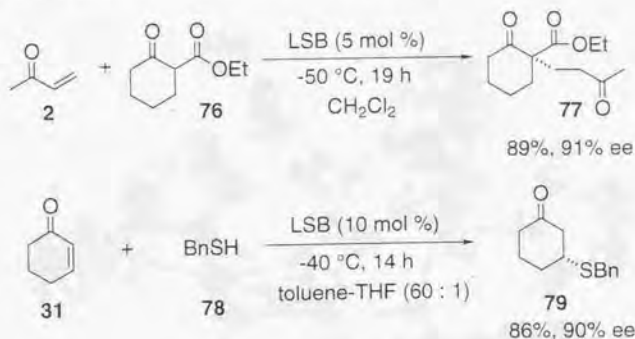


entry	enone	Michael donor	product	cat.	solvent	temp. (°C)	time (h)	yield (%)	ee (%)
1	31	61	67	LSB	THF	0	24	97	88
2	31	61	67	LSB	THF	rt	12	98	85
3	31	61	67	LSB	toluene	rt	12	96	82
4	31	61	67	LLB	THF	rt	12	78	2
5	31	61	67	LPB	THF	rt	12	99	48
6	31	63	66	LSB	THF	0	24	91	92
7	31	63	66	LSB	THF	rt	12	96	90
8	31	32	34	LSB	THF	rt	12	98	83
9	31	68	69	LSB	THF	rt	12	97	81
10	9	63	64	LSB	THF	-40	36	89	72
11	55	32	75	LSB	THF	-50	36	62	0
12	55	32	75	LSB	toluene	-50	24	93	77
13	55	32	75	PrSB	toluene	-50	24	96	56
14	55	32	75	GdSB	toluene	-50	24	54	6

Table 7に見られるように、対応するマイケル成績体をほぼ定量的に最高92% eeで得ることができた。基質によって溶媒効果が顕著に現れ、適切な溶媒を選択することにより鎖状の基質にも高い不斉が誘起できる触媒的不斉マイケル反応が可能となった。例えば、カルコン (55) をTHF中にて触媒的不斉マイケル反応を行うと、マイケル成績体を良好な収率で得ることができるものの、全く不斉は誘起されなかった。これに対し、溶媒をトルエンに変えた場合には、77% eeにて目的物を得ることに成功した。

このような溶媒効果は、筆者が行ったマロネートを求核剤とするマイケルアクセプター側に不斉が誘起される触媒的不斉マイケル反応以外にも、共同研究者の江守により研究が行われているマイケルドナー側に不斉が誘起される場合<sup>18)</sup>やマイケルドナーにチオールを用いる場合<sup>19)</sup>にも見ることができ(Scheme 18)。

Scheme 18. The other LSB catalyzed Michael reactions



以上のように溶媒を適切に選択するだけで、LSBは極めて多くの触媒的不斉マイケル反応の系に適用可能な触媒となる。

### 第二節 反応メカニズムの解析—多機能複合金属不斉触媒

LaNa<sub>3</sub>tris(binaphthoxide) 錯体(LSB)はLLBと同様、塩化ランタンの7水和物もしくはLa(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>より容易に調製可能な錯体である。本LSBを用いる触媒的不斉マイケル反応の反応メカニズムを解明するためには、触媒構造を解明することは不可欠である。

しかしながら、Figure 14に示す結果が得られた当時、当研究室の鈴木、伊藤らは希土類塩化物からLnNa<sub>3</sub>tris(binaphthoxide)錯体(LnSB)を調製していたため、ランタン以外のLnSBの結晶化には成功していたものの、LSBそのものの単結晶を得ることに成功していなかった<sup>14)</sup>。筆者は、LSBをLa(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>より調製することにより、LSBの結晶化に成功しFigure 16に示す構造を明らかにすることに成功した<sup>17)</sup>。本LaNa<sub>3</sub>tris(binaphthoxide)錯体(LSB)の構造は、先に鈴木、伊藤らが解明、報告したLnSBの構造に極めて類似しており、希土類金属を中心に不斉リガンドのビナフトールが3分子、アルカリ金属が3原子取り込まれ、さらに希土類金属上には1分子の水が配位している特徴的な構造を有するものである。

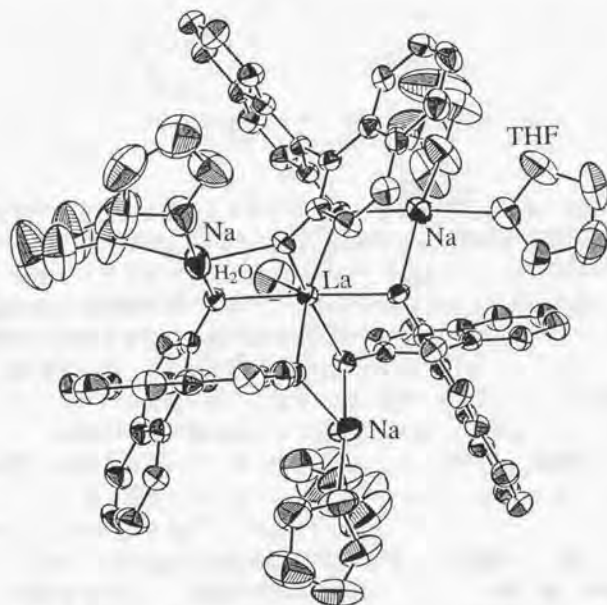
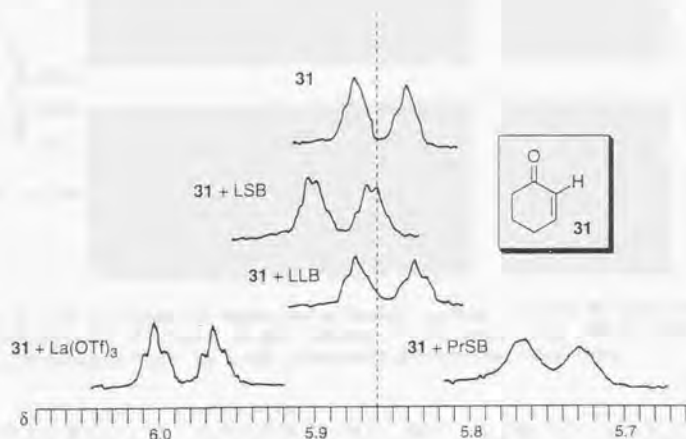


Figure 16. X-ray Structure of LaNa<sub>3</sub>tris(binaphthoxide) complex (LSB)

次に、LSBを用いる触媒的不斉マイケル反応の反応メカニズムについて詳細な検討を行った。LSBの結晶構造を基にすると、錯体の外側に存在し、塩基性の強いナトリウム-酸素結合からマロネートのナトリウムエステルエノラートが生じていると考えられる。一方、中心に存在する希土類元素の役割は、結晶構造からは容易には理解できず、Figure 17のようなNMR実験を行った。

Figure 11. Chemical shift of  $\alpha$ -proton on cyclohexenone (**31**).



まず、種々のルイス酸と基質のシクロヘキセノン(**31**)を混合すると、**31**の $\alpha$ 位のオレフィン性プロトンは低磁場側にシフトした。又LSBと**31**を混合して同様にNMRを測定すると、この場合も $\alpha$ 位のプロトンは低磁場側にシフトした。これだけでオレフィン性プロトンのLSBによる低磁場側へのシフトの原因を明言することはできないが、LSBとほぼ同様な構造と機能を有しているPrSBを用いると、この場合にはプロトンの高磁場側へのシフトが観測された。この高磁場側へのシフトはPrの疑コンタクトシフトによるものと考えられ<sup>20</sup>、エノンが錯体中央に位置するPrに配位していることを示唆するものである。すなわち、錯体中の希土類金属はルイス酸としてエノンの活性化と、カルボニルの配向を規制する役割を果たしていることになる。これに対して、触媒的不斉マイケル反応で不斉を誘起しないLLBを用いると、化学シフトに変化は見られず、LLB中のLaにはエノンが配位できないことを示している。

以上のことを基に、Universal Force Field(UFF)<sup>21</sup>を用いて両基質(**31**, **32**)を取り込んだ状態の分子力場計算を行った。実際の計算においては、Figure 16に示したLSBの結晶構造を部分安定構造として再現できるようにUFFのパラメータの調整を行った後、一つのナトリウムに結合しているTHFを取り去り、かわりにジメチルマロネート(**32**)をナトリウムエノラートとして取り込ませた。一方のシクロヘキセノン(**31**)は、カルボニル基を中心金属のランタンの方向に向くように取り込ませ、その後マイケル反応を行う際の反応点が2.5Åになるように固定した。Monte Carlo法により最安定構造を計算したところ、実験事実に見合うモデルの方がエナンチオマーを生じるモデルよりも4.9kcal/mol安定であることが示された (Figure 18)。



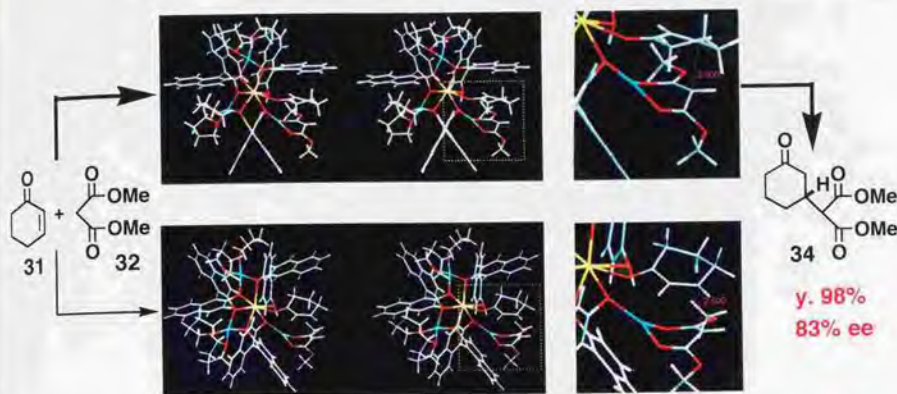


Figure 18. UFF computational simulations of Michael reaction of **31** with **32** catalyzed by (R)-LSB. Top: Pro-(R)-model (favorable model). Bottom: Pro-(S)-model (unfavorable model). Enlarged pictures of the reaction sites are drawn in the each right side of the stereoviews.

これは、触媒中に取り込まれた複数の異種金属が、分子間反応における反応場の固定のみならず、両反応基質の活性化をも行うことが示された初めての例である。即ち、LSBは酵素反応にも似た多点制御の多機能複合金属不斉触媒として室温においても非常に高い不斉収率で目的物を与える触媒的不斉マイケル反応を可能にしている。Figure 19にはLSBがマイケル反応を触媒する際のモデルを左側に、右側には、天然に存在する酵素 (carboxypeptidase A) が複数の作用点でペプチドを加水分解する図を示す。どちらも、複数の作用点で基質の認識活性化を行うことで遷移状態の安定化をもたらし、反応が速やかに進行するようになっている<sup>22)</sup>。

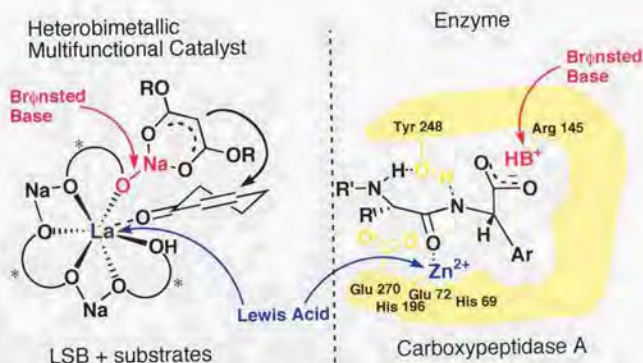
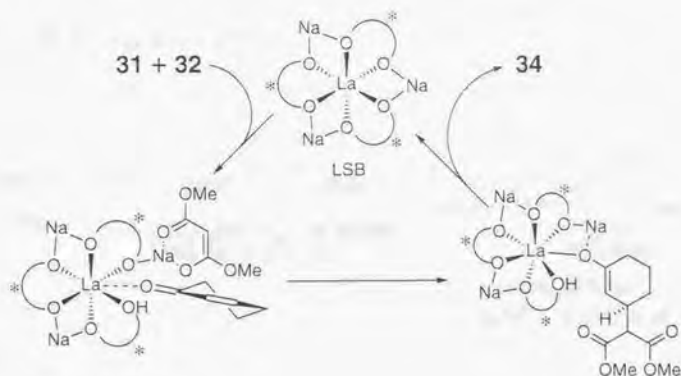


Figure 19. Heterobimetallic multifunctional catalyst

この節の反応メカニズムの解明研究の最後として、現在筆者が想定しているLSBによって触媒される触媒的不斉マイケル反応の触媒サイクルをScheme 19に示す。

Scheme 19. Proposed catalytic cycle of the asymmetric Michael reaction promoted by LSB.



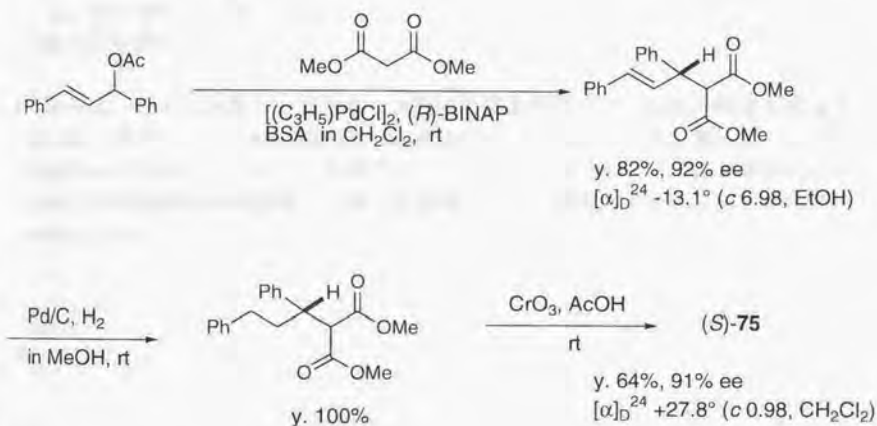
すなわち、LSBはマロネートと反応してナトリウム-エノラートを生じる。一方、エノンは中心金属のランタンのルイス酸性によって活性化され、面選択的に先に生じたナトリウム-エノラートの求核攻撃を受ける。最終的には、マイケル成績体のエノラートがナトリウム-エノラート生成時に生じたフェノール性プロトンを受け取ることでマイケル成績体として触媒LSBから解離し、LSBが再生するというものである。

第四節 第二章で得られた化合物の光学純度と絶対配置の決定法

環状エノンを用いて得られた化合物については、第一章と同様にして決定した。

鎖状のエノンであるカルコン(55)より得られたマイケル成績体75の光学純度は光学活性カラム(DAICEL CHIRALPAK AS)を用いた高速液体クロマトグラフィーによって決定した。絶対配置についてはScheme 20に示すように別法により75を調製し、比旋光度を比較することにより決定した。

Scheme 20. Absolute Configurations of 75



## 第五節 第二章のまとめ

以上まとめると第二章は次のように要約できる。

LaNa<sub>3</sub>tris(binaphthoxide)錯体(LSB)が、触媒的不斉マイケル反応に極めて有用であることを見いだした。本反応も第一章でのalkali-metal-free La-BINOL錯体と同様、

- 1) 再現性が高い。
  - 2) 極性溶媒 (THF) 中で反応が行える。
  - 3) 広範囲の基質に適用できる。
  - 4) 高濃度の反応でも不斉収率は変化しない。
  - 5) 無水条件を必要としない。
- などの特徴を有していた。

さらに、LSBの結晶化に成功し、X線結晶構造解析によりLSBの構造を決定することに成功した。NMR実験、Universal Force Fieldを用いた実験により、中心金属がルイス酸としてエノンを活性化していることを示し、本錯体が酵素反応にも似た多点制御の多機能複合金属不斉触媒<sup>23)</sup>として機能していることを初めて明らかにした。



### 第三章 AlLibis(binaphthoxide)錯体(ALB)

#### 第一節 AlLibis(binaphthoxide)錯体(ALB)の開発

多機能複合金属不斉触媒の概念は、希土類金属を中心金属とする錯体に限ったものではない。筆者は、この概念を他の金属群からなる不斉金属触媒の開発に応用することを次に計画し、新たな多機能複合金属触媒として中心金属がアルミニウムからなる錯体の開発を行った。中心金属にアルミニウムを選択した理由は、次の通りである。まず、第1章では、アルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体を開発し希土類アルコキシドの塩基性を用いる触媒のマイケル反応の開発を示した。特にランタン：ビナフトールの比が2：3の比を有する錯体からも触媒的不斉マイケル反応が進行するという事実は、ランタン-ビナフトキド結合自体が塩基性を有していることを示している。一方、第2章では、LaNa<sub>3</sub>tris(binaphthoxide)錯体LSBを用いる触媒的不斉マイケル反応を示した。ここでは塩基性を担うのはナトリウム-ビナフトキド結合であり、ランタンはルイス酸として機能している。しかし第1章の実験事実から考えた場合、LSB中のランタン-ビナフトキドにも塩基性が内在しており、もしランタン-ビナフトキド結合が塩基性を示し解離するならば、錯体構造が崩れることを意味している。そこで、中心金属には金属-フェノキシド結合に本質的に塩基性を有していない金属を選択することにした。アルミニウムは、酸素親和性が高く、強いルイス酸性を有し、アルミニウム-フェノキシド結合には塩基性がないことから、中心金属として最適であると考えた。

まず、光学活性アルミニウム錯体をジイソブチルアルミニウムヒドリド(DIBAH)を出発原料に用いてScheme 21に示すような手法によりAl-M-(R)-BINOL錯体Iを種々調製、触媒的不斉マイケル反応への適用性を検討した<sup>24)</sup>。

Scheme 21. Preparation of Al-M-(R)-BINOL Complex from DIBAH

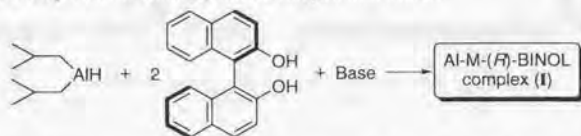


Table 8. Catalytic asymmetric Michael reaction promoted by Al-M-(R)-BINOL complex

entry	base	time (h)	yield (%)	ee (%)
1	BuLi	72	88	99
2	NaO- <i>t</i> -Bu	72	50	98
3	KHMDS	72	43	87
4	Ba(O- <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub>	6	100	84

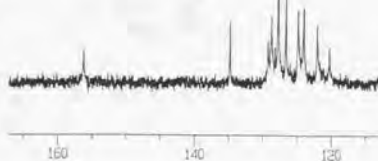
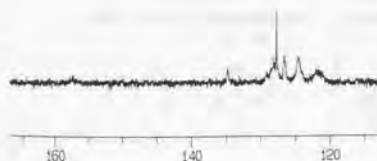
その結果、アルミニウムに対し2当量のビナフトールを作用させ、塩基性試剤としてBuLi、NaO-*t*-Bu、KHMDS、Ba(O-*t*-Bu)<sub>2</sub>などを導入した錯体が触媒的不斉マイケル反応に極めて有効であることがわかった(Table 8)。このことは、先のLnM<sub>3</sub>tris(binaphthoxide)錯体(LnMB)ではアルカリ金属によって反応特性が著しく変化したのに対し、今回のアルミニウム錯体では塩基性を担う金属の種類にかかわらず高い不斉が誘起された点で特徴的である。又、塩基性試剤としてBa(O-*t*-Bu)<sub>2</sub>を用いた場合には、6時間の反応時間で定量的に目的物を得ることができた。しかしながら若干の不斉収率の低下を招いたため、最も不斉収率の高かったリチウムを塩基性試剤に用いて以後は検討することにした。

触媒的不斉マイケル反応では、アルミニウムとビナフトールの比が1:2にすることで、極めて高い不斉が誘起され、1:1の比では不斉は全く誘起されない。ビナフトール誘導体を不斉リガンドとする光学活性アルミニウム錯体の開発は数多く為されているが、それらはすべてアルミニウムとビナフトールの比を1:1にした錯体であり、アルミニウムとビナフトールの存在比を変えるだけで大幅な不斉誘起能が発現できることは興味深い。また、1:3とビナフトールの比を増やすとFigure 20に示すように<sup>13</sup>C-NMR上で過剰のビナフトールの存在が確認された。以上のことから、本錯体はアルミニウム:ビナフトール=1:2の錯体であることが示唆された。

Figure 20. <sup>13</sup>C-NMR Spectra of Al-Li-BINOL Complexes

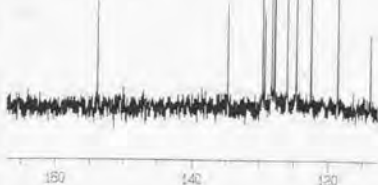
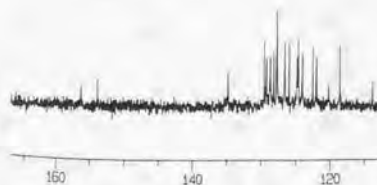
a) Al:BINOL = 1:1

b) Al:BINOL = 1:2



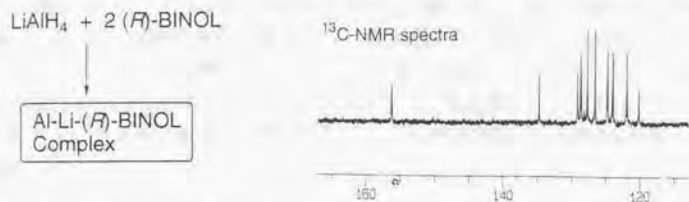
c) Al:BINOL = 1:3

d) BINOL



1の構造をアルミニウム：リチウム：ピナフトール=1：1：2の錯体であると仮定すると、より簡便な錯体調製が可能であると考えられた。すなわち、 $\text{LiAlH}_4$ に対し(*R*)-BINOLを2モル当量作用させるというものである。Figure 21に示したNMRでは、Figure 20に示した錯体よりも効率良く純度の高い錯体が調製できていることがわかる。

Figure 21. Improved Method for the Preparation of Al-Li-(*R*)-BINOL Complex



このようにして調製した錯体を用いてシクロヘキセノン(31)とジベンジルマロネート(61)との触媒的不斉マイケル反応を行うと室温にて反応させたにもかかわらず、対応するマイケル成績体67が88%化学収率、99%不斉収率で得られた。これは、これまで種々開発されてきた触媒的不斉マイケル反応のなかで最も高い不斉収率である。本手法によって調製したAl-Li-BINOL錯体を用いて検討した触媒的不斉マイケル反応の結果をTable 9にまとめて示すが、いずれの系においても室温下非常に高い不斉収率が達成された。

Table 9. Catalytic Asymmetric Michael Reactions Promoted by Al-Li-(*R*)-BINOL Complex (10 mol %)

entry	enone	Michael donor	product	time (h)	yield (%)	ee (%)
1				72	84	91
2				60	93	91
3				72	88	99
4				72	90	93
5				72	87	95

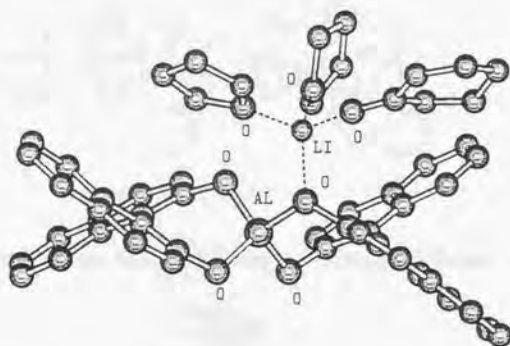
All reactions were carried out at room temperature.

### 第二節 錯体構造の解明と反応メカニズムの解析

このように非常に高い不斉収率を達成できる光学活性アルミニウム錯体を、高い純度で調製できる様になったため、次に $\text{AlLi}(\text{R})\text{-BINOL}$ 錯体1の構造を決定すべく種々検討を行った。

まず、 $\text{LiAlH}_4$ と2当量のBINOLから調製した錯体に対しシクロヘキセノン(**31**)を作用させると、錯体の結晶性が向上することを見いだした。**31**を3当量共存させることにより、通常用いている $\text{AlLi}(\text{R})\text{-BINOL}$ 錯体の0.1 M溶液を室温にて静置するだけで錯体の結晶化に成功し、X線結晶構造解析により錯体構造の決定を行った(Figure 22)。錯体中アルミニウムは4配位の状態にあり、結晶化の際に添加したシクロヘキセノン(**31**)はリチウムに配位していた。アルミニウム-酸素間の平均距離は、いずれも1.75Åであり、一方リチウム-酸素間の距離は2.00Åと長く、この錯体が $\text{Li}^+$ と $\text{Al-2BINOL}$ のイオン性錯体であることを示唆していた。

Figure 22. X-ray Structure of  $\text{AlLi}(\text{binaphthoxide})(\text{cyclohexenone})(\text{thf})_3$



さらに、通常0.1Mの錯体溶液を0.2 Mに濃縮すると、シクロヘキセノンを共存させずとも錯体を結晶化できることを見だし、最終的な錯体構造を再びX線結晶構造解析により決定することに成功した。結晶中2分子の錯体が1つの単位格子内にパッキングされており、結晶溶媒としてTHFが単位格子あたり3個含まれていた(Figure 23)。パッキングされている2分子の錯体の片方を抜き出したのがFigure 24である。このときの構造は先のシクロヘキセノンがTHFに置き変わった構造を有しており、アルミニウム-酸素間の平均距離は1.73-1.78Åであったこと、リチウム-酸素間の距離は1.92-1.99Åと長く、この錯体が $\text{Li}^+$ と $\text{Al-2BINOL}$ のイオン性錯体であることなどは、非常に良く似た構造を有しているものであった。このようにして決定した錯体を $\text{AlLi}(\text{binaphthoxide})$ 錯体として以下ALBと表記することにする。



Figure 23. Packing diagram of AlLibis(binaphthoxide) complex

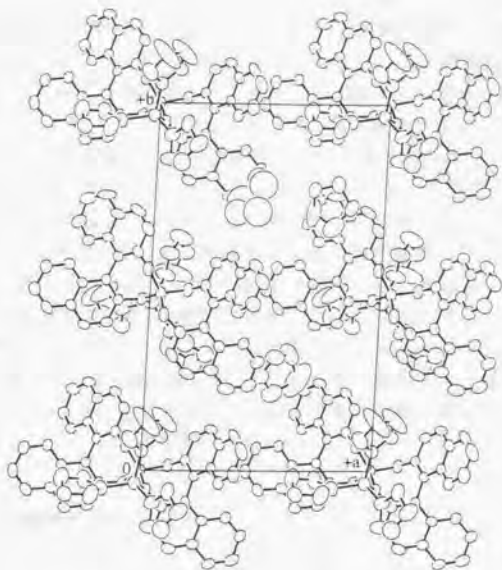
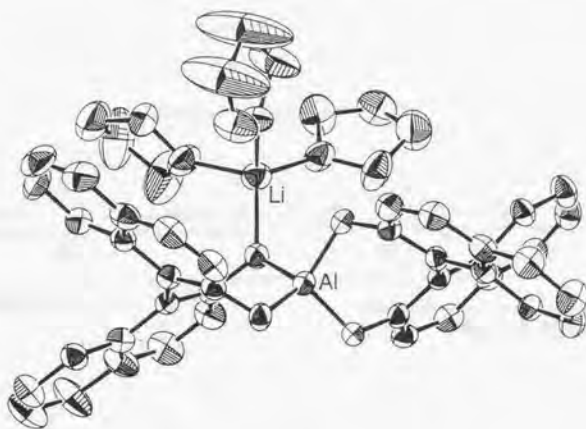
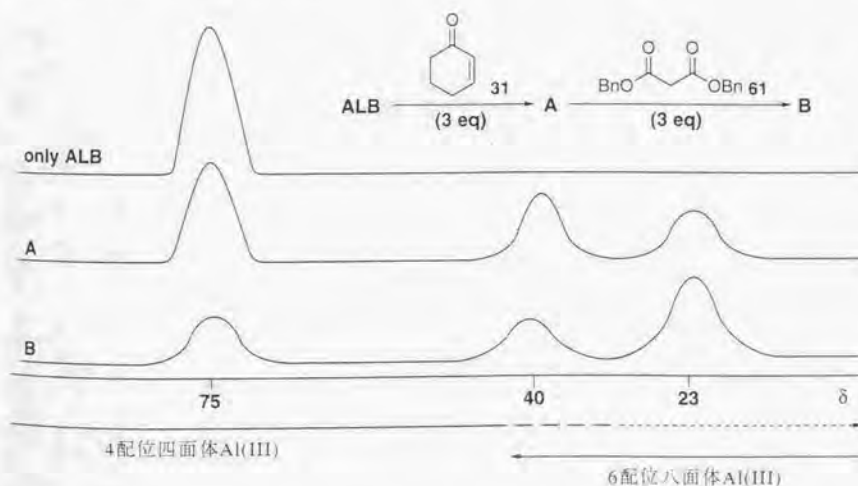


Figure 24. ORTEP view of the molecular geometry for AlLibis(binaphthoxide) complex (ALB)



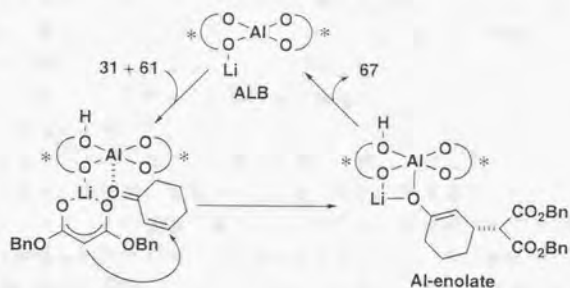
このALBから触媒的不斉マイケル反応が進行するとき、リチウム(1.0)とアルミニウム(1.5)の電気陰性度を考えると、リチウムエノラートから反応が進行しているものと考えられる。しかしながら、中心金属のアルミニウムが果たしている役割についてはX線結晶構造解析の結果では理解できなかったため、シクロヘキセノン(**31**)とALBとの溶液中での相互作用を検証するため $^{27}\text{Al}$ -NMR実験を行った。 $^{27}\text{Al}$ は天然存在比100%で相対感度も大きい測定しやすい核種である。(ただし $I = 5/2$ であるため、対称性の低い化合物では線幅が広がる。) アルミニウムは3, 4, 5, 6の配位数をとることができ、配位数が減少するにつれて、そのNMRピークは低磁場へシフトする傾向を示す<sup>21)</sup>。ALBはTHF中において $\delta 75$  ( $S_0$ )に一本の幅広いピークを与えた。これに対し三当量の**31**を加えてNMRを測定すると $\delta 40$  ( $S_1$ )と $\delta 23$  ( $S_2$ )の二本のピークが新たに観測された。さらに、触媒的不斉マイケル反応の反応条件下では $S_2$ に対応するピーク強度が増大した。先にも示したように6配位アルミニウム錯体の化学シフトは4配位錯体よりも高磁場に存在することから、これらのNMR実験は反応系中に6配位のアルミニウム錯体が存在していることを示唆しているものと思われる。即ち、ALBも中心金属のアルミニウムにシクロヘキセノンが配位して触媒的不斉マイケル反応が進行しているものと考えられ、複合多機能金属不斉触媒として機能することで室温下においても非常に高い不斉収率にてマイケル成鎖体を与えることを可能にしているものと考えられる。

Figure 25.  $^{27}\text{Al}$ -NMR Study on ALB



以上の結果から第二章と同様にして触媒的不斉マイケル反応の反応メカニズムを考えると、マロネートのリチウムエノラートがアルミニウムに配位したエノンに反応し、アルミニウムエノラートを經由して反応が進行しているものと考えられる(Scheme 22)。筆者は、アルミニウムエノラートがアルカリ金属や希土類金属のエノラートに比べてプロトン化に対しかなり安定であることに注目し、中間体として生じているはずのアルミニウムエノラートのアルデヒドによる捕捉を計画した。

Scheme 22. Possible mechanism for the catalytic asymmetric Michael reaction promoted by ALB



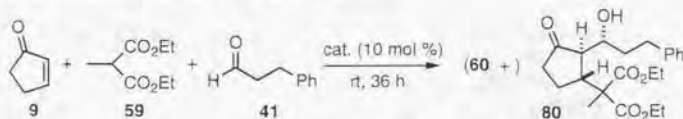
### 第三節 触媒的不斉マイケル-アルドール反応

通常、アルデヒドとエノンではアルデヒドの方が反応性が高いと考えられる。したがってアルデヒドとエノンの共存下にマロネートのエノラートを作用させると、アルデヒドと反応してアルドール成績体を主生成物として得られるであろうと推測できる。しかし、筆者がアルデヒドとマロネートをALBで処理したところ、TLC上では、アルドール成績体が観測されるものの、反応は完結せずしかも単離操作中に原料に戻ってしまった。このことは、マロネートとアルデヒドの反応は塩基性条件下平衡状態にあり、容易にレトロアルドール反応を起こすことを強く示唆している。筆者は、前節の反応メカニズムの考察においてALBを触媒に用いた場合にプロトン化に安定なアルミニウムエノラートの生成を想定し、アルデヒドによるエノラートの捕捉を計画した。しかも都合の良いことに、本節導入部で述べたようにアルデヒドとマロネートの反応は平衡状態にありアルドール反応が一方的に進行することはないことが示された。

以上の様な考察を基に、これまでに例のない触媒的不斉なタンデム型マイケル-アルドール反応の開発を計画した。

この目的に当初、シクロヘキセノン(31)を用いて検討を行っていたが、ALBによる触媒的不斉マイケル反応自体が、室温下かなり長い反応時間を要するためアルデヒドによるアルミニウムエノラートの捕捉の試みでも十分な反応性が得られず、目的のマイケル-アルドール成績体は低化学収率でしか得られなかった。一方、反応性の高いシクロペンテン(9)を用いると、期待したとおりシクロペンテン(9)、ジエチルメチルマロネート(59)、ヒドロシナムアルデヒド(41)を10 mol %のALBを用いて反応させたところマイケル-アルドール反応が触媒的不斉に進行し、三成分連結体80を64%化学収率、91%不斉収率で得ることに成功した。さらに非常に興味深いことには、得られた成績体80は単一の立体を有していた。一方、LLB, LSBないしはアルカリ金属を含有しないランタン-BINOL錯体では、これら三成分連結反応には適さなかった。これらの希土類錯体では、中間体として酸性度の高いプロトンに対して不安定な塩基性希土類エノラートを経るために効率良く中間体のエノラートをアルデヒドで捕捉できないのであろう。

Table 10. Tandem Michael-aldol reactions



cat	60		80	
	yield (%)	ee (%)	yield (%)	ee (%)
(R)-ALB	7	90	64%	91
(R)-LLB	46	3	30% <sup>a</sup>	—
(R)-LSB	73	86	trace	—
La-(R)-BINOL <sup>b)</sup>	57	83	trace	—

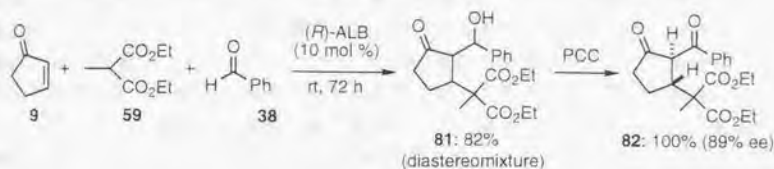
a) inseparable mixture

b) alkali metal free La-BINOL complex



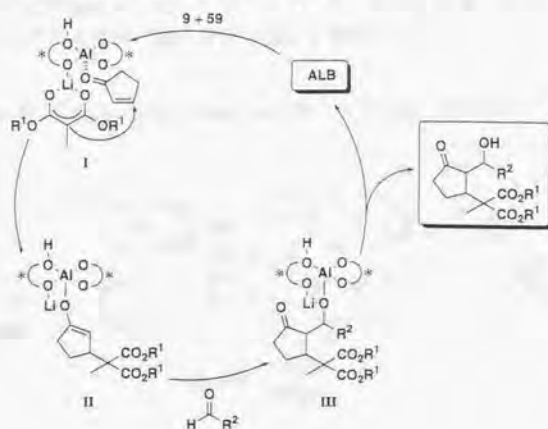
アルデヒドとしてベンズアルデヒド(**38**)を用いると三成分連結体**81**が82%化学収率で得られた。**81**は立体異性体の混合物であったが、**81**に対し定量的に酸化処理を行い、単一成績体**82**を89%不斉収率で得ることに成功した(Scheme 23)。これは、タンデムに触媒的不斉マイケル-アルドール反応が進行した初めての例であり、ALB以外の光学活性希土類錯体では達成できないALB特有の機能である。

Scheme 23. Three-component coupling reaction using benzaldehyde (**38**) as an electrophile.



このように、ALBは触媒的不斉マイケル反応において極めて高い不斉を誘起できるのみならず、極めて特徴的な初の触媒的不斉マイケル-アルドール反応をも可能にした<sup>30)</sup>。しかしながら、現状で解決されていない幾つかの問題もある。それは、先にも触れたように用いられるエノンは反応性の高いシクロペンテノンに限られることであり、もう一つはメチルマロン酸ジアルキルに基質が限定されることにある。通常のアシル置換を有さないマロネートでは専らマイケル成績体が得られるのみであり、マイケル-アルドール成績体は低収率でしか得られない。後者のメチルマロン酸ジアルキルに基質が限定される理由は定かではないものの、想定される反応メカニズム(Scheme 24)を基にすると、次のように考えることができる。

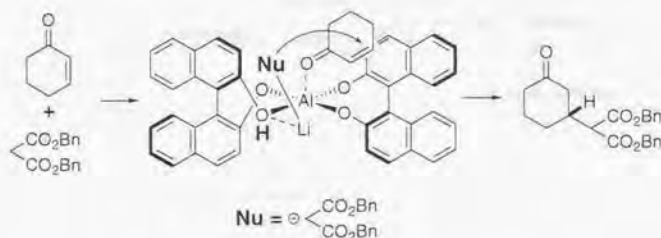
Scheme 24. Possible mechanism for the catalytic asymmetric tandem Michael-aldol reaction promoted by ALB.



すなわちScheme 24に見られるように、まずジエチルメチルマロネート(59)がALBと反応してリチウムエノラート(I)を与える。エノラート(I)がアルミニウムに配位したシクロペンタメテン(9)とエナンチオ面選択的に反応し、アルミニウムエノラート(II)を与える。さらに、このアルミニウムエノラート(II)がアルデヒドと反応する。現在のところこの段階でアルミニウムアルコキシドとリチウムアルコキシドのどちらが生成してくるのかは不明であるが、最終的に生じたアルコキシド(III)が初めのリチウムエノラート生成の為に生じたBINOL上の酸性なプロトンを受取り成績体が錯体から解離し、触媒サイクルが成立する。先のマロネートを直接用いるとタンデム反応が進行せずマイケル成績体しか得られない問題は、アルミニウムエノラート(II)がアルデヒドと反応する前にプロトン化を受けマイケル成績体が錯体から解離してしまうためであると考えられる。ジエチルメチルマロネート(59)との基質の差を考慮すると、おそらくはマロネートを直接使った場合にはアルミニウムエノラート(II)の状態で、まだマイケル成績体の分子内に酸性プロトンを持しているためにアルミニウムエノラートのプロトン化が優先してしまうのであろう。

以上、NMR実験及び触媒的不斉マイケル-アルドール反応が効率的に進行したことから、ALBを用いる触媒的不斉マイケル反応ではアルミニウムが6配位中間体を経て反応が進行していると考えられる。さらに用いた不斉リガンドのピナフトールの絶対配置と得られるマイケル成績体の絶対配置の関係から、筆者はエノンの面選択の機構をFigure 26のように考えている。すなわち、マロネートはALBに存在する最も塩基性の強いリチウム-酸素結合に塩基性により脱プロトン化され、リチウムエノラートを生成する。一方、シクロヘキセノン錯体の中心に位置するアルミニウムのルイス酸性によって、活性化される。この活性化されたシクロヘキセノンに対しリチウムエノラートが反応するわけであるが、このとき不斉リガンドのBINOLのナフチル環によってシクロヘキセノンのπ面的一方が規制され、エノラートはシクロヘキセノンのパイ面選択的に求核攻撃を行うことになる。Figure 26に見られる方向でマイケル反応が進行するならば、BINOLの絶対配置とマイケル成績体の絶対配置の関係を説明できる。

Figure 26. A Proposed Mechanism for the Enantioface Selection



#### 第四節 第三章のまとめ

以上まとめると第三章は次のように要約できる。

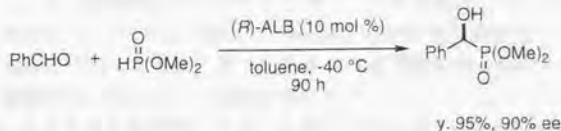
$\text{LiAlH}_4$ と2当量のBINOLから容易に調製可能な $\text{AlLibis}$ (binaphthoxide)錯体(ALB)の開発に成功し、ALBを用いることで室温下に反応を行っても非常に高い不斉収率でマイケル成錯体が得られる触媒的不斉マイケル反応の開発に成功した。

本触媒的不斉マイケル反応の反応メカニズムを検討した結果、ALBが新規な複合多機能金属不斉触媒であることを明らかにした。さらに、中間体として生じるアルミニウムエノラートをアルデヒドで捕捉することにより、初めてのタンデムな触媒的不斉マイケル-アルドール反応の開発に成功した。これらの結果は、複雑な生理活性化合物合成のための新規手法になるものと考えている。

#### 参 考

実際、当研究室において、清水らにより触媒的不斉マイケル反応を鍵工程とするツビホリンを始めとするアルカロイド類の触媒的不斉合成研究が、また山田により、プロスタグランジン類の触媒的不斉合成が触媒的不斉マイケル-アルドール反応を用いて研究されている。

さらに、共同研究者の坊ヶ内は本錯体がアルデヒドの触媒的不斉ヒドロホスホニル化反応に有用であることを見だし報告している<sup>27)</sup>。



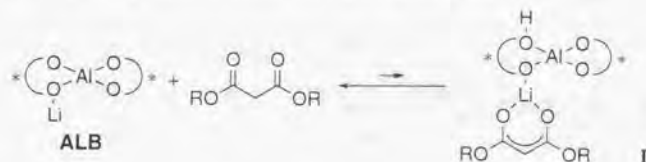
#### 第四章 第二世代ALB (ALB-II)

##### 第一節 ALBの活性化—ALB-IIの開発と反応の速度論的解析

第三章で述べたの様に、ALBは室温下にマイケル反応を行っても目的とするマイケル成績体を99% eeで得ることができる極めて優れた触媒であるが、触媒活性に問題があった。例えば10 mol %のALBを用いても、**67**の化学収率は88%に留まるということである。この問題点を解決するには、反応メカニズムを詳細に検討することが必要であった。

触媒的不斉マイケル反応におけるALBの作用機序を考えてみると、リチウム-酸素結合の塩基性は光学活性エノラートを生じさせるために不可欠である。そこで、中間体として生じているであろう光学活性エノラートの生成をNMR的に観測すべくALBとマロネートを混合して種々のNMR実験を試みた。しかし、対応するマロネートの光学活性エノラートの生成を観測することはできなかった。すなわち、ALBによりエノラートが生成する過程では、錯体上にフェノール性プロトンが生じることになり、おそらくはプロトン化される方向に平衡が偏っているためエノラートを観測できないのであろう (Scheme 25)。いかにして、効率良く光学活性エノラートを生じさせるかが本反応をよりスムーズに進行させるための鍵であると考えた。

Scheme 25. Equilibrium of malonate-ALB and the enolate



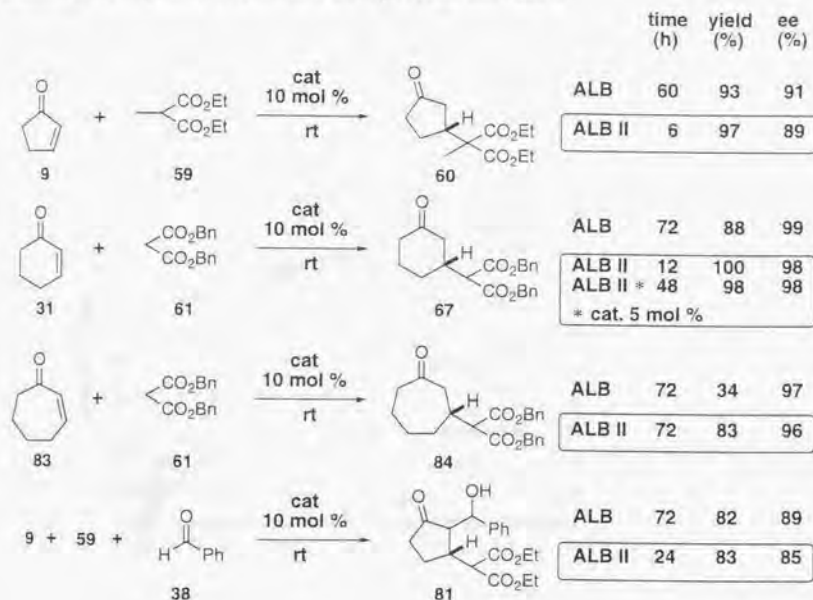
平衡をエノラート側に偏らせるべく種々検討を進めた結果、塩基性を高める目的でALBに対しNaO-*t*-Buを0.9モル当量添加すると、マイケル反応が速やかに進行し、しかも得られるマイケル成績体の不斉収率は全く低下しないことを見いだした。これは、系全体の塩基性が高まることでエノラートの生成が促進され、フェノール性プロトンがI上から除去されることで触媒活性種の存在比が増したためであると考えられる。加える塩基としては、NaO-*t*-Bu以外にも、BuLi、KHMDSなどが使用可能であり、第三章の結果と同様に中心金属をアルミニウムに変えた錯体では塩基性を担う側のアルカリ金属の種類にはあまり影響を受けないという結果が得られた。

以後、ALBにほぼ当量の塩基性アルカリ金属試剤を添加して得られた高活性の触媒を第2世代ALBとし、ALB-IIと表記することにする。Scheme 26には、塩基性アルカリ金属試剤にNaO-*t*-Buを0.9当量作用させたものをALB IIとして用いた場合の結果をまとめて示す。シクロペンテノン(**9**)、シクロヘキセノン(**31**)さらにはALB単独では十分満足行く化学収率で目的物の得られなかったシクロヘプテノン(**83**)を用いた場合にもALB IIを用いることで著しい反応の加速が確認され、いずれの場合にも不斉収率の低下はほとんど観測されなかった。また、**31**を用いた反応では5 mol %に触媒量を減じることにも成功



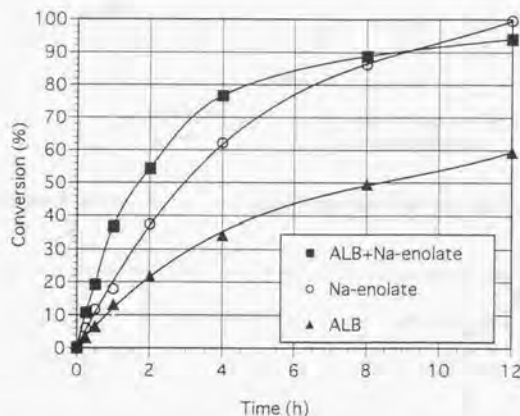
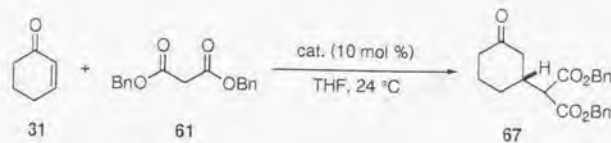
した<sup>28)</sup>。(現在、共同実験者の清水により本手法を用いた触媒的不斉マイケル反応の最適化が検討され、モレキュラーシーブスを添加して反応を行うことにより、わずか0.3 mol %でも十分な触媒活性が得られることが明らかになっている。)さらには、第三章で触れた触媒的不斉マイケル-アルドール反応にもこのALB IIの手法が適用でき、反応を加速することに成功した。

Scheme 26. Comparison of Catalytic Activity of ALB and ALB II



しかし、なぜ不斉収率に変化が見られないのであろうか。当然のことではあるが、不斉空間に存在しない塩基からはアキラルなエノラートが生じ、またアキラルなエノラートが触媒量存在するだけでマイケル反応は速やかに進行してラセミ体の成績体を与える。実際の触媒的不斉マイケル反応において、ALBとALB IIを用いて反応を行った場合にどのくらいの触媒活性の差が見られるのかを速度論的解析を行うことで検証してみることにした。まず、Figure 27では、ALB、ALB-II及びNaO-*t*-Buを各々10 mol %用いて反応を行った場合のマイケル成績体 $67$ の生成量の変化について、時間軸を横軸にとって表わした。ALB単独では、72時間反応させても十分満足の行く化学収率には達していないことが分かる。一方、ALB-IIでは12時間でほぼ反応は終了した。このとき、上述したようにマイケル成績体の不斉収率の低下は観測されなかった。

Figure 27. Time course of catalytic Michael reaction.



さらに、NaO-*t*-BuはALB-IIに匹敵する活性をもって**67**を生成させることが分かった。にもかかわらず、不斉収率が低下しない先の実験事実、ALBとNaO-*t*-Bu等の塩基（ないしはアキラルなエノラート）の間に完全な分子会合が存在し、反応系中には解離したアキラルな塩基ないしはエノラートは存在していないことを示している。実際、ALB (1 mol %)に対し**61**のナトリウムエノラート (0.9 mol %)を添加して、**31**と**61**を反応させても、化学収率98%、不斉収率98% eeで目的物を得ることができた。

次に、Figure 27の結果を基にしてALB及びALB IIによって進行する触媒的不斉マイケル反応の速度論的な解析を行った。Figure 28及びFigure 29にみられるように、ALB、ALB-II共に2次反応として解析でき、各々の反応速度定数は $k_{\text{ALB}} = 0.273 \text{ M}^{-1}\text{h}^{-1}$ 、 $k_{\text{ALB/Na-enolate}} = 1.66 \text{ M}^{-1}\text{h}^{-1}$ であった。尚、本触媒的不斉マイケル反応は、ラセミ体のマイケル成續体を反応条件下に処理しても光学純度が変化しないことから、レトロマイケル反応の存在は無視できるものと考えられる。

Figure 28. ALB-Catalyzed Asymmetric Michael Reaction

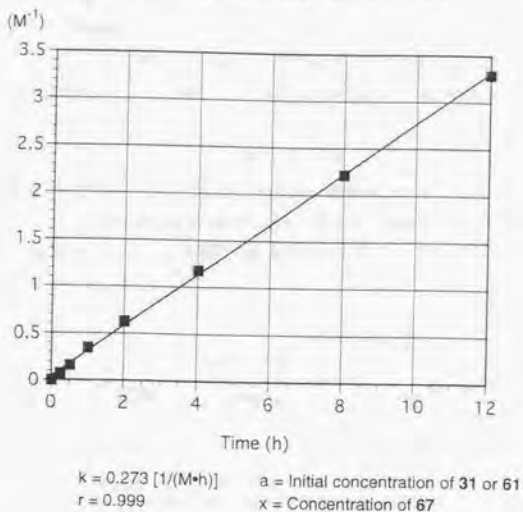
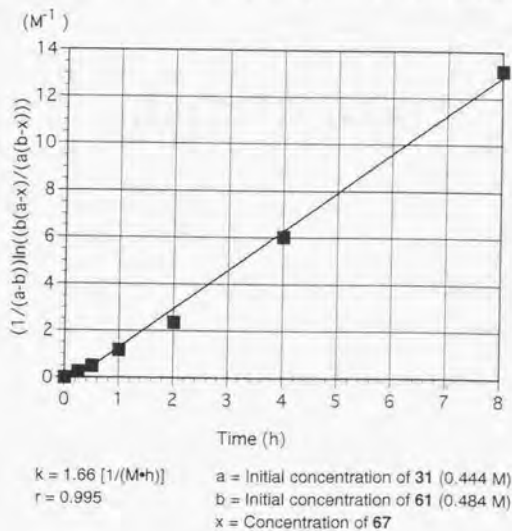


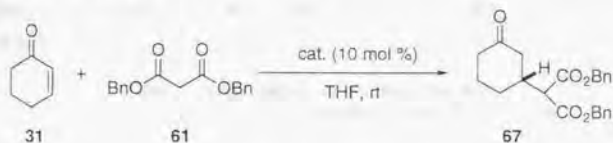
Figure 29. ALB+Na-malonate-Catalyzed Asymmetric Michael Reaction



以上の速度論的解析を含めた実験事実、ALBと塩基性アルカリ金属試剤より新たな活性種が自己集合の作用により生成していることを示している。このような自己集合の作用を利用することで触媒活性を向上できるという知見は、他の触媒的不斉合成法の効率化や新規触媒のデザインに新たな指針を与えるものと期待される。また、機能を有する自己集合化合物の構築は、自己集合の化学からも非常に興味深いものである。

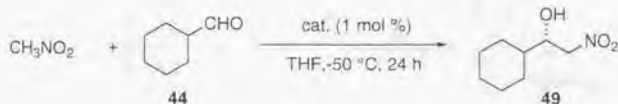
# 参 考

事実、当研究室にて報告している $\text{LaLi}_3\text{tri}(\text{binaphthoxide})$ 錯体(LLB)を用いる触媒的不斉ニトロアルドール反応、 $\text{GaNabis}(\text{binaphthoxide})$ 錯体(GaSB)を用いる触媒的不斉マイケル反応では、同様に塩基性アルカリ金属試剤を添加することにより大幅に触媒活性を向上させることに成功している<sup>29)</sup>。



GaSB: 143h, y. 45%, 98% ee

GaSB + Na-malonate(0.9 mol eq to GaSB): 21h, y. quant, 96% ee



LLB: y. 5.6%, 88% ee

LLB +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{BuLi}$ : y. 73%, 89% ee



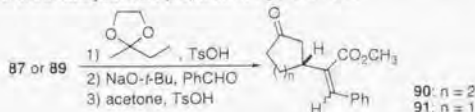
## 第二節 Horner-Wadsworth-Emmons試薬を用いる触媒的不斉マイケル反応

Horner-Wadsworth-Emmons試薬は、アルデヒドないしはケトンに対して用いられ、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物を得るためのオレフィン化試薬として有機合成化学上広く用いられている<sup>29)</sup>。一方、Horner-Wadsworth-Emmons試薬をエノンと反応させると1,2-付加体(Horner-Wadsworth-Emmons成績体)と1,4-付加体(Michael成績体)の生じる可能性が考えられる<sup>30)</sup>。実際、シクロヘキセノン(**31**)とトリメチルホスホノアセテート(**85**)をBuLi, NaO-*t*-Buなどの塩基で処理すると1,2-付加体(Horner-Wadsworth-Emmons成績体)(**86**)のみが得られた(Table 11, entries 1-3)。これに対し、筆者が開発してきた触媒的不斉Michael反応に有用な多機能複合金属不斉触媒を用いて反応を行ったところ、1,4-付加反応が進行するようになり、Michael成績体(**87**)が光学活性体として得られた。得られたマイケル成績体の不斉収率は、Horner-Wadsworth-Emmons反応を行うことで対応する $\alpha,\beta$ -不飽和エステル**90**もしくは**91**に誘導した後に、光学異性体分離カラムを用いて決定した(Table 11)。

Table 11. Regio- and Enantioselective Reaction of Horner-Wadsworth-Emmons Reagent **85** with Enones

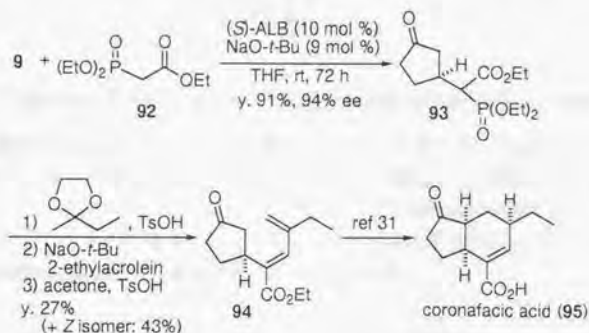
entry	cat. <sup>a</sup> (10 mol %)	temp. (°C)	time (h)	1,2-add. yield (%)	1,4-add. yield (%)	90 or 91 ee (%)
<b>31 + 85 → 86 + 87</b>						
1	BuLi	50	120	8	0	-
2	NaO- <i>t</i> -Bu	50	120	9	0	-
3	KO- <i>t</i> -Bu	50	120	8	2	-
4	alkali-metal-free La-BINOL	50	140	4	14	27
5	LSB	50	140	11	19	6
6	ALB	50	140	no reaction		
7	ALB+BuLi	50	140	3	58	98
8	ALB+NaO- <i>t</i> -Bu	50	140	0	64	99
9	ALB+KO- <i>t</i> -Bu	50	140	5	27	89
<b>9 + 85 → 88 + 89</b>						
10	ALB+NaO- <i>t</i> -Bu	rt	72	0	95	95

a: All chiral catalysts were prepared using (*R*)-BINOL.



第一章で開発したアルカリ金属を含まないLa-BINOL錯体や第二章のLaNa<sub>2</sub>tris(binaphthoxide) complex (LSB)では、マイケル成環体の化学収率、不斉収率ともに満足のできるものではなく、Horner-Wadsworth-Emmons成環体(86)の副生も見られた(entries 4, 5)。一方、第三章のAlLibis(binaphthoxide) complex (ALB)を用いると全く反応が進行しなかったのに対し(entry 6)、前節で開発に成功した、塩基性アルカリ金属試剤の添加によって活性化された第2世代ALB(ALB-II)を用いると50度に加温することで反応が進行するようになった。添加する塩基性アルカリ金属試剤としてBuLiを用いた場合には、87が化学収率58%、不斉収率98% eeにて得られ(entry 7)、NaO-*t*-Buを用いると化学収率58%、不斉収率98% eeで得られた(entry 8)。シクロペンテン(9)を用いた場合には、室温においても反応が進行し、化学収率95%、不斉収率95% eeにて目的物(89)を得ることに成功した(entry 10)。これは、Horner-Wadsworth-Emmons試薬を触媒的不斉にMichael付加させた初めての成功例である。これらの成環体は、種々の生物活性物質の合成中間体として有用と考えられ、実際、coronafacic acid(95)を短工程で触媒的不斉合成することに成功した(Scheme 27)<sup>31)</sup>。

Scheme 27. Catalytic asymmetric synthesis of coronafacic acid.



### 第三節 第二世代ALB(ALB-II)の構造解明と機構解析

塩基性アルカリ金属試剤の添加によって活性化された第二世代ALB(ALB-II)とどのような構造を有しているのであろうか。ALBのTHF溶液を0.01 Mに希釈し、塩基性リチウム試薬(MeLi, BuLi, もしくは2のLi-enolate)と混合して静置することで単結晶を得た。X線結晶構造解析の結果、アルミニウムに対し3分子のビナフトールが結合し、3原子のリチウムが含有された6配位アルミニウム錯体 $\text{AlLi}_3\text{tris}(\text{binaphthoxide})(\text{thf})_6$ (96)の構造が明らかとなった(Figure 29)。

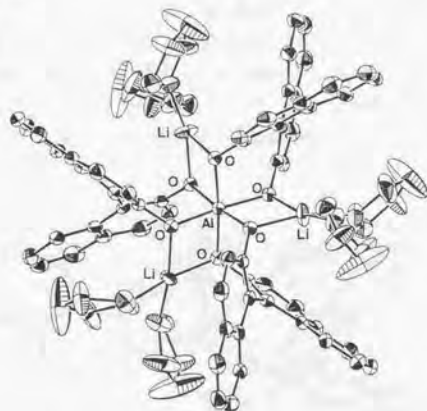
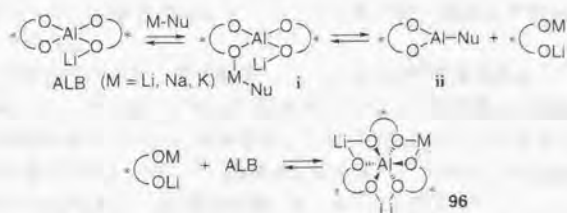


Figure 29. X-ray Structure of  $\text{AlLi}_3\text{tris}(\text{binaphthoxide})(\text{thf})_6$  Complex 96.

96の生成機構をScheme 28のように推測している。すなわち、ALB中のアルミニウムのルイス酸性のため、求核能をもつ塩基性リチウム試剤は中心金属のアルミニウムを求核攻撃し、ビナフトールのジリチウム塩がアルミニウム錯体から解離する。このビナフトールのジリチウム塩がもう一分子のALBと反応することにより $\text{AlLi}_3\text{tris}(\text{binaphthoxide})(\text{96})$ が生成するというものである。

Scheme 28. Proposed mechanism for the generation of  $\text{AlLi}_3\text{tris}(\text{binaphthoxide})$  complex 96



しかしながら、単離された**96**を触媒として**31**と**85**の反応を行ったところ、ALB-IIを用いた場合にほとんど生成しないHorner-Wadsworth-Emmons成績体**86**が13%の収率で得られ、目的の**87**の収率、光学純度は大きく低した。**(87: 28%, 57% ee)**。また、**9**と**85**の反応を行うと、得られるMichael成績体**89**の顕著な不斉収率の低下が観測された(78%, 12% ee)。**96**中のアルミニウムは6配位と既に配位飽和であり、エノンがアルミニウムに配位せずに進行する反応が競争しているために、**86**の副生や不斉収率の低下を招いているのであろう。すなわち**96**はALB IIではないと考えられる。ところで、**96**が生成する機構では、ビナフトールのジリチウム塩がアルミニウム錯体から解離する際に光学活性アルミニウム錯体**ii**が副生することになる。そこで、 $\text{AlMe}_3$ とビナフトールから錯体**ii**を調製した。錯体**ii**の構造は、X線結晶構造解析により明らかにし、推定していた錯体構造**ii**のdimerの構造を有し、さらにアルミニウム上にTHFが配位したら配位の光学活性アルミニウム錯体**97**であることがわかった(Figure 30)<sup>32)</sup>。

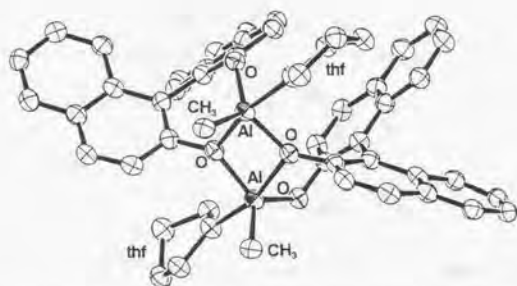


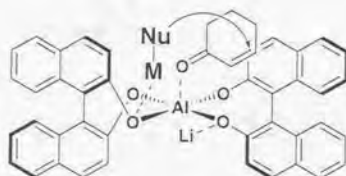
Figure 30. X-ray Structure of  $(\text{CH}_3)_2\text{Al}_2(\text{binaphthoxide})_2(\text{thf})_2$  Complex **97**.

そこで、**97**を $\text{AlLi}_3\text{tris}(\text{binaphthoxide})(\text{96})$ に共存させて、再度反応を検討したところ、**31**と**85**の反応ではHorner-Wadsworth-Emmons成績体**86**の副生は観測されず(**87: 54%, 96% ee**)、**9**と**85**の反応では**89**の不斉収率の低下も防ぐことができた(83%, 92% ee)<sup>7)</sup>。すなわち、実際の反応系中では、4配位アルミニウム錯体のALBと6配位の $\text{AlLi}_3\text{tris}(\text{binaphthoxide})$ の間に平衡が存在し、触媒的不斉マイケル反応はALBと塩基性アルカリ金属試剤もしくは求核剤のエノラートとの間で自己集合した錯体**i**から進行しているものと思われる。

以上のことを総合的に考え、現在推定しているALB IIの構造を踏まえた反応遷移状態モデルをFigure 31に示す。新たに加えた塩基性アルカリ金属試剤は、塩基性を向上させることにより光学活性エノラートを効率的に生成させ、目的の反応をスムーズに進行させているものと思われる。さらに、通常の塩基を用いるとHorner-Wadsworth-Emmons成績体**86**が得られるのに対し、ALB IIを用いると全く**86**が得られないことから、新たに加えられた塩基性アルカリ金属試剤は反応系中で単純な通常の塩基としては機能せず、



ALBと完全な自己集合を起こして新たな触媒の第二世代ALB(ALB II)となっているものと思われる。すなわち、Figure 31に見られるようにエノンはアルミニウムのルイス酸性によって活性化され、これにHorner-Wadsworth-Emmons試薬のエノラートが求核攻撃を行う。この時、通常は1,2-付加が優先しHorner-Wadsworth-Emmons成積体を与えるのに対し、ALB IIでは、エノンの活性化に伴う、エノンの反応性の変化、及び両反応基質の相対配置の制御によって1,4-付加のみが選択的に進行しているのであろう<sup>33)</sup>。(この構造は、第三章47ページにて提案したモデルと比較して、不斉環境にほとんど変化がなく、しかも錯体上に酸性のフェノール性プロトンを生じることがないため、結果として効率的に活性種を発生させたことになり目的のマイケル反応が速やかに進行するのであろう。)



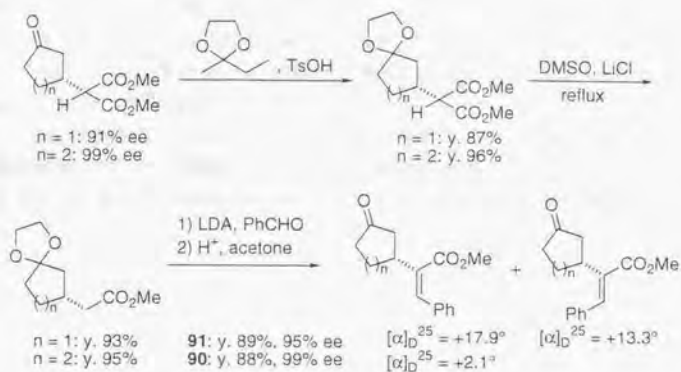
Nu = enolate

Figure 31. Proposed mechanism for the enantioface selection.

#### 第四節 第四章で得られた化合物の絶対配置の決定法

本章で得られた化合物の絶対配置は、ALB IIを用いて合成した絶対配置の決定している光学活性マイケル成績体より、Scheme 29のように**90**もしくは**91**に誘導して決定した。

Scheme 29. Determination of absolute configuration.



#### 第五節 第四章のまとめ

以上まとめると第四章は次のように要約できる。

AlLibis(binaphthoxide)錯体(ALB)を用いる触媒的不斉マイケル反応において、ALBとはほぼ当量の塩基性アルカリ金属試剤を添加することで、不斉収率を低下させることなく触媒活性を向上させることに成功した。

この、活性化された第二世代ALB (ALB-II)を用いることで、Horner-Wadsworth-Emmons試薬をエノンに対し位置選択的に触媒的不斉1,4-付加させることに初めて成功し、coronafacic acidの短工程触媒的不斉合成に成功した。

さらに、ALB-IIの構造を決定すべく、速度論的解析ならびに単離される錯体の各種X線結晶構造解析とそれらの触媒活性に基づき、ALBと添加した塩基性アルカリ金属試剤の間に完全な自己集合の作用が存在することを見出し、ALB IIの真の構造を提案した。

以上本論文をまとめると次のようになる。

- 1) 触媒の不斉マイケル反応に有用な触媒として  
alkali-metal-free La-BINOL錯体  
LaNa<sub>3</sub>tris(binaphthoxide)錯体(LSB)  
AlLibis(binaphthoxide)錯体(ALB)  
ALB + basic alkali metal reagent (ALB II)  
を開発し、極めて高い不斉収率を達成した。
- 2) LSBを用いる反応では、錯体構造に基づく反応メカニズムの考察により、本錯体が、錯体に取り込まれた複数の異種金属が各々異なった役割を担い、分子間反応において両反応基質の活性化とポジショニングを行っていることを見出した。即ち、LSBは、酵素反応にも似た多点制御の多機能複合金属不斉触媒として機能する触媒であることを初めて明らかにした。
- 3) ALBを用いる反応では、室温下に反応を行っても最高不斉収率99% eeとほぼ完璧な光学純度でマイケル成積体を得ることに成功した。又、本錯体もLSB同様、多機能複合金属不斉触媒として機能していることを明らかにした。さらに、中間体として生じている アルミニウム-エノラートをアルデヒドにより補足することにより、初の触媒的不斉マイケル-アルドール反応の開発に成功した。
- 4) ALBに対しほぼ当量の塩基性アルカリ金属試剤を添加することにより、ALBの触媒活性を著しく向上出来ることを見いだした。本ALB IIを用いることにより、Horner-Wadsworth-Emmons試薬をエノンに対し初めて位置選択的に1,4-付加させることに成功し、coronafacic acid の短工程触媒的不斉合成を行った。
- 5) 反応の速度論的解析ならびに各種X線結晶構造解析の結果に基づき
  - a) ALBと添加した塩基性アルカリ金属試剤の間には完全な自己集合が存在していること
  - b) ALB IIを用いた触媒的不斉マイケル反応の反応系中には、4配位アルミニウム錯体と6配位アルミニウム錯体が存在し、その間には平衡が存在していることを初めて明らかにした。  
以上の結果を基に、ALB IIの真の構造を提案した。



## 実験の部

### 第一章の実験項

#### General

Infrared (IR) spectra were recorded on a PERKIN-ELMER 1600 diffraction grating infrared spectrophotometer. NMR spectra were measured on JEOL JNM-EX-270 spectrometers, operating at 270 MHz for  $^1\text{H}$  and 68 MHz for  $^{13}\text{C}$  NMR. Chemical shifts, in  $\text{CDCl}_3$  solution, are reported downfield from tetramethylsilane ( $\delta$  0) for  $^1\text{H}$  and relative to the central  $\text{CDCl}_3$  resonance ( $\delta$  77.00) for  $^{13}\text{C}$  spectra. Optical rotation was measured on a JASCO DIP-140 polarimeter. In general, reactions were carried out in dry solvents under an argon atmosphere, unless otherwise mentioned. IR, NMR, MS data were obtained on all Michael adducts described herein using chromatographically homogeneous samples.

Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium benzophenone ketyl. Toluene was distilled from sodium.

#### Preparation of the lanthanum-BINOL complex I

To a stirred solution of  $\text{La}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$  (0.2 M THF solution, 5.0 mL) was gradually added (*S*)-BINOL (0.1 M THF solution, 10.0 mL) at 0 °C, and the rapidly formed suspension was continuously stirred at 0 °C for 0.5 h. The whole mixture was then allowed to stand for 24 h, the precipitate collected, and washed with anhydrous THF (10 mL x 3). The white powder was dried under reduced pressure to give the lanthanum-BINOL complex I (138 mg) and was used without further purification.

#### Analytical data for the lanthanum-BINOL complex I

The lanthanum-BINOL complex I (32.1 mg) was dissolved in THF (10.0 mL). Inductively coupled plasma spectroscopy (ICPS) analysis of this solution indicated that the concentration of lanthanum was 760  $\mu\text{g/mL}$ . Meanwhile, decomposition of the lanthanum-BINOL complex I (57.8 mg) by 1N-HCl (3 mL) at 0 °C afforded 42.2 mg of BINOL. These results showed that the lanthanum-BINOL complex I consisted of lanthanum and BINOL in the ratio of ca. 2:3.

#### General procedure for the syntheses of Michael adducts

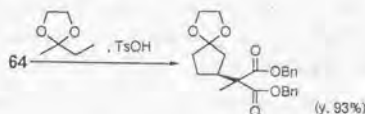
##### Synthesis of (*S*)-3-[1,1-bis(benzyloxycarbonyl)ethyl]cyclopentanone (64).

To a stirred solution of  $\text{La}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$  (0.1 mmol) in THF (0.5 mL), dibenzyl methylmalonate (63) (0.1 mmol) in anhydrous THF (1.0 mL) was gradually added at 0

°C, and the resulting solution was stirred at the same temperature for 0.5 h. To this lanthanum ester enolate solution was then added (*S*)-BINOL (0.1 mmol) in THF (1.0 mL) at 0 °C, and the mixture was further stirred for 0.5 h again at the same temperature. After removal of THF and *i*-PrOH under reduced pressure, the lanthanum-BINOL complex **II** was re-dissolved in THF (1.0 mL). Then, to a stirred solution of the above-prepared ester enolate **II** was successively added dibenzyl methylmalonate (**2**) (0.9 mmol) and cyclopentenone (**9**) (1.0 mmol) at -20 °C. After being stirred for 60 h, the reaction mixture was treated with 1N-HCl (2.0 mL) followed by extraction with EtOAc (10 mL x 3). The combined organic extracts were washed with brine, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and concentrated to give a residue. Purification of the residue by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, 25% acetone/hexane) gave the Michael adduct **64** (367 mg, 97% yield) as a colorless oil.

IR (neat) 1734, 1262 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.47 (s, 3 H), 1.58-1.77 (m, 1 H), 1.97-2.42 (m, 5 H), 2.75-2.95 (m, 1 H), 5.11 (s, 2 H), 5.12 (s, 2 H), 7.20-7.40 (m, 10 H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 17.7, 24.4, 38.3, 40.5, 41.4, 55.6, 61.2, 128.1, 128.2, 128.4, 128.5, 135.1, 135.2, 170.8, 170.9, 217.3; MS *m/z* 381 (M<sup>+</sup>+1), 289, 107 (base peak), 91; Anal. calcd for C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>: C, 72.61; H, 6.36; Found: C, 72.36; H, 6.48. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> -37.40° (c 1.89, CHCl<sub>3</sub>) (95% ee).

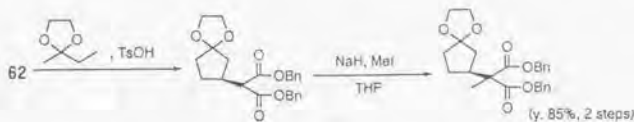
The optical purity of **64** was determined by chiral HPLC analysis (DAICEL CHIRALCEL OD, *i*-PrOH-hexane/1:9) after transformation to the corresponding ethylene ketal derivative as shown below.



#### Synthesis of (*S*)-3-[bis(benzyloxycarbonyl)methyl]cyclopentanone (**62**).

According to the general procedure for the synthesis of **64**, 1.758 g of **62** (96%) was obtained from **9** (0.42 mL, 5.0 mmol) (-20 °C, 72 h). IR (neat) 1740, 1211 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.51-1.72 (m, 1 H), 1.99 (dd, *J* = 11.2, 18.5 Hz, 1 H), 2.06-2.38 (m, 3 H), 2.45 (dd, *J* = 7.9, 18.5 Hz, 1 H), 2.78-2.97 (m, 1 H), 3.45 (d, *J* = 9.6 Hz, 1 H), 5.14 (s, 2 H), 5.16 (s, 2 H), 7.25-7.37 (m, 10 H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 27.4, 36.3, 38.1, 42.7, 56.4, 67.3, 67.3, 128.2, 128.5, 128.6, 135.0, 135.1, 167.7, 167.8, 216.9; MS *m/z* 275 (M<sup>+</sup>-Bn), 91 (base peak); HRMS calcd for C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub> (M<sup>+</sup>-Bn) 275.0919, found 275.0931; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> -35.1° (c 1.33, CHCl<sub>3</sub>) (92% ee).

The optical purity of **62** was determined by chiral HPLC analysis (DAICEL CHIRALCEL OD, *i*-PrOH-hexane/1:9) after transformation to the ethylene ketal derivative as shown below.



#### Synthesis of (S)-3-[1,1-bis(benzyloxycarbonyl)ethyl]cyclohexanone (66).

According to the general procedure for the synthesis of **64**, 327 mg of **66** (83%) was obtained from **31** (97  $\mu$ L, 1.0 mmol) (0  $^{\circ}$ C, 84 h).

IR (neat) 1732, 1231  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.18–1.38 (m, 1H), 1.44 (s, 3 H), 1.50–1.62 (m, 1 H), 1.74–1.84 (m, 1 H), 1.96–2.08 (m, 1 H), 2.08–2.25 (m, 2 H), 2.30–2.43 (m, 2 H), 2.48–2.62 (m, 1 H), 5.08–5.13 (m, 4 H), 7.20–7.35 (m, 10 H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  16.8, 24.6, 26.6, 41.0, 42.6, 43.2, 60.1, 67.1, 67.2, 128.1, 128.4, 128.5, 135.3, 170.5, 170.6, 210.0; MS  $m/z$  303 ( $\text{M}^+$ -Bn), 91 (base peak); HRMS calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5$  ( $\text{M}^+$ -Bn) 303.1233, Found 303.1232;  $[\alpha]_D^{24}$  -0.32 $^{\circ}$  (c 3.93,  $\text{CHCl}_3$ ) (87% ee).

The optical purity of **66** was determined by chiral HPLC analysis (DAICEL CHIRALPAK AS, *i*-PrOH-hexane/1:9).

#### Synthesis of (S)-3-[bis(benzyloxycarbonyl)methyl]cyclohexanone (67).

According to the general procedure for the synthesis of **64**, 357 mg of **67** (94%) was obtained from **31** (97  $\mu$ L, 1.0 mmol) (-10  $^{\circ}$ C, 84 h).

IR (KBr) 1740, 1261  $\text{cm}^{-1}$ ; mp 43  $^{\circ}$ C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.46 (dddd,  $J$  = 3.0, 11.5, 11.5, 11.5 Hz, 1 H), 1.62 (dddd,  $J$  = 2.2, 4.4, 12.3, 12.3, 12.3 Hz, 1 H), 1.84–2.08 (m, 2 H), 2.12–2.64 (m, 5 H), 3.41 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1 H), 5.14 (s, 2 H), 5.16 (s, 2 H), 7.25–7.36 (m, 10 H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  24.4, 28.6, 38.0, 40.9, 45.0, 56.6, 67.2, 128.2, 128.4, 128.5, 135.0, 167.4, 167.5, 209.3; MS  $m/z$  289 ( $\text{M}^+$ -Bn), 91 (base peak); Anal. calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_5$ : C, 72.61; H, 6.36; Found: C, 72.40; H, 6.13;  $[\alpha]_D^{24}$  -1.15 $^{\circ}$  (c 2.21,  $\text{CHCl}_3$ ) (92% ee).

The optical purity of **67** was determined by chiral HPLC analysis (DAICEL CHIRALPAK AS, *i*-PrOH-hexane/1:9).

#### Synthesis of (S)-3-[bis(methoxycarbonyl)methyl]cyclohexanone (34).

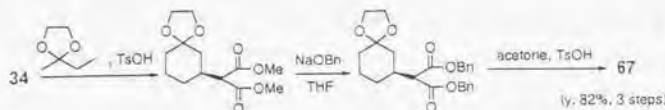
According to the general procedure for the synthesis of **64**, 229 mg of **34** (100%) was obtained from **31** (97  $\mu$ L, 1.0 mmol) (-10  $^{\circ}$ C, 84 h).

IR (neat) 1732, 1259  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.46 (dddd,  $J$  = 2.6, 12.2, 12.2, 12.2 Hz, 1 H), 1.62 (dddd,  $J$  = 2.6, 4.2, 12.2, 12.2, 12.2 Hz, 1 H), 1.86–1.97 (m, 1 H), 1.98–2.11 (m, 1 H), 2.15–2.31 (m, 2 H), 2.31–2.59 (m, 3 H), 3.32 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1 H), 3.71 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  24.4, 28.7, 37.9, 38.0, 40.9, 45.0, 52.5, 56.5, 168.1, 168.2, 209.4; MS  $m/z$  228 ( $\text{M}^+$ ), 197 ( $\text{M}^+$ -OMe), 97 (base peak); Anal. calcd for



$C_{11}H_{16}O_5$ : C, 57.88; H, 7.07; Found: C, 57.70; H, 7.01;  $[\alpha]_D^{24} -3.01^{\circ}$  (c 2.10,  $CHCl_3$ ) (75% ee).

The optical purity of **34** was determined by chiral HPLC analysis (DAICEL CHIRALPAK AS, *i*-PrOH-hexane/1:9) after transformation to the corresponding benzyl ester **67** as shown below.

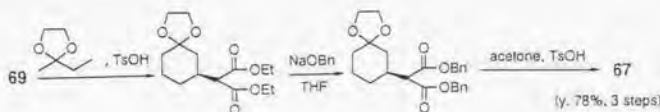


#### Synthesis of (*S*)-3-[bis(ethoxycarbonyl)methyl]cyclohexanone (**69**).

According to the general procedure for the synthesis of **64**, 250 mg of **69** (97%) was obtained from **31** (97  $\mu$ L, 1.0 mmol) (-10  $^{\circ}$ C, 84 h).

IR (neat) 1731, 1230  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  1.20 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 1.21 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 1.44 (dddd,  $J = 3.2, 12.1, 12.1, 12.1$  Hz, 1 H), 1.62 (dddd,  $J = 3.2, 5.0, 12.1, 12.1, 12.1$  Hz, 1 H), 1.83-1.95 (m, 1 H), 1.95-2.07 (m, 1 H), 2.11-2.28 (m, 2 H), 2.28-2.54 (m, 3 H), 3.23 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 4.13 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 4.14 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2 H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  14.0, 24.5, 28.7, 38.0, 40.9, 45.0, 56.8, 61.5, 167.7, 167.8, 209.6; MS  $m/z$  256 ( $M^+$ ), 211 ( $M^+ - OEt$ ), 97 (base peak); Anal. calcd for  $C_{13}H_{20}O_5$ : C, 60.92; H, 7.87; Found: C, 60.64; H, 7.62;  $[\alpha]_D^{24} -2.78^{\circ}$  (c 2.56,  $CHCl_3$ ) (78% ee).

The optical purity of **69** was determined by chiral HPLC analysis (DAICEL CHIRALPAK AS, *i*-PrOH-hexane/1:9) after transformation to the corresponding benzyl ester **67** as shown below.



#### Synthesis of (*S*)-3-benzyloxycarbonyl-3-methyl-2,6-heptanedione (**71**).

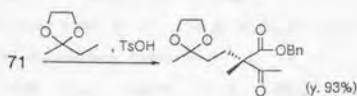
To a mixture of benzyl 2-methylacetoacetate (**70**) (103 mg, 0.50 mmol) and (*S*)-BINOL (0.1 *M* THF solution, 0.50 mL) was successively added a solution of  $La(O-i-Pr)_3$  (0.2 *M* THF solution, 0.25 mL) and methyl vinyl ketone (**2**) (50  $\mu$ L, 0.60 mmol) at -50  $^{\circ}$ C. After being stirred at -50  $^{\circ}$ C for 48 h, the reaction was quenched by the addition of 1N-HCl and extracted with EtOAc (10 mL  $\times$  3). The combined organic extracts were washed with brine, dried ( $Na_2SO_4$ ), and concentrated to give an oily residue. Purification by flash chromatography ( $SiO_2$ , 20% acetone/hexane) gave the



Michael adduct **71** (124 mg, 90% yield) as a colorless oil.

IR (neat) 1713, 1257  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.34 (s, 3 H), 1.98–2.22 (m, 2 H), 2.06 (s, 3 H), 2.08 (s, 3 H), 2.30–2.34 (m, 2 H), 5.16 (s, 2 H), 7.30–7.40 (m, 5 H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.2, 26.1, 28.3, 29.8, 38.4, 58.7, 67.1, 128.4, 128.5, 128.6, 135.2, 172.3, 205.1, 207.2; MS,  $m/z$  234 ( $\text{M}^+ + 1 - \text{Ac}$ ), 91 (base peak); HRMS calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$  ( $\text{M}^+ + 1 - \text{Ac}$ ) 234.1256, Found 234.1258;  $[\alpha]_D^{24} -15.89^\circ$  ( $c$  1.96,  $\text{CHCl}_3$ ) (62% ee).

The optical purity of **71** was determined by chiral HPLC analysis (DAICEL CHIRALCEL OJ, *i*-PrOH-hexane/1:9) after transformation to the corresponding ethylene ketal derivative as shown below.



### General.

Infrared (IR) spectra were recorded on a PERKIN-ELMER 1600 diffraction grating infrared spectrophotometer. NMR spectra were measured on JEOL JNM-EX-270 spectrometers, operating at 270 MHz for  $^1\text{H}$  and 68 MHz for  $^{13}\text{C}$  NMR. Chemical shifts, in  $\text{CDCl}_3$  solution, are reported downfield from tetramethylsilane ( $\delta$  0) for  $^1\text{H}$  and relative to the central  $\text{CDCl}_3$  resonance ( $\delta$  77.00) for  $^{13}\text{C}$  spectra. Optical rotation was measured on a JASCO DIP-140 polarimeter. In general, reactions were carried out in dry solvents under an argon atmosphere, unless otherwise mentioned. IR, NMR, MS data were obtained on all Michael adducts described herein using chromatographically homogeneous samples.

Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium benzophenone ketyl. Toluene was distilled from sodium.

### Synthesis of $\text{LaNa}_3$ tris(binaphthoxide) complex [(*R*)-LSB].

To a stirred solution of (*R*)-BINOL (859 mg, 3.0 mmol) in THF (11.3 mL) was added a solution of  $\text{La}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  (1.0 mmol) in THF (5 mL) (purchased from Soekawa Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan) at 0 °C. After being stirred for 0.5 h at room temperature, a solution of  $\text{NaO}-t\text{-Bu}$  (3.0 mmol) in THF (3.8 mL) was added to the above reaction mixture at 0 °C. The colorless clear solution thus obtained was directly used as a catalyst (0.05 *M*).

### Preparation of the crystal of (*R*)-LSB.

An X-ray grade crystal of (*R*)-LSB (brown needles, 266 mg) was grown from the THF solution (0.05 *M*, 20 mL) at room temperature.

IR (KBr) 3434, 3052, 2974, 2870, 1611, 1588, 1549, 1499, 1461, 1422, 1345, 1276, 1246, 1211, 1173, 1142, 1055, 993, 958, 934, 910, 859, 826, 751  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{13}\text{C}$  NMR (THF)  $\delta$  119.7, 124.6, 125.9, 127.8, 128.3, 136.1 (Chemical shifts are reported relative to the THF resonance ( $\delta$  67.4) for  $^{13}\text{C}$  spectra.).

### General procedure for the catalytic asymmetric synthesis of Michael adducts.

#### Synthesis of (*R*)-3-[bis(benzoyloxycarbonyl)methyl]cyclohexanone (**67**).

To a stirred solution of (*R*)-LSB (0.05 mmol) in THF (1.0 mL) was successively added cyclohexenone (**31**) (48  $\mu\text{L}$ , 0.5 mmol) and dibenzyl malonate (**61**) (125  $\mu\text{L}$ , 0.5 mmol) at 0 °C. After being stirred for 24 h at the same temperature, the reaction mixture was treated with 1*N* HCl (2.0 mL) followed by extraction with  $\text{EtOAc}$  (10 mL  $\times$  3). The combined organic extracts were washed with brine, dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), and

concentrated to give an oily residue. Purification by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, 25% acetone/hexane) gave the Michael adduct **67** (189 mg, 97% yield) in 88% ee.

#### Synthesis of methyl (*S*)-3,5-diphenyl-2-methoxycarbonyl-5-oxopentanoate (**75**).

After concentrating a THF solution of (*R*)-LSB (0.05 *M*, 1.0 mL), the resulting (*R*)-LSB powder was re-dissolved in toluene (1.0 mL). To this toluene solution was added *trans*-chalcone (**56**) (104.1 mg, 0.5 mmol) at room temperature, and the mixture was further stirred for 1 h at -50 °C. Dimethyl malonate (**32**) (57  $\mu$ L, 0.5 mmol) was then added to the above mixture at -50 °C. After being stirred for 24 h at the same temperature, the reaction mixture was treated with 1*N* HCl (2.0 mL) followed by extraction with EtOAc (10 mL  $\times$  3). The combined organic extracts were washed with brine, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and concentrated to give a residue. Purification by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, 20% acetone/hexane) gave the Michael adduct **75** (156.5 mg, 93%) in 77% ee as a colorless solid (mp = 78 °C).

IR (KBr) 1730, 1682, 1236 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  3.51 (s, 3 H), 3.52 (dd, *J* = 5.3, 7.9 Hz, 1 H), 3.71 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 3.73 (s, 3 H), 3.86 (d, *J* = 9.2 Hz, 1 H), 4.20 (dt, *J* = 5.3, 9.2 Hz, 1 H), 7.17-7.56 (m, 8 H), 7.88-7.91 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  40.7, 42.3, 52.4, 52.7, 57.3, 125.6, 127.2, 127.9, 128.1, 128.5, 133.1, 136.8, 140.4, 168.1, 168.7, 197.5; MS *m/z* 340 (M<sup>+</sup>), 309, 308, 105 (base peak), Anal. calcd for C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>: C, 70.57; H, 5.92; Found: C, 70.40; H, 6.04. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> +25.64° (*c* 2.00, CHCl<sub>3</sub>) (77% ee)

The optical purity of **13** was determined by chiral HPLC analysis (DAICEL CHIRALPAK AS, *i*-PrOH-hexane/1:9).

#### NMR Experiments.

To a NMR tube containing (*R*)-LSB (0.1 *M* in THF, 0.5 mL) was added cyclohexenone (5  $\mu$ L, 0.05 mmol) under argon. The <sup>1</sup>H-NMR spectra were measured at room temperature by using an external D<sub>2</sub>O tube (for locking). Chemical shifts, in THF solution, are reported relative to the THF resonance ( $\delta$  3.60) for <sup>1</sup>H spectra.

### 第三章の実験項

#### General.

Infrared (IR) spectra were recorded on a PERKIN-ELMER 1600 diffraction grating infrared spectrophotometer. NMR spectra were measured on JEOL JNM-EX-270 spectrometers, operating at 270 MHz for  $^1\text{H}$  and 68 MHz for  $^{13}\text{C}$  NMR. Chemical shifts, in  $\text{CDCl}_3$  solution, are reported downfield from tetramethylsilane ( $\delta$  0) for  $^1\text{H}$  and relative to the central  $\text{CDCl}_3$  resonance ( $\delta$  77.00) for  $^{13}\text{C}$  spectra. Optical rotation was measured on a JASCO DIP-140 polarimeter. In general, reactions were carried out in dry solvents under an argon atmosphere, unless otherwise mentioned. IR, NMR, MS data were obtained on all Michael adducts described herein using chromatographically homogeneous samples.

Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium benzophenone ketyl. Toluene was distilled from sodium.

#### Synthesis of the AILibis(binaphthoxide) complex (ALB)

To a solution of  $\text{LiAlH}_4$  (94.9 mg, 2.5 mmol) in THF (5.0 mL) was added a solution of (*R*)-BINOL (20 mL, 0.25 M in THF, 5.0 mmol) at 0 °C. After being stirred for 30 min, this AILibis(binaphthoxide) complex (ALB) (0.1 M in THF) was directly used to either Michael reaction or Tandem Michael-aldol reaction.

#### Crystallization of the complex of AILibis(binaphthoxide) complex (ALB) with cyclohexenone (31)

An X-ray quality crystal of AILibis(binaphthoxide) complex (ALB) (colorless prism, 980 mg) was grown at room temperature from the THF solution (0.1 M, 25 mL) in the presence of cyclohexenone (31) (2.42 mL, 25.0 mmol).

#### Crystallization of AILibis(binaphthoxide) complex.

An X-ray quality crystal of AILibis(binaphthoxide) complex (ALB) (colorless prism, about 700 mg) was grown at room temperature from the THF solution (0.2 M, 25 mL).

#### Synthesis of 67.

To a stirred solution of ALB (0.05 mmol) in THF (0.5 mL) was successively added cyclohexenone (31) (48  $\mu\text{L}$ , 0.5 mmol) and dibenzyl malonate (61) (125  $\mu\text{L}$ , 0.5 mmol) at 0 °C. After being stirred for 72 h at room temperature, the reaction mixture was treated with 1N HCl (2.0 mL) followed by extraction with EtOAc (3  $\times$  10 mL). The combined organic extracts were washed with brine, dried ( $\text{NaSO}_4$ ), and



concentrated to give an oily residue. Purification by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, 25% acetone/hexane) gave the Michael adduct **67** (172.0 mg, 88% yield) in 99% ee.

**Synthesis of (2*R*, 3*R*, 6*R*)-3-[1,1-bis(ethoxycarbonyl)ethyl]-2-(1-hydroxy-3-phenylpropyl)-cyclopentanone (**80**).**

To a solution of cyclopentenone (**9**) (84  $\mu$ L, 1.0 mmol), diethyl methylmalonate (**59**) (138  $\mu$ L, 1.0 mmol) and 3-phenylpropanal (**41**) (158  $\mu$ L, 1.2 mmol) in THF (1.0 mL) was added a solution of ALB (1.0 mL, 0.1 M in THF, 0.1 mmol) at 0 °C. After being stirred for 36 h at room temperature, the reaction was quenched with 1N HCl at 0 °C followed by extraction with EtOAc (3 x 15 mL). The combined organic extracts were washed with brine, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and concentrated to give an oily residue. Purification by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, 10% acetone/hexane) gave **80** of 91% ee (250 mg, 0.64 mmol, 64% yield).

IR (neat) 3518, 3085, 1728, 1253 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.19 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.22 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.40 (s, 3 H), 1.68-1.87 (m, 2 H), 2.01-2.19 (m, 2 H), 2.24 (t, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 2.35 (dd, *J* = 3.8, 6.3 Hz, 1 H), 2.57-2.70 (m, 2 H), 2.76-2.89 (m, 1 H), 2.97 (dt, *J* = 6.3, 8.0 Hz, 1 H), 3.75 (dt, *J* = 3.8, 9.6 Hz, 1H), 4.06 (q, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 4.11 (q, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 4.13 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 7.13-7.40 (m, 5 H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  13.9, 14.0, 18.6, 22.9, 32.5, 36.1, 38.5, 43.3, 55.9, 56.9, 61.6, 72.0, 125.9, 128.4, 141.8, 171.6, 171.8, 218.9; MS *m/z* 391 (M<sup>+</sup>), 373 (M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 175 (base peak), Anal. calcd for C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>: C, 67.67; H, 7.74; Found: C, 67.41; H, 7.70. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> +18.34° (*c* 0.66, CHCl<sub>3</sub>) (91% ee)

The optical purity of **80** was determined by chiral HPLC analysis (DAICEL CHIRALPAK AD, *i*-PrOH-hexane/1:9).

**Determination of the absolute configuration of **80**.**

**Synthesis of (*R*)-MTPA ester of **80**.**

To a stirred solution of hydroxy derivative **80** (10 mg, 0.026 mmol) in THF (0.5 mL) were added DCC (6.2 mg, 0.03 mmol), DMAP (1.5 mg, 0.01 mmol) and (*R*)-MTPA (7.0 mg, 0.03 mmol) at room temperature. After being stirred for 5 h, the reaction mixture was filtered over Celite and the organic layer was concentrated. The oily residue was purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, 10% acetone/hexane) to give the (*R*)-MTPA ester of **80** (15.4 mg, 98% yield).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.22 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.25 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.36 (s, 3 H), 1.50-1.65 (m, 1 H), 1.80-1.91 (m, 1 H), 1.97 (t, *J* = 9.5 Hz, 1 H), 2.01-2.15 (m, 1 H), 2.21 (dt, *J* = 7.0, 7.3 Hz, 2 H), 2.52-2.61 (m, 2 H), 2.50-2.75 (m, 1 H), 2.21 (dt, *J* = 7.0, 7.3 Hz, 2 H), 2.52-2.61 (m, 2 H), 2.50-2.75 (m, 2 H), 3.41 (s, 3 H), 4.02-4.25 (m, 4 H), 5.19 (dt, *J* = 2.0, 6.8 Hz, 1 H), 7.17-7.23 (m, 3 H), 7.24-7.31 (m, 2 H), 7.41-7.46 (m, 3

H), 7.52-7.58 (m, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.9, 13.9, 18.7, 22.3, 31.7, 32.9, 38.5, 43.9, 50.7, 55.0, 56.7, 61.6, 78.9, 126.0, 127.8, 128.4, 128.7, 129.8, 131.4, 140.6, 166.3, 171.0, 171.2, 216.0.

#### Synthesis of (S)-MTPA ester of 80.

According to the procedure for the synthesis of (R)-MTPA ester of 80, (S)-MTPA ester (14.7 mg, 94 % yield) was obtained from 80 (10 mg, 0.026 mmol).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.23 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.25 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.29 (s, 3 H), 1.32-1.42 (m, 2 H), 1.65-1.82 (m, 1 H), 1.95-2.09 (m, 1 H), 2.15-2.38 (m, 2 H), 2.25-2.30 (m, 1 H), 2.51-2.56 (m, 1 H), 2.56-2.79 (m, 2 H), 3.58 (s, 3 H), 4.03-4.23 (m, 4 H), 5.14 (ddd,  $J = 2.0, 6.2, 7.9$  Hz, 1 H), 7.16-7.32 (m, 5 H), 7.38-7.43 (m, 3 H), 7.55-7.61 (m, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.9, 14.0, 18.9, 22.0, 31.8, 33.0, 38.7, 43.9, 50.3, 55.8, 56.6, 61.5, 78.7, 126.1, 126.8, 128.4, 129.5, 132.7, 140.6, 166.0, 170.9, 171.2, 216.2.

The absolute configuration of 80 was determined by these NMR spectra. (Dale, J. A.; Mosher, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512-519)

#### Synthesis of (2R, 3R)-3-[1,1-bis(ethoxycarbonyl)ethyl]-2-benzoyl-cyclopentanone (82).

To a solution of cyclopentenone (9) (84  $\mu\text{L}$ , 1.0 mmol), diethyl methylmalonate (59) (138  $\mu\text{L}$ , 1.0 mmol) and benzaldehyde (38) (122  $\mu\text{L}$ , 1.2 mmol) in THF (1.0 mL) was added a solution of ALB (1.0 mL, 0.1 M in THF, 0.1 mmol) at 0 °C. After being stirred for 72 h at room temperature, the reaction was quenched with 1N HCl at 0 °C followed by extraction with EtOAc (3 x 15 mL). The combined organic extracts were washed with brine, dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), and concentrated to give a residue. Purification by flash chromatography ( $\text{SiO}_2$ , 10% acetone/hexane) gave the diastereomixture of 81 (297 mg, 82%). To a solution of 81 (100 mg, 0.277 mmol) were added MS 4A (200 mg) and PCC (65 mg, 0.3 mmol) at 0 °C. After being stirred for 1 h at room temperature, the reaction was diluted by  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL). The insoluble materials were filtered off by a Cerite pad. The filtrate was evaporated to dryness *in vacuo*. The residue was purified by silica gel chromatography ( $\text{SiO}_2$ , 10% acetone/hexane) to give 82 of 89% ee (100 mg, 100% yield).

IR (neat) 3463, 1728, 1677, 1260  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.04 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 1.21 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 1.49 (s, 3 H), 1.03-2.03 (m, 1 H), 2.26-2.48 (m, 3 H), 3.55-3.68 (m, 1 H), 3.87 (dq,  $J = 7.3, 10.9$  Hz, 1 H), 4.03 (dq,  $J = 7.3, 10.9$  Hz, 1 H), 4.13 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 4.77 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1 H), 7.45-7.52 (m, 2 H), 7.55-7.62 (m, 1 H), 8.00-8.05 (m, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.6, 13.9, 19.7, 22.7, 38.9, 44.4, 55.6, 59.4, 61.4, 128.5, 129.4, 133.3, 136.5, 171.1, 195.1, 211.0; MS  $m/z$  361 ( $\text{M}^+ + 1$ ), 360 ( $\text{M}^+$ ), 105

(base peak). Anal. calcd for  $C_{20}H_{24}O_6$ : C, 66.65; H, 6.71; Found: C, 66.38; H, 6.76.  $[\alpha]_D^{24} -22.00^\circ$  (c 1.02,  $CHCl_3$ ) (89% ee)

The optical purity of **82** was determined by chiral HPLC analysis (DAICEL CHIRALCEL OJ, *i*-PrOH-hexane/1:4).

### General

Infrared (IR) spectra were recorded on a Perkin-Elmer 1600 diffraction grating infrared spectrophotometer. NMR spectra were measured on JEOL JMN-LA500 spectrometer, operating at 500 MHz for  $^1\text{H}$  and at 125 MHz for  $^{13}\text{C}$  NMR. Optical rotations were measured on a JASCO DIP-140 polarimeter. Mass spectra were measured on JEOL JMS-SX102A, and JEOL JMS-DX303. All reactions were carried out in dry solvents under an argon atmosphere. IR, NMR, and MS data were obtained for all products described here using chromatographically homogeneous samples. Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium benzophenone ketyl.

Thin layer chromatography (TLC) analyses were performed on Merck silica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck Art. No. 5715). Flash chromatography was carried out with silices gel, Merck Type 60 (230-400 mesh ASTM). High performance liquid chromatography (HPLC) was carried out on a JASCO HPLC system consisting of the following pump, PU-980 intelligent HPLC pump; detector, UNIDEC-100-IV or UV-970 (measured at 254 nm).

### Typical experimental procedure for ALB+Na-malonate-catalyzed asymmetric Michael reaction.

To a stirred solution of (*R*)-ALB (0.1 mmol) in THF (1.0 mL) was added the sodium salt of **61** (0.09 mmol) in THF (1.0 mL), which was prepared from NaH and **61** in THF, at room temperature. To this THF solution was added **31** (97 mL, 1.0 mmol) and **61** (250 mL, 1.0 mmol) at room temperature. After being stirred for 24 h at the same temperature, the reaction mixture was treated with 1 N HCl (2.0 mL) and then extracted with EtOAc (10 mL x 3). The combined organic extracts were washed with brine, dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), and concentrated to give an oily residue. Purification by flash chromatography ( $\text{SiO}_2$ , 25% acetone/hexane) gave the Michael adduct **67** (377 mg, 99%) in 98% ee.

### Catalytic asymmetric Michael reaction with ALB+Li-hexamethyldisilazide.

To a stirred solution of (*R*)-ALB (0.1 mmol) in THF (1.0 mL) was added lithium hexamethyldisilazide (0.09 mmol) in THF (0.9 mL), which was prepared from BuLi and hexamethyldisilazane in THF, at room temperature. To this THF solution were added **31** (97 mL, 1.0 mmol) and **61** (250 mL, 1.0 mmol) at room temperature. After being stirred for 12 h at the same temperature, the reaction mixture was treated with 1 N HCl (2.0 mL) and then extracted with EtOAc (10 mL x 3). The combined organic extracts were washed with brine, dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), and concentrated to give an oily



residue. Purification by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, 25% acetone/hexane) gave the Michael adduct **67** (379 mg, 100%) in 97% ee.

#### ALB+NaO-*t*-Bu-catalyzed asymmetric reaction of Horner-Wadsworth-Emmons Reagents with Enones

##### Synthesis of 3-oxocyclohexyl trimethylphosphonoacetate (**87**)

To a stirred solution of (*R*)-ALB (0.10 mmol) in THF (1.0 mL) was added NaO-*t*-Bu (0.09 mmol) in THF (0.2 mL) at room temperature. To this THF solution were added cyclohexenone (**31**) (97  $\mu$ L, 1.0 mmol) and trimethyl phosphonoacetate (**85**) (162  $\mu$ L, 1.0 mmol) at room temperature. After being stirred for 140 h at 50 °C, the reaction mixture was treated with 1 N HCl (2.0 mL) and then extracted with EtOAc (10 mL x 3). The combined organic extracts were washed with brine, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and concentrated to give an oily residue. Purification by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, 25% acetone/hexane) gave the 1,4-adduct **87** (178 mg, 64%) in 99% ee. The enantiomeric excess of **87** was determined by chiral HPLC assay after the transformation to **90**.

Colorless oil; IR (neat) 2956, 2924, 2854, 1738, 1713, 1257 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.55-1.80 (m, 2 H), 1.94 (broad-d, 0.5 H), 2.03-2.12 (m, 1 H), 2.17-2.30 (m, 2.5 H), 2.40 (broad-d, 1 H), 2.47 (broad-d, 0.5 H), 2.45-2.54 (m, 1 H), 2.70 (broad-d, 0.5 H), 2.95 (dt, *J* = 8.55, 21.35 Hz, 1 H), 3.75-3.81 (m, 9 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  24.4, 29.6, 37.5, 40.9, 41.0, 45.8, 52.6, 116.9, 185.5, 191.5, 192.3; MS *m/z* 278 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>P: C, 47.48; H, 6.88. Found: C, 47.46; H, 6.89.  $[\alpha]_D^{25} +3.54^\circ$  (c 0.78, CHCl<sub>3</sub>) (diastereomixture 99% ee).

##### Synthesis of 3-oxocyclopentyl trimethylphosphonoacetate (**89**)

To a stirred solution of (*R*)-ALB (0.10 mmol) in THF (1.0 mL) was added NaO-*t*-Bu (0.09 mmol) in THF (0.2 mL) at room temperature. To this THF solution was added cyclopentenone (**9**) (84  $\mu$ L, 1.0 mmol) and trimethyl phosphonoacetate (**85**) (162  $\mu$ L, 1.0 mmol) at room temperature. After being stirred for 72 h at room temperature, the reaction mixture was treated with 1N HCl (2.0 mL) and then extracted with EtOAc (10 mL x 3). The combined organic extracts were washed with brine, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and concentrated to give an oily residue. Purification by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, 25% acetone/hexane) gave the 1,4-adduct **89** (251 mg, 95%) in 95% ee. The enantiomeric excess of **89** was determined by chiral HPLC assay after the transformation to **91**.

Colorless oil; IR (neat) 2960, 1738, 1644, 1244 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.58-1.80 (m, 2 H), 2.00-2.08 (m, 1 H), 2.12-2.24 (m, 1 H), 2.4-2.6 (m, 2 H), 2.7-2.85 (m, 1 H), 2.90-3.02 (m, 1 H), 3.72-3.81 (m, 9 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  28.3, 28.5, 28.6, 32.5, 33.6,

35.5, 37.9, 38.4, 43.2, 43.3, 43.5, 49.0, 49.7, 50.0, 50.7, 52.6, 53.1, 53.2, 53.3, 53.4, 168.5, 216.4, 216.7; MS  $m/z$  264 ( $M^+$ ); Anal. Calcd for  $C_{10}H_{17}O_6P$ : C, 45.46; H, 6.49. Found: C, 45.49; H, 6.47,  $[\alpha]_D^{25} +71.88^\circ$  ( $c$  1.24,  $CHCl_3$ ) (diastereomixture, 95% ee).

#### General Procedure for the Horner-Wadsworth-Emmons Reaction starting from the 1,4-adducts

##### Synthesis of Methyl (S)-2-[3-oxocyclopentyl]cinnamic acid (90)

To a stirred solution of **87** (82 mg, 0.29 mmol) in 2-ethyl-2-methyl-1,3-dioxolane (3 mL) at room temperature was added TsOH-H<sub>2</sub>O (3.5 mg, 0.018 mmol). After being stirred for 12 h, the mixture was quenched with a saturated NaHCO<sub>3</sub> solution and extracted with AcOEt (30 mL x 3). The combined organic extracts were washed with brine, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and concentrated to give an oily residue. Then, to a stirred solution of this oily residue (134 mg) in THF (3 mL) was added NaO-*t*-Bu (0.32 mmol) in THF (0.7 mL) at -50 °C. After stirring the THF solution for 30 min at this temperature, benzaldehyde (40  $\mu$ L, 0.39 mmol) was added to the reaction mixture. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature over a period of 4 h. After stirring for 2 h, the reaction mixture was quenched with 1N-HCl (2.0 mL) and extracted with AcOEt (20 mL x 3). The combined extracts were dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and concentrated to give an oily residue. The residue thus obtained was dissolved in acetone (5 mL), and TsOH-H<sub>2</sub>O (4.1 mg, 0.021 mmol) was added at room temperature. After stirring for 3 h, the mixture was quenched with sat. NH<sub>4</sub>Cl solution and extracted with Et<sub>2</sub>O (20 mL x 3). The combined extracts were dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and concentrated to give an oily residue. Purification by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, 5% acetone/hexane) gave **90** (63 mg, 84%) in 99% ee.

Colorless oil; IR (neat) 1736, 1241  $cm^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.71-1.79 (m, 2 H), 2.05-2.10 (m, 1 H), 2.10-2.17 (m, 1 H), 2.29-2.36 (m, 1 H), 2.41-2.44 (broad-d, 1 H), 2.49-2.60 (m, 2 H), 2.86-3.91 (m, 1 H), 3.65 (s, 3 H), 6.50 (s, 1 H), 7.20-7.33 (m, 5 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  24.8, 30.1, 41.0, 43.5, 46.5, 51.8, 127.9, 128.0, 128.3, 131.4, 135.6, 137.1, 210.1; MS  $m/z$  258 ( $M^+$ ); Anal. Calcd for  $C_{16}H_{18}O_5$ : C, 74.39; H, 7.02. Found: C, 74.39; H, 7.05.  $[\alpha]_D^{25} +2.27^\circ$  ( $c$  0.87,  $CHCl_3$ ) (99% ee). The optical purity of **90** was determined by chiral stationary phase HPLC analysis (DAICEL CHIRALCEL AS, *i*-PrOH-hexane = 1:9; detection at 254 nm).

##### Synthesis of Methyl (S)-2-[3-oxocyclopentyl]cinnamic acid (91)

According to the general procedure for the synthesis of **90**, 67 mg (56%) of (Z)-**91** and 32 mg (27%) of (E)-**91** was obtained from **89** (120 mg, 0.49 mmol). (Z)-**91**: Colorless oil; IR (neat) 2951, 1743, 1720, 1230  $cm^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.94-2.02 (m, 1 H), 2.22-2.30 (m, 3 H), 2.43 (dd,  $J$  = 9.2, 18.0 Hz, 1 H), 2.54 (dd,  $J$  = 7.6,

18.0 Hz, 1 H), 3.22-3.28 (m, 1 H), 3.63 (s, 3 H), 6.64 (s, 1 H), 7.22-7.33 (m, 5 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  28.3, 38.3, 41.6, 43.5, 51.8, 127.9, 128.1, 128.3, 128.4, 135.5, 135.7, 169.8, 216.5; MS  $m/z$  244 ( $\text{M}^+$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ : C, 73.75; H, 6.60. Found: C, 73.77; H, 6.59.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +18.4^\circ$  (c 0.43,  $\text{CHCl}_3$ ) (95% ee). The optical purity of (Z)-91 was determined by chiral stationary phase HPLC analysis (DAICEL CHIRALCEL AS, *i*-PrOH-hexane = 1:9); detection at 254 nm.

(E)-91: Colorless oil; IR (neat) 2951, 1741, 1708, 1249  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.09-2.21 (m, 2 H), 2.27-2.37 (m, 2 H), 2.46 (dd,  $J = 9.5, 17.7$  Hz, 1 H), 2.74 (ddd,  $J = 1.6, 10.1, 18.3$  Hz, 1 H), 3.55-3.62 (m, 1 H), 3.81 (m, 3 H), 7.22-7.29 (m, 2 H), 7.32-7.42 (m, 3 H), 7.92 (s, 1 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  28.0, 35.2, 35.3, 38.3, 43.1, 51.7, 128.5, 128.6, 128.6, 133.9, 135.3, 141.1, 167.3, 218.6; MS  $m/z$  244 ( $\text{M}^+$ ); Anal. Calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ : C, 73.75; H, 6.60. Found: C, 73.71; H, 6.58;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +13.9^\circ$  (c 0.42,  $\text{CHCl}_3$ ) (95% ee). The optical purity of (E)-91 was determined by chiral stationary phase HPLC analysis (DAICEL CHIRALCEL AS, *i*-PrOH-hexane = 1:9); detection at 254 nm.

#### Preparation of $\text{AlLi}_3\text{tris}(\text{binaphthoxide})(\text{thf})_6$

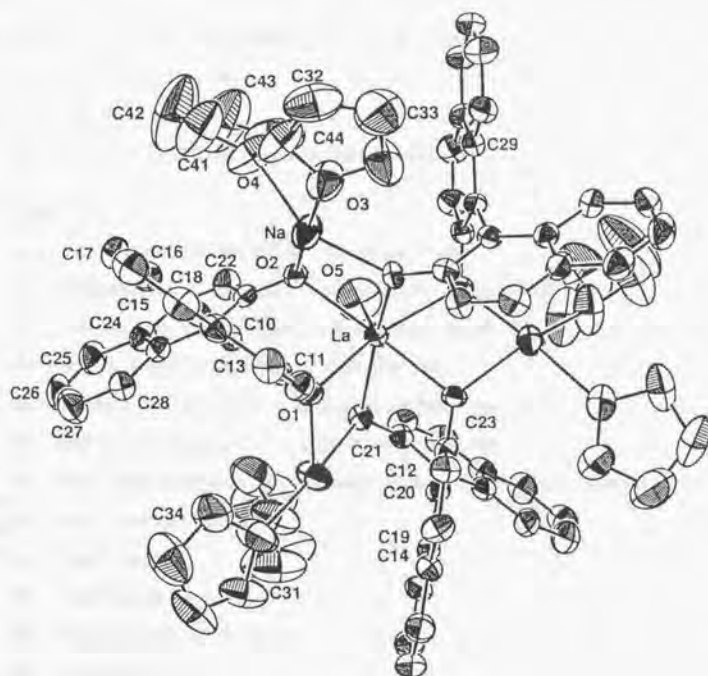
Method A: To a stirred solution of (*R*)-ALB (0.10 mmol) in THF (10 mL) was added BuLi (0.1 mmol) in THF (0.2 mL) at room temperature. After standing at room temperature for 24 h, a colorless prism crystal was obtained in 43% based on ALB.

Method B: To a stirred solution of (*R*)-ALB (0.10 mmol) in THF (5 mL) was added the dilithium salt of BINOL (0.1 mmol) in THF (5 mL) at room temperature. After standing at room temperature for 24 h, a colorless prism crystal was obtained in 73% based on ALB.

#### Preparation of $(\text{CH}_3)_2\text{Al}_2(\text{binaphthoxide})_2(\text{thf})_2$

To a stirred solution of  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  (0.10 mmol) in THF-hexane (5 : 1) (5 mL) was added BINOL (0.1 mmol) in THF (5 mL) at room temperature. After standing at room temperature for 48 h, a colorless prism crystal was obtained.

- X-ray structure analysis of  $\text{LaNa}_4\text{tris}(\text{binaphthoxide})(\text{thf})_6$  (LSB) -





## TABLE OF CONTENTS

- I. Description of Experimental Procedures
  - A. Data Collection
  - B. Data Reduction
  - C. Structure Solution and Refinement
- II. Tables
  - A. Experimental Details - Crystal Data
  - B. Experimental Details - Intensity Measurements
  - C. Experimental Details - Structure Solution and Refinement
  - D. Positional and Thermal Parameters
  - E. General Temperature Factor Expressions, B's
  - F. General Temperature Factor Expressions, U's
  - G. Root-mean-square (rms) Amplitudes of Thermal Vibration
  - H. Bond Distances
  - I. Bond Angles
  - J. Torsional Angles
  - K. Least-squares Planes
  - L. Intensity Data

## EXPERIMENTAL

### DATA COLLECTION

A brown needle crystal of  $\text{C84 H86 La Na3 O13}$  having approximate dimensions of  $0.10 \times 0.10 \times 0.15$  mm was mounted on a glass fiber with its long axis roughly parallel to the  $\phi$  axis of the goniometer. Preliminary examination and data collection were performed with  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54184$  Å) on an Enraf-Nonius CAD4 computer controlled kappa axis diffractometer equipped with an incident beam graphite monochromator.

Cell constants and an orientation matrix for data collection were obtained from least-squares refinement, using the setting angles of 16 reflections in the range  $10^\circ < \theta < 20^\circ$ , measured by the computer controlled diagonal slit method of centering. The Hexagonal cell parameters and calculated volume are:  $a = 15.355(1)$ ,  $c = 18.388(0)$  Å,  $V = 3755.0$  Å<sup>3</sup>. For  $Z = 2$  and  $F.W. = 1511.49$  the calculated density is  $1.34$  g/cm<sup>3</sup>. As a check on crystal quality, omega scans of several intense reflections were measured; the width at half-height was  $3.00^\circ$  with a take-off angle of  $2.8^\circ$ , indicating poor crystal quality. From the systematic absences of:

$$00l:l=2n$$

and from subsequent least-squares refinement, the space group was determined to be  $P6_3$  (# 173).

The data were collected at a temperature of  $23.0 \pm 1.0^\circ$  using the  $w$ - $q$  scan technique (ref 1) with an  $w$ : $q$  scan speed ratio of 2.000 to 1. The scan rate varied from 0 to 4  $^\circ$ /min (in  $\omega$ ). The variable scan rate allows rapid data collection for intense reflections where a fast scan rate is used and assures good counting statistics for weak reflections where a slow scan rate is used. Data were collected to a maximum  $2q$  of  $110.0^\circ$ . The scan range was determined as a function of  $q$  to correct for the separation of the  $K\alpha$  doublet (ref 2); the scan width (in  $^\circ$ ) was calculated as follows:

$$w \text{ scan width} = 0.6 + 0.150 \tan q$$

$$q \text{ scan width} = 0.500 w \text{ scan width}$$

Moving-crystal moving-counter background counts were made by scanning an additional 25 % above and below this range. Thus the ratio of peak counting time to background counting time was 2:1. The counter aperture was also adjusted as a function of  $q$ . The horizontal aperture width ranged from 4.0 to 5.3 mm; the vertical aperture was set at 9.0 mm. The diameter of the incident beam collimator was 0.7 mm and the crystal to detector distance was 40 cm. For intense reflections an attenuator was automatically inserted in front of the detector; the attenuator factor was 12.4.

- (1) J. R. Einstein, J. Appl. Crystallogr., 7, 331 (1974).
- (2) "CAD4 Operations Manual", Enraf-Nonius, Delft, 1977.

## DATA REDUCTION

A total of 1868 reflections were collected, of which 1652 were unique and not systematically absent. As a check on crystal and electronic stability 6 representative reflections were measured every 60 min. The slope of the least-squares line through a plot of intensity versus time was  $-1 \pm 0$  counts/hour which corresponds to a total loss in intensity of 2.9 %. A linear decay correction was applied. The correction factors on I ranged from 1.000 to 1.091 with an average value of 1.039.

Lorentz and polarization corrections were applied to the data. The linear absorption coefficient is  $51.1 \text{ cm}^{-1}$  for  $\text{CuK}\alpha$  radiation. A numerical absorption correction was made. Relative transmission coefficients ranged from 0.516 to 0.663 with an average value of 0.607. Intensities of equivalent reflections were averaged. 6 reflections were rejected from the averaging process because their intensities differed significantly from the average. The agreement factors for the averaging of the 356 observed and accepted reflections was 3.8 % based on intensity and 2.1 % based on  $F_o$ .

## STRUCTURE SOLUTION AND REFINEMENT

The structure was solved by direct methods. Using 1652 reflections (minimum E of 0.00) and 0 relationships, a total of 1 phase sets were produced. A total of 187 atoms were located from an E-map prepared from the phase set with probability statistics: absolute figure of merit = 1.00 and residual = 0.00. \*1 The remaining atoms were located in succeeding difference Fourier syntheses. Hydrogen atoms were located and their positions and isotropic thermal parameters were refined. The structure was refined in full-matrix least-squares where the function minimized was  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  where  $F_o$  and  $F_c$  are observed and calculated structure factors, respectively. The weight  $w$  is defined as per the Killean and Lawrence method with terms of 0.010 and 1.0 (ref 3).

\*1 Give value which can be obtained from MULTAN listing. \*\*



Scattering factors were taken from Cromer and Waber (ref 4). Anomalous dispersion effects were included in Fc (ref 5); the values for f' and f'' were those of Cromer (ref 6). Only the 1364 reflections having intensities greater than 2.0 times their standard deviation were used in the refinements. The final cycle of refinement included 303 variable parameters and converged (largest parameter shift was 0.81 times its esd) with unweighted and weighted agreement factors of:

$$R1 = S ||F_o| - |F_c|| / S |F_o| = 0.029$$

$$R2 = \text{SQRT} ( S w (|F_o| - |F_c|)^2 / S w |F_o|^2 ) = 0.030$$

The standard deviation of an observation of unit weight was 0.39. There were 101 correlation coefficients greater than 0.50. The highest correlation coefficient was 0.80 between parameters 312 and 314. The highest peak in the final difference Fourier had a height of 0.19 e/A<sup>3</sup> with an estimated error based on DF (ref 7) of 0.04; the minimum negative peak had a height of -0.08 e/A<sup>3</sup> with an estimated error based on DF of 0.04. \*2 Plots of Sw(|F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|)<sup>2</sup> versus |F<sub>o</sub>|, reflection order in data collection, sin q/l, and various classes of indices showed ..... Place text here .....

All calculations were performed on a VAX computer using MOLEN (ref 8).

[3] R. C. G. Killeen and J. L. Lawrence, Acta Crystallogr., Sect. B, 25, 1750 (1969).

[4] D. T. Cromer and J. T. Waber, "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Table 2.2B.

[5] J. A. Ibers and W. C. Hamilton, Acta Crystallogr., 17, 781 (1964).

[6] D. T. Cromer, "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Table 2.3.1.

\*\*2 FLOWPK is 0. Use neagtive peak option for D.Fourier. \*\*

[7] D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr., 2, 154 (1949).

[8] MOLEN, An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1990)

Table of Experimental Details

A. Crystal Data

C84 H86 La Na3 O13

F.W. 1511.49       $F(000) = 1568$

Crystal dimensions:  $0.10 \times 0.10 \times 0.15$  mm

Peak width at half-height =  $3.00^\circ$

CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54184$  Å)

Temperature =  $23.0 \pm 1.0^\circ$

Space group: Hexagonal  $P6_3$

$a = 15.355(1)$  Å       $c = 18.388(0)$  Å

$V = 3755.0$  Å<sup>3</sup>

$Z = 2$        $\rho = 1.34$  g/cm<sup>3</sup>

$m = 51.1$  cm<sup>-1</sup>

# Table of Experimental Details

## B. Intensity Measurements

Instrument:	Enraf-Nonius CAD4 diffractometer
Monochromator:	Graphite crystal, incident beam
Attenuator:	Ni foil, factor 12.4
Take-off angle:	2.80
Detector aperture:	4.0 to 5.3 mm horizontal 9.0 mm vertical
Crystal-detector dist.:	40 cm
Scan type:	$\omega$ - $\phi$
Scan rate:	0 - 40/min (in $\omega$ )
$\omega$ scan width, deg:	$0.6 + 0.150 \tan \phi$
$\phi$ scan width, deg:	0.500 $\omega$ scan width
Maximum $2\phi$ :	110.00
No. of refl. measured:	1868 total, 1652 unique
No. of refl. unobserved:	252
Corrections:	Lorentz-polarization Linear decay (from 1.000 to 1.091 on I) Reflection averaging (agreement on I = 3.8 %) Numerical absorption (from 0.52 to 0.66 on I)

## Table of Experimental Details

### C. Structure Solution and Refinement

Solution:	Direct methods
Hydrogen atoms:	Located, refined isotropic
Refinement:	Full-matrix
Minimization function:	$Sw( F_o  -  F_c )^2$
Least-squares weights:	Killean-Lawrence; 0.010, 1.0
Reflections included:	1364 with $ F_o  > 2.0s( F_o )$
Reflections rejected:	276 with $ F_o  < 2.0s( F_o )$
Anomalous dispersion:	Included in $F_c$
Parameters refined:	303
Unweighted agreement factor:	0.029
Weighted agreement factor:	0.030
Factor including unobs. data:	0.048
Esd of obs. of unit weight:	0.39
Convergence, largest shift:	0.81s
High peak in final diff. map:	0.19 (4) e/A <sup>3</sup>
Low peak in final diff. map:	-0.08 (4) e/A <sup>3</sup>
Computer software:	MOLLEN (Enraf-Nonius)
Computer hardware:	VAX



Table of Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations

Atom	x	y	z	B (A <sup>2</sup> )
La	0.000	0.000	0.250	3.066 (7)
Na	0.2442 (2)	0.0330 (2)	0.3094 (2)	5.60 (8)
O1	0.0710 (3)	0.1495 (3)	0.3255 (2)	3.3 (1)
O2	0.1766 (3)	0.0855 (3)	0.2175 (2)	3.4 (1)
O3	0.3072 (4)	-0.0317 (4)	0.3991 (4)	8.0 (2)
O4	0.3748 (4)	0.0601 (6)	0.2278 (4)	9.6 (2)
O5	0.000	0.000	0.1041 (6)	9.9 (2)
C10	0.2512 (4)	0.2309 (4)	0.3298 (4)	3.2 (2)
C11	0.1556 (4)	0.1791 (4)	0.3614 (4)	3.3 (2)
C12	0.1490 (5)	0.1551 (5)	0.4382 (4)	4.2 (2)
C13	0.2318 (5)	0.1837 (5)	0.4797 (4)	4.5 (2)
C14	0.3287 (5)	0.2359 (5)	0.4481 (4)	4.0 (2)
C15	0.4158 (5)	0.2638 (5)	0.4906 (5)	5.4 (2)
C16	0.5084 (6)	0.3120 (5)	0.4598 (5)	5.7 (2)
C17	0.5191 (5)	0.3326 (5)	0.3850 (5)	5.3 (2)
C18	0.4372 (4)	0.3079 (5)	0.3429 (5)	4.4 (2)
C19	0.3386 (4)	0.2577 (4)	0.3728 (4)	3.5 (2)
C20	0.2594 (4)	0.2580 (4)	0.2512 (5)	3.1 (1)

Table of Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations (cont.)

Atom	x	y	z	B (A <sup>2</sup> )
C21	0.2223 (4)	0.1831 (4)	0.1987 (4)	3.5 (2)
C22	0.2339 (5)	0.2089 (5)	0.1243 (4)	4.6 (2)
C23	0.2772 (6)	0.3055 (6)	0.1023 (5)	5.3 (2)
C24	0.3118 (5)	0.3847 (5)	0.1527 (4)	4.7 (2)
C25	0.3565 (6)	0.4873 (5)	0.1299 (5)	5.9 (2)

C26	0.3881(5)	0.5627(5)	0.1801(6)	6.3(2)
C27	0.3779(5)	0.5389(5)	0.2538(7)	6.5(2)
C28	0.3356(5)	0.4412(4)	0.2777(5)	5.0(2)
C29	0.3026(4)	0.3613(4)	0.2277(4)	4.0(2)
C31	0.4128(6)	0.0068(8)	0.4064(6)	8.2(3)
C32	0.4227(7)	-0.0662(8)	0.4531(7)	10.1(3)
C33	0.3238(8)	-0.1570(8)	0.4550(8)	12.1(4)
C34	0.2569(7)	-0.1319(7)	0.4195(7)	10.1(4)
C41	0.4748(8)	0.124(1)	0.2220(6)	12.4(5)
C42	0.504(1)	0.151(2)	0.1468(7)	21(1)
C43	0.415(1)	0.082(2)	0.1096(8)	18.4(8)
C44	0.3371(9)	0.0138(9)	0.1601(6)	13.5(4)

---

Anisotropically refined atoms are given in the form of the isotropic equivalent displacement parameter defined as:  

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [a^2 B_{11} + b^2 B_{22} + c^2 B_{33} + ab(\cos \gamma) B_{12} + ac(\cos \beta) B_{13} + bc(\cos \alpha) B_{23}]$$

Table of General Displacement Parameter Expressions - B's

Name	B(1,1)	B(2,2)	B(3,3)	B(1,2)	B(1,3)	B(2,3)	Beqv
La	2.99 (1)	B(1,1)	3.23 (2)	B(1,1)	0	0	3.066 (7)
Na	3.80 (9)	6.0 (1)	6.7 (2)	2.22 (7)	0.0 (1)	1.9 (1)	5.60 (8)
O1	2.5 (1)	3.8 (1)	3.5 (2)	1.5 (1)	-0.2 (2)	-0.6 (2)	3.3 (1)
O2	3.4 (1)	3.3 (1)	3.6 (2)	1.7 (1)	0.6 (2)	0.7 (2)	3.4 (1)
O3	5.2 (2)	8.3 (3)	10.5 (4)	3.3 (2)	-0.7 (3)	2.3 (3)	8.0 (2)
O4	6.5 (2)	16.7 (4)	6.4 (4)	6.6 (2)	-0.3 (2)	-0.8 (3)	9.6 (2)
O5	13.1 (5)	B(1,1)	3.5 (5)	B(1,1)	0	0	9.9 (2)
C10	3.3 (2)	2.6 (2)	3.2 (3)	1.2 (1)	-0.2 (2)	0.2 (2)	3.2 (2)
C11	3.4 (2)	2.9 (2)	3.4 (3)	1.5 (2)	0.2 (2)	-0.4 (2)	3.3 (2)
C12	3.8 (2)	4.9 (3)	3.5 (3)	1.9 (2)	0.2 (3)	0.1 (3)	4.2 (2)
C13	5.4 (3)	5.2 (3)	2.6 (3)	2.4 (2)	-0.7 (2)	-0.3 (2)	4.5 (2)
C14	4.3 (2)	3.9 (2)	4.2 (3)	2.3 (2)	-0.8 (3)	-0.1 (3)	4.0 (2)
C15	6.1 (3)	5.5 (3)	5.1 (4)	3.3 (2)	-1.5 (3)	-0.6 (3)	5.4 (2)
C16	4.7 (3)	5.4 (3)	7.4 (5)	2.8 (2)	-2.7 (3)	-1.8 (3)	5.7 (2)
C17	3.1 (2)	4.5 (3)	7.7 (5)	1.5 (2)	-0.0 (3)	-0.1 (4)	5.3 (2)
C18	3.9 (2)	4.4 (2)	5.2 (4)	2.2 (2)	-0.6 (3)	0.1 (3)	4.4 (2)
C19	3.8 (2)	3.0 (2)	4.0 (3)	1.8 (2)	-0.6 (3)	-0.3 (2)	3.5 (2)
C20	2.7 (2)	3.0 (2)	3.4 (2)	1.3 (1)	0.6 (3)	1.0 (3)	3.1 (1)

Table of General Anisotropic Displacement Parameter Expressions - B's

Name	B(1,1)	B(2,2)	B(3,3)	B(1,2)	B(1,3)	B(2,3)	Beqv
C21	3.0 (2)	3.7 (2)	3.9 (3)	1.8 (2)	0.8 (2)	0.5 (2)	3.5 (2)
C22	5.1 (3)	4.7 (3)	3.3 (3)	1.9 (2)	0.1 (3)	0.3 (3)	4.6 (2)
C23	5.9 (3)	5.7 (3)	3.6 (3)	2.4 (2)	0.7 (3)	1.4 (3)	5.3 (2)
C24	3.9 (3)	4.6 (3)	5.2 (4)	1.9 (2)	0.6 (3)	2.1 (3)	4.7 (2)
C25	5.7 (3)	4.5 (3)	7.1 (5)	2.3 (2)	1.1 (4)	2.5 (3)	5.9 (2)

C26	4.6(3)	3.5(3)	10.4(6)	1.6(2)	0.2(4)	2.1(4)	6.3(2)
C27	6.2(3)	4.2(2)	9.1(5)	2.4(2)	-0.6(6)	0.1(5)	6.5(2)
C28	4.2(2)	3.8(2)	6.8(5)	1.8(2)	-0.2(3)	0.0(3)	5.0(2)
C29	2.8(2)	3.6(2)	5.5(4)	1.6(2)	0.1(2)	0.3(2)	4.0(2)
C31	4.4(3)	12.6(6)	6.9(5)	3.7(3)	-0.1(4)	-0.3(5)	8.2(3)
C32	10.3(4)	15.6(5)	9.0(6)	10.0(3)	-1.2(4)	0.9(5)	10.1(3)
C33	13.2(6)	12.0(5)	14.4(9)	8.7(4)	2.2(6)	5.2(6)	12.1(4)
C34	8.4(5)	7.6(4)	13.9(9)	3.7(3)	-3.1(6)	1.7(6)	10.1(4)
C41	7.7(6)	18(1)	8.0(7)	3.2(6)	-0.3(6)	-1.4(8)	12.4(5)
C42	16(1)	20(2)	10.3(9)	-3(1)	3(1)	-3(1)	21(1)
C43	17(1)	24(2)	9.2(8)	7(1)	6.5(8)	1(1)	18.4(8)
C44	14.1(6)	21.2(7)	10.6(7)	12.9(4)	-5.3(6)	-8.8(6)	13.5(4)

The form of the anisotropic displacement parameter is:  
 $\exp[-0.25(h^2a^2B(1,1) + k^2b^2B(2,2) + l^2c^2B(3,3) + 2hkabB(1,2) + 2hlacB(1,3) + 2klbcB(2,3))]$  where a, b, and c are reciprocal lattice constants.



Table of General Displacement Parameter Expressions - U's

Name	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
La	0.0378(1)	U(1,1)	0.0409(3)	U(1,1)	0	0
Na	0.048(1)	0.076(1)	0.085(2)	0.0281(9)	0.001(2)	0.024(2)
O1	0.031(2)	0.048(2)	0.044(2)	0.019(1)	-0.003(2)	-0.007(2)
O2	0.043(2)	0.041(2)	0.046(2)	0.021(1)	0.008(2)	0.009(2)
O3	0.066(3)	0.106(3)	0.133(5)	0.042(2)	-0.009(3)	0.029(4)
O4	0.083(3)	0.212(5)	0.081(5)	0.083(3)	-0.003(3)	-0.010(4)
O5	0.165(7)	U(1,1)	0.044(6)	U(1,1)	0	0
C10	0.042(3)	0.033(3)	0.041(4)	0.015(2)	-0.003(3)	0.002(3)
C11	0.044(3)	0.037(3)	0.043(4)	0.019(2)	0.002(3)	-0.005(3)
C12	0.048(3)	0.062(3)	0.044(4)	0.024(2)	0.002(3)	0.001(4)
C13	0.068(4)	0.066(4)	0.034(4)	0.030(3)	-0.009(3)	-0.004(3)
C14	0.055(3)	0.050(3)	0.053(4)	0.029(2)	-0.010(3)	-0.001(3)
C15	0.077(3)	0.069(3)	0.064(5)	0.042(2)	-0.019(4)	-0.007(4)
C16	0.060(4)	0.069(4)	0.094(6)	0.035(3)	-0.034(4)	-0.022(4)
C17	0.039(3)	0.058(4)	0.098(6)	0.019(2)	-0.000(4)	-0.001(4)
C18	0.049(3)	0.056(3)	0.066(5)	0.028(2)	-0.008(4)	0.002(4)
C19	0.048(3)	0.038(3)	0.050(4)	0.023(2)	-0.007(3)	-0.004(3)
C20	0.035(2)	0.038(2)	0.043(3)	0.016(2)	0.007(4)	0.012(4)

Table of General Anisotropic Displacement Parameter Expressions - U's

Name	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C21	0.038(3)	0.047(3)	0.050(4)	0.023(2)	0.011(3)	0.006(3)
C22	0.064(4)	0.060(4)	0.042(4)	0.024(3)	0.002(4)	0.004(4)
C23	0.074(4)	0.072(4)	0.046(4)	0.031(3)	0.008(4)	0.017(4)
C24	0.049(3)	0.059(3)	0.066(5)	0.024(2)	0.008(4)	0.027(4)
C25	0.072(4)	0.057(4)	0.090(6)	0.029(3)	0.014(5)	0.031(4)

C26	0.058 (4)	0.045 (3)	0.131 (8)	0.021 (3)	0.002 (5)	0.027 (5)
C27	0.078 (4)	0.053 (3)	0.115 (6)	0.031 (2)	-0.008 (7)	0.001 (7)
C28	0.053 (3)	0.048 (3)	0.086 (7)	0.022 (2)	-0.002 (4)	0.000 (4)
C29	0.036 (3)	0.046 (3)	0.069 (5)	0.020 (2)	0.001 (3)	0.003 (3)
C31	0.056 (4)	0.160 (7)	0.088 (7)	0.047 (4)	-0.001 (5)	-0.003 (7)
C32	0.131 (5)	0.197 (7)	0.114 (8)	0.126 (3)	-0.016 (6)	0.011 (7)
C33	0.167 (7)	0.151 (6)	0.18 (1)	0.110 (4)	0.028 (8)	0.066 (7)
C34	0.106 (6)	0.097 (6)	0.18 (1)	0.047 (4)	-0.039 (7)	0.021 (7)
C41	0.097 (7)	0.22 (1)	0.101 (9)	0.041 (8)	-0.004 (7)	-0.02 (1)
C42	0.20 (2)	0.25 (2)	0.13 (1)	-0.04 (2)	0.04 (1)	-0.03 (1)
C43	0.22 (1)	0.31 (2)	0.12 (1)	0.09 (1)	0.08 (1)	0.02 (1)
C44	0.178 (7)	0.268 (9)	0.135 (9)	0.163 (5)	-0.067 (7)	-0.111 (7)

The form of the anisotropic displacement parameter is:

$\exp[-2\pi i^2(h^2a^2U(1,1) + k^2b^2U(2,2) + l^2c^2U(3,3) + 2hkabU(1,2) + 2hlacU(1,3) + 2klbcU(2,3))]$  where a,b, and c are reciprocal lattice constants.

Table of Root-Mean-Square Amplitudes of Anisotropic Displacement in Angstroms

Atom	Min.	Int'med.	Max.
La	0.194	0.194	0.202
Na	0.216	0.237	0.331
O1	0.173	0.198	0.233
O2	0.183	0.205	0.232
O3	0.239	0.296	0.401
O4	0.256	0.284	0.466
O5	0.210	0.407	0.407
C10	0.180	0.196	0.224
C11	0.183	0.203	0.224
C12	0.207	0.221	0.259
C13	0.176	0.257	0.274
C14	0.200	0.222	0.254
C15	0.223	0.253	0.301
C16	0.197	0.251	0.341
C17	0.197	0.253	0.313
C18	0.206	0.236	0.266
C19	0.188	0.204	0.238
C20	0.163	0.195	0.230
C21	0.175	0.211	0.239
C22	0.202	0.241	0.276
C23	0.193	0.275	0.295
C24	0.188	0.226	0.303
C25	0.195	0.276	0.330
C26	0.193	0.250	0.376
C27	0.229	0.281	0.343
C28	0.218	0.239	0.294
C29	0.187	0.216	0.264
C31	0.229	0.296	0.416
C32	0.230	0.354	0.453
C33	0.274	0.383	0.488
C34	0.272	0.312	0.461
C41	0.306	0.321	0.526
C42	0.336	0.362	0.735
C43	0.266	0.504	0.611
C44	0.267	0.323	0.580

Table of Bond Distances in Angstroms

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====
La	Na	3.689(4)	C16	C17	1.38(1)
La	O1	2.425(4)	C17	C18	1.37(1)
La	O2	2.423(4)	C18	C19	1.427(9)
La	O5	2.68(1)	C20	C21	1.385(9)
Na	O1	2.247(6)	C20	C29	1.450(8)
O1	C11	1.319(7)	C21	C22	1.41(1)
O2	C21	1.347(7)	C22	C23	1.34(1)
O3	C31	1.43(1)	C23	C24	1.41(1)
O3	C34	1.39(1)	C24	C25	1.43(1)
O4	C41	1.36(1)	C24	C29	1.41(1)
O4	C44	1.41(1)	C25	C26	1.37(1)
C10	C11	1.404(8)	C26	C27	1.39(2)
C10	C19	1.427(9)	C27	C28	1.38(1)
C10	C20	1.49(1)	C28	C29	1.41(1)
C11	C12	1.45(1)	C31	C32	1.47(2)
C12	C13	1.35(1)	C32	C33	1.47(1)
C13	C14	1.418(9)	C33	C34	1.43(2)
C14	C15	1.41(1)	C41	C42	1.47(2)
C14	C19	1.41(1)	C42	C43	1.44(2)
C15	C16	1.36(1)	C43	C44	1.46(2)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.



Table of Bond Angles in Degrees

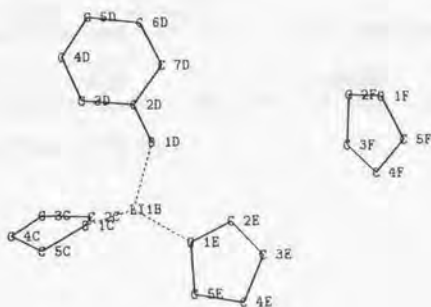
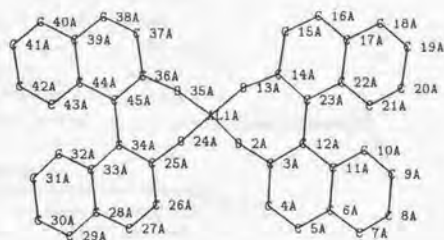
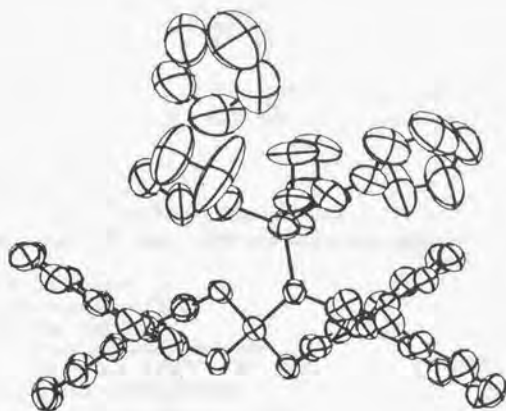
Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====
Na	La	O1	36.2(1)	C13	C14	C19	119.8(6)
Na	La	O2	101.8(1)	C15	C14	C19	119.3(6)
Na	La	O5	107.22(6)	C14	C15	C16	120.9(7)
O1	La	O2	77.1(1)	C15	C16	C17	120.6(7)
O1	La	O5	124.9(1)	C16	C17	C18	120.6(7)
O2	La	O5	75.7(1)	C17	C18	C19	120.6(7)
La	Na	O1	39.6(1)	C10	C19	C14	120.0(5)
La	O1	Na	104.2(2)	C10	C19	C18	122.2(6)
La	O1	C11	120.8(4)	C14	C19	C18	117.9(6)
Na	O1	C11	134.9(4)	C10	C20	C21	120.1(5)
La	O2	C21	119.0(4)	C10	C20	C29	121.7(6)
C31	O3	C34	109.7(9)	C21	C20	C29	118.2(7)
C41	O4	C44	110.1(8)	O2	C21	C20	120.9(6)
C11	C10	C19	120.0(6)	O2	C21	C22	118.9(6)
C11	C10	C20	118.6(5)	C20	C21	C22	120.2(6)
C19	C10	C20	121.4(5)	C21	C22	C23	121.2(7)
O1	C11	C10	124.0(6)	C22	C23	C24	121.6(7)
O1	C11	C12	118.1(5)	C23	C24	C25	121.1(7)
C10	C11	C12	117.9(6)	C23	C24	C29	118.2(6)
C11	C12	C13	122.1(6)	C25	C24	C29	120.6(7)
C12	C13	C14	120.1(6)	C24	C25	C26	119.6(8)
C13	C14	C15	120.8(6)	C25	C26	C27	119.8(7)

## Bond Angles (cont.)

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====
C26	C27	C28	121.9(8)	C32	C33	C34	106.(1)
C27	C28	C29	119.7(8)	O3	C34	C33	109.9(8)
C20	C29	C24	120.5(6)	O4	C41	C42	110.(1)
C20	C29	C28	121.2(7)	C41	C42	C43	102.(1)
C24	C29	C28	118.3(6)	C42	C43	C44	111.(1)
O3	C31	C32	105.3(7)	O4	C44	C43	102.7(9)
C31	C32	C33	107(1)				

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

- X-ray structure analysis of  $\text{Al}(\text{Libis}(\text{binaphthoxide})/(\text{cyclohexenone})(\text{thf})_4$  -



X-ray structure analysis of Complex II:  $C_{40}H_{24}O_4AlLi/C_6H_8O/(C_4H_8O)_3$

----- Crystal Data -----

Molecular Formula  $C_{58}H_{56}O_8AlLi$   
Molecular Weight 914.999

Lattice Conatants  
 $a = 9.510(1)\text{\AA}$   $b = 11.063(1)\text{\AA}$   $c = 13.052(3)\text{\AA}$   
 $\alpha = 96.42(1)^\circ$   $\beta = 95.71(1)^\circ$   $\gamma = 64.97(1)^\circ$

$U = 1234.5(4)\text{\AA}^3$

Space Group:  $P1$  ( $Z = 1$ )

Density =  $1.231\text{g/cm}^3$

$F(000) = 484$ . (Total Electrons in Unit Cell)

Absorption Coefficient =  $0.809/\text{mm}$  for Cu  $K\alpha$  Radiation

----- Experimentals -----

Recrystallized from THF

Crystal description

prism colorless transparent

Dimension:  $0.5 \times 0.5 \times 0.5$  (mm)

Refinement of Cell Dimensions

25 reflections ( $85 < 2\theta < 90^\circ$ )

Three dimensional Reflection data collection

$0 < 2\theta < 130^\circ$  for Cu  $K\alpha$

Scan Speed =  $32/\text{min}$

Scan mode :  $\omega/2\theta$  scan

Temp. : kept at  $223\text{K}$

Diffraetometer: AFC-5R (Rigaku)

X-ray : Cu  $K\alpha$  Radiation (graphite-monochromated)

----- Analysis -----

Method of Structure determination

Direct method using SHELXS'86

Refinement of atomic parameters

Full Matrix Least-square's Method

Thermal Factors

Non-H atoms : anisotropics

H atoms : isotropics

Weighting Scheme used in the Last Least-square's Refinement Cycle

$\sqrt{w}$  :  $1/\text{sig}|F_o|$

Final  $R$  Value =  $0.0520$  ( $R_w(F)$  Value =  $0.0490$ )

No. of Reflections =  $4184$  (Without  $|F_o| = 0$ )  $3950$

Computer: Sony NEWS-3860



Final atomic coordinates and equivalent  
isotropic or isotropic thermal parameters  
with e. s. d. in parentheses.

No	Atom	X	Y	Z	Beq
1	Al1A	-0.14500 ( 0)	0.66225 ( 0)	0.42687 ( 0)	2.98 ( 0)
2	O 2A	-0.0166 ( 4)	0.5243 ( 3)	0.3561 ( 3)	3.19 ( 1)
3	C 3A	-0.0705 ( 6)	0.4339 ( 5)	0.3130 ( 4)	3.04 ( 2)
4	C 4A	0.0018 ( 7)	0.3044 ( 6)	0.3507 ( 4)	3.85 ( 3)
5	C 5A	-0.0509 ( 7)	0.2080 ( 6)	0.3156 ( 5)	4.35 ( 4)
6	C 6A	-0.1802 ( 7)	0.2380 ( 5)	0.2445 ( 4)	3.69 ( 3)
7	C 7A	-0.2450 ( 9)	0.1434 ( 6)	0.2138 ( 5)	5.03 ( 5)
8	C 8A	-0.3730 ( 9)	0.1751 ( 6)	0.1502 ( 5)	5.11 ( 6)
9	C 9A	-0.4468 ( 8)	0.3024 ( 6)	0.1110 ( 5)	4.46 ( 4)
10	C 10A	-0.3859 ( 7)	0.3954 ( 6)	0.1379 ( 4)	3.66 ( 3)
11	C 11A	-0.2520 ( 6)	0.3665 ( 5)	0.2051 ( 4)	2.91 ( 2)
12	C 12A	-0.1926 ( 6)	0.4656 ( 5)	0.2380 ( 4)	2.75 ( 2)
13	O 13A	-0.3213 ( 4)	0.7241 ( 4)	0.3547 ( 3)	3.39 ( 1)
14	C 14A	-0.3224 ( 6)	0.7167 ( 5)	0.2504 ( 4)	2.96 ( 2)
15	C 15A	-0.3979 ( 7)	0.8393 ( 5)	0.2017 ( 5)	3.81 ( 3)
16	C 16A	-0.4014 ( 7)	0.8417 ( 5)	0.0985 ( 5)	3.88 ( 3)
17	C 17A	-0.3277 ( 6)	0.7232 ( 5)	0.0353 ( 4)	3.30 ( 3)
18	C 18A	-0.3184 ( 7)	0.7251 ( 7)	-0.0724 ( 5)	4.13 ( 4)
19	C 19A	-0.2415 ( 8)	0.6115 ( 7)	-0.1320 ( 5)	4.84 ( 5)
20	C 20A	-0.1667 ( 8)	0.4902 ( 7)	-0.0867 ( 5)	4.50 ( 4)
21	C 21A	-0.1756 ( 7)	0.4843 ( 6)	0.0165 ( 4)	3.59 ( 3)
22	C 22A	-0.2544 ( 6)	0.5998 ( 5)	0.0817 ( 4)	2.83 ( 2)
23	C 23A	-0.2578 ( 6)	0.5961 ( 5)	0.1913 ( 4)	2.78 ( 2)
24	O 24A	-0.1898 ( 4)	0.6345 ( 4)	0.5474 ( 3)	3.41 ( 1)
25	C 25A	-0.0653 ( 6)	0.5921 ( 5)	0.6166 ( 4)	3.09 ( 2)
26	C 26A	-0.0066 ( 7)	0.4576 ( 5)	0.6421 ( 4)	3.70 ( 3)
27	C 27A	0.1212 ( 8)	0.4059 ( 6)	0.7063 ( 5)	4.22 ( 4)
28	C 28A	0.2013 ( 7)	0.4835 ( 5)	0.7505 ( 4)	3.71 ( 3)
29	C 29A	0.3391 ( 7)	0.4283 ( 6)	0.8120 ( 5)	4.48 ( 4)
30	C 30A	0.4182 ( 7)	0.5031 ( 7)	0.8514 ( 5)	4.97 ( 4)
31	C 31A	0.3581 ( 7)	0.6388 ( 7)	0.8294 ( 5)	4.40 ( 4)
32	C 32A	0.2229 ( 6)	0.6961 ( 6)	0.7716 ( 4)	3.67 ( 3)
33	C 33A	0.1381 ( 6)	0.6219 ( 5)	0.7288 ( 4)	3.06 ( 2)
34	C 34A	0.0014 ( 6)	0.6759 ( 5)	0.6622 ( 4)	2.70 ( 2)
35	O 35A	-0.0371 ( 4)	0.7594 ( 4)	0.4558 ( 3)	3.16 ( 1)
36	C 36A	-0.0769 ( 6)	0.8551 ( 5)	0.5383 ( 4)	2.91 ( 2)
37	C 37A	-0.1231 ( 7)	0.9891 ( 6)	0.5155 ( 5)	3.70 ( 3)
38	C 38A	-0.1676 ( 7)	1.0882 ( 6)	0.5928 ( 5)	4.12 ( 3)
39	C 39A	-0.1709 ( 6)	1.0611 ( 5)	0.6950 ( 4)	3.64 ( 3)
40	C 40A	-0.2294 ( 8)	1.1653 ( 6)	0.7748 ( 6)	4.90 ( 4)
41	C 41A	-0.2389 ( 8)	1.1373 ( 7)	0.8725 ( 6)	5.33 ( 5)
42	C 42A	-0.1911 ( 8)	1.0050 ( 7)	0.8945 ( 5)	4.75 ( 4)
43	C 43A	-0.1319 ( 7)	0.9004 ( 6)	0.8201 ( 5)	3.70 ( 3)
44	C 44A	-0.1195 ( 6)	0.9254 ( 5)	0.7182 ( 4)	2.98 ( 2)
45	C 45A	-0.0657 ( 6)	0.8201 ( 5)	0.5375 ( 4)	2.89 ( 2)

Final atomic coordinates and equivalent  
isotropic or isotropic thermal parameters  
with e. s. d. in parentheses (continue)

No	Atom	X	Y	Z	Beq
46	L11B	0.1509 (11)	0.7217 (10)	0.3850 ( 8)	4.29(10)
47	O 1C	0.3255 ( 5)	0.5642 ( 5)	0.4284 ( 3)	5.10( 2)
48	C 2C	0.4798 ( 9)	0.5268 ( 9)	0.3984 ( 7)	8.20(10)
49	C 3C	0.5863 ( 8)	0.4342 ( 8)	0.4770 ( 7)	7.51( 9)
50	C 4C	0.4833 (10)	0.3985 (11)	0.5315 ( 9)	11.49(21)
51	C 5C	0.3281 ( 8)	0.4592 ( 8)	0.4826 ( 6)	6.19( 7)
52	O 1D	0.2167 ( 5)	0.8694 ( 5)	0.4151 ( 4)	5.85( 3)
53	C 2D	0.2939 ( 8)	0.9041 ( 7)	0.4803 ( 6)	5.40( 5)
54	C 3D	0.3522 (15)	0.8370 (11)	0.5758 ( 8)	10.92(30)
55	C 4D	0.4015 (17)	0.8984 (14)	0.6567 ( 8)	12.86(50)
56	C 5D	0.4812 (12)	0.9853 (12)	0.6377 (10)	10.28(23)
57	C 6D	0.4227 (13)	1.0501 (10)	0.5395 (12)	10.87(25)
58	C 7D	0.3504 (10)	1.0023 ( 8)	0.4599 ( 8)	8.14(12)
59	O 1E	0.1326 ( 6)	0.7121 ( 6)	0.2357 ( 4)	6.91( 4)
60	C 2E	0.1562 (23)	0.7936 (11)	0.1758 ( 8)	17.66(82)
61	C 3E	0.1708 (17)	0.7423 (10)	0.0713 ( 7)	11.78(33)
62	C 4E	0.1343 (13)	0.6286 (12)	0.0625 ( 7)	9.23(23)
63	C 5E	0.1284 (14)	0.6001 (13)	0.1698 ( 7)	11.70(39)
64	O 1F	0.3040 (15)	1.1740 (11)	-0.0026 (11)	17.14(37)
65	C 2F	0.2164 (14)	1.1790 (12)	0.0793 (10)	11.01(22)
66	C 3F	0.1332 (14)	1.0958 (10)	0.0398 (11)	11.51(28)
67	C 4F	0.1918 (13)	1.0366 (12)	-0.0611 (10)	10.94(27)
68	C 5F	0.2706 (17)	1.1112 (14)	-0.0897 ( 9)	12.16(48)

Final atomic coordinates and isotropic thermal parameters  
for H atoms with e. s. d. in parentheses.

No	Atom	X	Y	Z	Beq
69	H 4A	0.113 (7)	0.287 (6)	0.404 (5)	3.7
70	H 5A	0.005 (6)	0.115 (5)	0.342 (4)	1.3
71	H 7A	-0.178 (7)	0.043 (7)	0.240 (5)	3.9
72	H 8A	-0.437 (6)	0.115 (5)	0.133 (4)	2.1
73	H 9A	-0.541 (6)	0.331 (5)	0.051 (4)	0.9
74	H 10A	-0.432 (5)	0.491 (5)	0.102 (4)	1.1
75	H 15A	-0.431 (5)	0.913 (5)	0.240 (4)	0.3
76	H 16A	-0.458 (6)	0.921 (5)	0.056 (4)	1.4
77	H 18A	-0.374 (7)	0.803 (6)	-0.095 (4)	2.5
78	H 19A	-0.225 (6)	0.607 (5)	-0.222 (4)	2.6
79	H 20A	-0.109 (7)	0.407 (6)	-0.127 (4)	2.7
80	H 21A	-0.123 (6)	0.407 (5)	0.044 (4)	0.8
81	H 26A	-0.058 (5)	0.404 (4)	0.608 (3)	0.6
82	H 27A	0.171 (6)	0.319 (6)	0.724 (4)	2.1
83	H 29A	0.362 (6)	0.329 (5)	0.831 (4)	1.7
84	H 30A	0.524 (6)	0.471 (5)	0.901 (4)	1.9
85	H 31A	0.414 (7)	0.698 (6)	0.852 (4)	3.1
86	H 32A	0.187 (6)	0.792 (5)	0.763 (4)	1.3
87	H 37A	-0.127 (6)	1.018 (5)	0.437 (4)	1.6
88	H 38A	-0.187 (6)	1.176 (5)	0.575 (4)	1.5
89	H 40A	-0.251 (7)	1.262 (7)	0.761 (5)	4.0
90	H 41A	-0.286 (6)	1.215 (5)	0.930 (4)	2.1
91	H 42A	-0.200 (6)	0.977 (5)	0.961 (5)	2.2
92	H 43A	-0.085 (6)	0.803 (6)	0.841 (4)	2.1
93	H 2bC	0.509 (0)	0.619 (0)	0.399 (0)	8.2
94	H 2cC	0.500 (0)	0.472 (0)	0.318 (0)	8.2
95	H 3bC	0.651 (0)	0.485 (0)	0.535 (0)	7.4
96	H 3cC	0.681 (0)	0.338 (0)	0.441 (0)	7.4
97	H 4bC	0.479 (0)	0.443 (0)	0.619 (0)	10.8
98	H 4cC	0.524 (0)	0.287 (0)	0.533 (0)	10.8
99	H 5bC	0.233 (0)	0.503 (0)	0.542 (0)	6.1
100	H 5cC	0.303 (0)	0.384 (0)	0.427 (0)	6.1
101	H 5bD	0.608 (0)	0.889 (0)	0.623 (0)	12.5
102	H 5cD	0.487 (0)	1.059 (0)	0.690 (0)	11.2
103	H 3D	0.354 (0)	0.734 (0)	0.582 (0)	10.4
104	H 4D	0.398 (0)	0.876 (0)	0.739 (0)	11.6
105	H 6bD	0.529 (0)	1.057 (0)	0.512 (0)	10.9
106	H 6cD	0.337 (0)	1.157 (0)	0.568 (0)	10.9
107	H 7bD	0.443 (0)	0.958 (0)	0.400 (0)	8.0
108	H 7cD	0.251 (0)	1.095 (0)	0.431 (0)	8.0
109	H 2bE	0.293 (0)	0.789 (0)	0.205 (0)	18.0
110	H 2cE	0.083 (0)	0.902 (0)	0.186 (0)	18.0
111	H 3bE	0.294 (0)	0.712 (0)	0.042 (0)	12.0
112	H 3cE	0.084 (0)	0.825 (0)	0.023 (0)	12.0
113	H 4bE	0.226 (0)	0.538 (0)	0.020 (0)	9.5
114	H 4cE	0.016 (0)	0.652 (0)	0.022 (0)	9.5
115	H 5bE	0.240 (0)	0.503 (0)	0.192 (0)	10.6
116	H 5cE	0.024 (0)	0.583 (0)	0.183 (0)	10.6
117	H 2bF	0.127 (0)	1.288 (0)	0.100 (0)	11.0
118	H 2cF	0.288 (0)	1.140 (0)	0.156 (0)	11.0
119	H 3bF	0.003 (0)	1.159 (0)	0.034 (0)	11.3
120	H 3cF	0.158 (0)	1.014 (0)	0.096 (0)	11.3
121	H 4bF	0.094 (0)	1.046 (0)	-0.120 (0)	10.8
122	H 4cF	0.277 (0)	0.927 (0)	-0.057 (0)	10.8
123	H 5bF	0.200 (0)	1.190 (0)	-0.145 (0)	11.9
124	H 5cF	0.388 (0)	1.041 (0)	-0.128 (0)	11.9

## Anisotropic thermal parameters for non-H atoms.

No	Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
1	Al1A	0.01014	0.00810	0.00445	-0.00488	-0.00008	-0.00006
2	O 2A	0.00915	0.00815	0.00542	-0.00406	-0.00027	0.00005
3	C 3A	0.01056	0.00673	0.00477	-0.00315	0.00146	-0.00025
4	C 4A	0.01309	0.00779	0.00578	-0.00220	-0.00037	0.00158
5	C 5A	0.01682	0.00762	0.00709	-0.00397	-0.00079	0.00208
6	C 6A	0.01574	0.00788	0.00520	-0.00541	0.00083	0.00015
7	C 7A	0.02431	0.00782	0.00833	-0.00852	0.00032	0.00101
8	C 8A	0.02381	0.01040	0.00839	-0.01156	0.00046	-0.00055
9	C 9A	0.01882	0.01152	0.00609	-0.00921	-0.00064	0.00009
10	C 10A	0.01488	0.00850	0.00534	-0.00612	0.00096	-0.00049
11	C 11A	0.01124	0.00617	0.00458	-0.00387	0.00167	-0.00054
12	C 12A	0.01005	0.00504	0.00457	-0.00250	0.00115	-0.00020
13	O 13A	0.01046	0.00776	0.00476	-0.00218	-0.00018	-0.00077
14	C 14A	0.01028	0.00634	0.00480	-0.00364	-0.00081	-0.00009
15	C 15A	0.01512	0.00583	0.00641	-0.00401	-0.00177	-0.00001
16	C 16A	0.01456	0.00604	0.00723	-0.00422	-0.00194	0.00163
17	C 17A	0.01180	0.00900	0.00530	-0.00635	-0.00110	0.00186
18	C 18A	0.01448	0.01170	0.00601	-0.00655	-0.00124	0.00356
19	C 19A	0.01717	0.01524	0.00620	-0.00857	0.00087	0.00180
20	C 20A	0.01680	0.01255	0.00584	-0.00665	0.00285	-0.00070
21	C 21A	0.01169	0.00908	0.00557	-0.00422	0.00065	0.00092
22	C 22A	0.01093	0.00783	0.00433	-0.00534	-0.00021	0.00042
23	C 23A	0.00917	0.00674	0.00467	-0.00419	-0.00020	-0.00003
24	O 24A	0.01294	0.01041	0.00479	-0.00770	-0.00027	0.00066
25	C 25A	0.00975	0.00898	0.00448	-0.00425	0.00114	0.00051
26	C 26A	0.01653	0.00741	0.00593	-0.00685	0.00135	-0.00018
27	C 27A	0.01845	0.00648	0.00654	-0.00386	0.00084	0.00151
28	C 28A	0.01457	0.00735	0.00505	-0.00265	0.00105	0.00113
29	C 29A	0.01536	0.00998	0.00596	-0.00220	-0.00049	0.00250
30	C 30A	0.01314	0.01378	0.00622	-0.00188	-0.00135	0.00223
31	C 31A	0.01320	0.01163	0.00678	-0.00539	-0.00116	0.00071
32	C 32A	0.01169	0.01038	0.00518	-0.00506	-0.00033	0.00043
33	C 33A	0.01048	0.00793	0.00432	-0.00374	0.00084	0.00012
34	C 34A	0.00957	0.00649	0.00405	-0.00335	0.00072	0.00038
35	O 35A	0.01336	0.00831	0.00419	-0.00619	0.00028	0.00027
36	C 36A	0.01009	0.00685	0.00453	-0.00365	-0.00026	0.00067
37	C 37A	0.01356	0.00800	0.00567	-0.00397	-0.00122	0.00225
38	C 38A	0.01501	0.00633	0.00778	-0.00381	-0.00115	0.00174
39	C 39A	0.01170	0.00701	0.00623	-0.00288	0.00022	-0.00040
40	C 40A	0.01738	0.00746	0.00870	-0.00343	0.00056	-0.00095
41	C 41A	0.01880	0.01030	0.00804	-0.00433	0.00215	-0.00321
42	C 42A	0.01576	0.01339	0.00573	-0.00558	0.00107	-0.00141
43	C 43A	0.01238	0.00899	0.00562	-0.00455	0.00008	-0.00025
44	C 44A	0.00829	0.00706	0.00554	-0.00374	-0.00024	-0.00006
45	C 45A	0.00942	0.00729	0.00467	-0.00424	-0.00021	0.00003



## Anisotropic thermal parameters for non-H atoms(continue).

No	Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
46	Li1B	0.01303	0.01181	0.00678	-0.00533	0.00029	0.00242
47	O 1C	0.01048	0.01525	0.00859	-0.00315	0.00116	0.00446
48	C 2C	0.01389	0.02503	0.01529	-0.00401	0.00584	0.00837
49	C 3C	0.01200	0.02061	0.01671	-0.00645	-0.00032	0.00786
50	C 4C	0.01529	0.03681	0.02414	-0.00872	-0.00342	0.02141
51	C 5C	0.01409	0.01724	0.01248	-0.00784	0.00042	0.00484
52	O 1D	0.01724	0.01571	0.01038	-0.00917	-0.00179	0.00291
53	C 2D	0.01429	0.01275	0.01074	-0.00626	0.00028	0.00212
54	C 3D	0.05936	0.03446	0.01055	-0.03583	-0.00975	0.00757
55	C 4D	0.06272	0.04733	0.01111	-0.04175	-0.00760	0.00576
56	C 5D	0.02526	0.02947	0.01781	-0.01607	-0.00267	-0.00455
57	C 6D	0.03172	0.01919	0.02618	-0.01719	0.00107	-0.00096
58	C 7D	0.02471	0.01305	0.01915	-0.00977	0.00201	0.00217
59	O 1E	0.02777	0.02133	0.00608	-0.00969	0.00228	0.00184
60	C 2E	0.13396	0.01958	0.00934	-0.02727	0.01998	-0.00196
61	C 3E	0.07294	0.01998	0.00897	-0.01728	0.00547	0.00190
62	C 4E	0.04269	0.03606	0.00732	-0.02853	0.00241	0.00004
63	C 5E	0.05645	0.05239	0.00732	-0.04522	0.00322	-0.00356
64	O 1F	0.07550	0.03619	0.03139	-0.04173	0.01003	-0.00658
65	C 2F	0.02789	0.02328	0.01614	-0.00053	-0.00290	-0.00353
66	C 3F	0.04236	0.01799	0.02506	-0.01658	0.01493	-0.00531
67	C 4F	0.03610	0.02953	0.01873	-0.02194	0.00659	-0.00766
68	C 5F	0.06349	0.03982	0.01123	-0.03708	0.00120	0.00243

Selected bond lengths and angles with e. s. d in parentheses.

AL1A	-	O 2A	1.734( 3)	
AL1A	-	O 13A	1.740( 3)	
AL1A	-	O 24A	1.762( 4)	
AL1A	-	O 35A	1.765( 5)	
O 35A	-	L11B	1.959(12)	
L11B	-	O 1C	1.923( 9)	
L11B	-	O 1D	1.971(14)	
L11B	-	O 1E	1.934(11)	
O 2A	-	AL1A	- O 13A	107.7( 2)
O 2A	-	AL1A	- O 24A	116.9( 2)
O 2A	-	AL1A	- O 35A	101.7( 2)
O 13A	-	AL1A	- O 24A	105.4( 2)
O 13A	-	AL1A	- O 35A	120.6( 2)
O 24A	-	AL1A	- O 35A	105.3( 2)
AL1A	-	O 35A	- L11B	121.9( 4)
O 35A	-	L11B	- O 1C	112.8( 6)
O 35A	-	L11B	- O 1D	110.9( 5)
O 35A	-	L11B	- O 1E	116.9( 6)
O 1C	-	L11B	- O 1D	105.7( 5)
O 1C	-	L11B	- O 1E	108.7( 5)
O 1D	-	L11B	- O 1E	100.7( 6)

Bond lengths with e.s.d in parentheses

Al1A	-	O 2A	1.734( 3)
Al1A	-	O 13A	1.740( 3)
Al1A	-	O 24A	1.763( 4)
Al1A	-	O 35A	1.765( 5)
O 2A	-	C 3A	1.352( 8)
C 3A	-	C 4A	1.423( 8)
C 3A	-	C 12A	1.393( 7)
C 4A	-	C 5A	1.378(10)
C 5A	-	C 6A	1.406( 9)
C 6A	-	C 7A	1.429(11)
C 6A	-	C 11A	1.423( 8)
C 7A	-	C 8A	1.339(10)
C 8A	-	C 9A	1.411( 9)
C 9A	-	C 10A	1.376(11)
C 10A	-	C 11A	1.411( 8)
C 11A	-	C 12A	1.441( 9)
C 12A	-	C 23A	1.484( 7)
O 13A	-	C 14A	1.354( 6)
C 14A	-	C 15A	1.427( 8)
C 14A	-	C 23A	1.384( 7)
C 15A	-	C 16A	1.346( 9)
C 16A	-	C 17A	1.408( 7)
C 17A	-	C 18A	1.421( 9)
C 17A	-	C 22A	1.418( 8)
C 18A	-	C 19A	1.359( 9)
C 19A	-	C 20A	1.392(10)
C 20A	-	C 21A	1.369( 9)
C 21A	-	C 22A	1.415( 7)
C 22A	-	C 23A	1.442( 7)
O 24A	-	C 25A	1.360( 6)
C 25A	-	C 26A	1.418( 8)
C 25A	-	C 34A	1.384( 9)
C 26A	-	C 27A	1.350( 8)
C 27A	-	C 28A	1.418(11)
C 28A	-	C 29A	1.400( 8)
C 28A	-	C 33A	1.438( 8)
C 29A	-	C 30A	1.367(12)
C 30A	-	C 31A	1.413(10)
C 31A	-	C 32A	1.361( 8)
C 32A	-	C 33A	1.416(10)
C 33A	-	C 34A	1.428( 7)
C 34A	-	C 45A	1.507( 7)
O 35A	-	C 36A	1.384( 6)

O 35A	-	L11B	1.956(12)
C 36A	-	C 37A	1.414( 8)
C 36A	-	C 45A	1.375( 8)
C 37A	-	C 38A	1.354( 8)
C 38A	-	C 39A	1.405( 9)
C 39A	-	C 40A	1.426( 8)
C 39A	-	C 44A	1.427( 8)
C 40A	-	C 41A	1.367(11)
C 41A	-	C 42A	1.392(11)
C 42A	-	C 43A	1.384( 8)
C 43A	-	C 44A	1.415( 9)
C 44A	-	C 45A	1.430( 7)
L11B	-	O 1C	1.923(10)
L11B	-	O 1D	1.972(14)
L11B	-	O 1E	1.933(11)
O 1C	-	C 2C	1.432(10)
O 1C	-	C 5C	1.416(11)
C 2C	-	C 3C	1.511(12)
C 3C	-	C 4C	1.472(16)
C 4C	-	C 5C	1.452(11)
O 1D	-	C 2D	1.204(10)
C 2D	-	C 3D	1.462(13)
C 2D	-	C 7D	1.460(15)
C 3D	-	C 4D	1.347(19)
C 4D	-	C 5D	1.511(24)
C 5D	-	C 6D	1.480(19)
C 6D	-	C 7D	1.368(18)
O 1E	-	C 2E	1.348(18)
O 1E	-	C 5E	1.443(15)
C 2E	-	C 3E	1.419(14)
C 3E	-	C 4E	1.434(21)
C 4E	-	C 5E	1.481(14)
O 1F	-	C 2F	1.402(21)
O 1F	-	C 5F	1.353(19)
C 2F	-	C 3F	1.465(21)
C 3F	-	C 4F	1.463(18)
C 4F	-	C 5F	1.423(25)

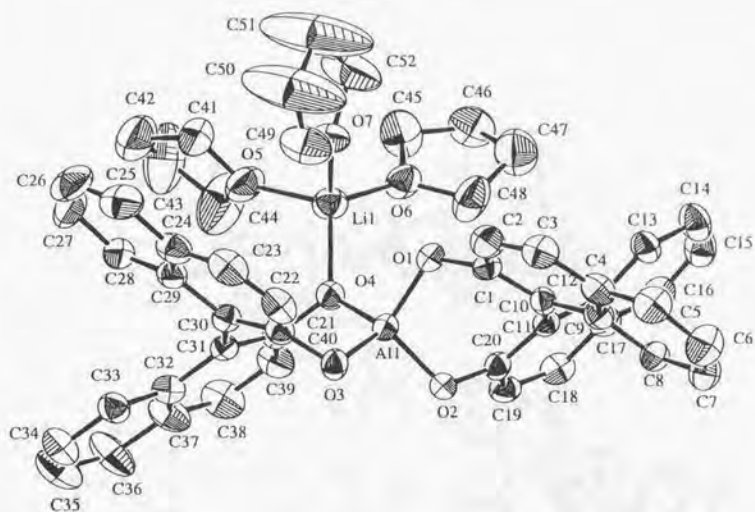


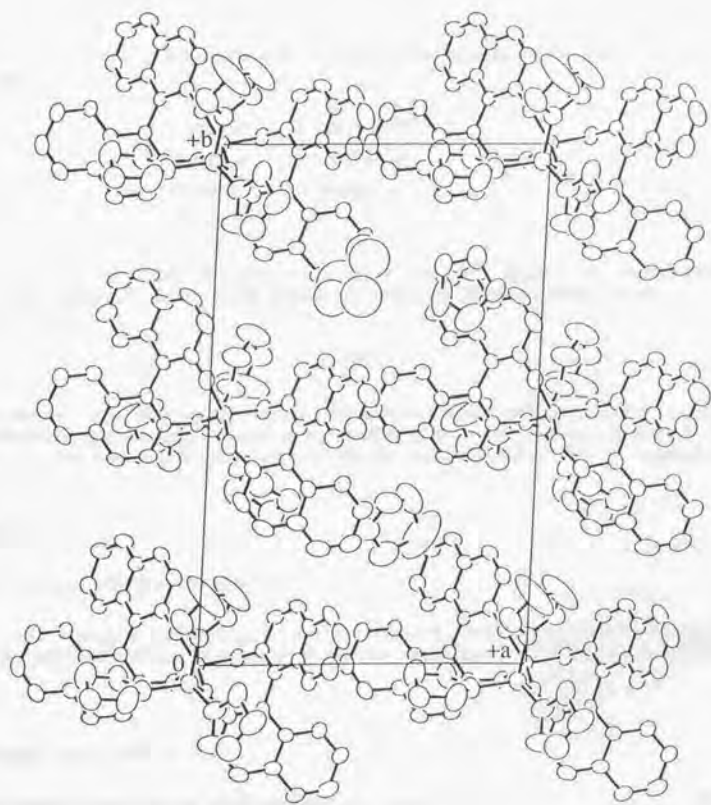
Bond angles with e. s. d in parentheses.

O 2A	-	Al1A	-	O 13A	107.7( 2)
O 2A	-	Al1A	-	O 24A	116.9( 2)
O 2A	-	Al1A	-	O 35A	101.6( 2)
O 13A	-	Al1A	-	O 24A	105.3( 2)
O 13A	-	Al1A	-	O 35A	120.7( 2)
O 24A	-	Al1A	-	O 35A	105.3( 2)
Al1A	-	O 2A	-	C 3A	116.6( 3)
O 2A	-	C 3A	-	C 4A	116.3( 5)
O 2A	-	C 3A	-	C 12A	122.4( 5)
C 4A	-	C 3A	-	C 12A	121.2( 6)
C 3A	-	C 4A	-	C 5A	120.5( 5)
C 4A	-	C 5A	-	C 6A	120.3( 6)
C 5A	-	C 6A	-	C 7A	121.1( 6)
C 5A	-	C 6A	-	C 11A	119.8( 6)
C 7A	-	C 6A	-	C 11A	119.0( 5)
C 6A	-	C 7A	-	C 8A	120.7( 6)
C 7A	-	C 8A	-	C 9A	121.1( 8)
C 8A	-	C 9A	-	C 10A	119.6( 6)
C 9A	-	C 10A	-	C 11A	121.2( 5)
C 6A	-	C 11A	-	C 10A	118.3( 6)
C 6A	-	C 11A	-	C 12A	120.1( 5)
C 10A	-	C 11A	-	C 12A	121.5( 5)
C 3A	-	C 12A	-	C 11A	118.0( 5)
C 3A	-	C 12A	-	C 23A	121.2( 5)
C 11A	-	C 12A	-	C 23A	120.8( 4)
Al1A	-	O 13A	-	C 14A	119.6( 3)
O 13A	-	C 14A	-	C 15A	117.3( 4)
O 13A	-	C 14A	-	C 23A	122.5( 5)
C 15A	-	C 14A	-	C 23A	120.1( 5)
C 14A	-	C 15A	-	C 16A	121.4( 5)
C 15A	-	C 16A	-	C 17A	120.8( 5)
C 16A	-	C 17A	-	C 18A	121.7( 5)
C 16A	-	C 17A	-	C 22A	118.9( 5)
C 18A	-	C 17A	-	C 22A	119.3( 5)
C 17A	-	C 18A	-	C 19A	121.5( 6)
C 18A	-	C 19A	-	C 20A	119.5( 6)
C 19A	-	C 20A	-	C 21A	120.7( 6)
C 20A	-	C 21A	-	C 22A	121.8( 6)
C 17A	-	C 22A	-	C 21A	117.2( 5)
C 17A	-	C 22A	-	C 23A	120.3( 4)
C 21A	-	C 22A	-	C 23A	122.5( 5)
C 12A	-	C 23A	-	C 14A	121.9( 5)
C 12A	-	C 23A	-	C 22A	120.0( 4)
C 14A	-	C 23A	-	C 22A	118.1( 5)
Al1A	-	O 24A	-	C 25A	113.6( 4)
O 24A	-	C 25A	-	C 26A	117.1( 6)
O 24A	-	C 25A	-	C 34A	122.2( 5)
C 26A	-	C 25A	-	C 34A	120.8( 5)
C 25A	-	C 26A	-	C 27A	120.8( 7)
C 26A	-	C 27A	-	C 28A	121.5( 6)
C 27A	-	C 28A	-	C 29A	121.7( 6)
C 27A	-	C 28A	-	C 33A	117.8( 5)
C 29A	-	C 28A	-	C 33A	120.4( 6)
C 28A	-	C 29A	-	C 30A	121.1( 6)
C 29A	-	C 30A	-	C 31A	118.9( 6)
C 30A	-	C 31A	-	C 32A	121.6( 7)
C 31A	-	C 32A	-	C 33A	121.3( 6)

C 28A	-	C 33A	-	C 32A	116.7( 5)
C 28A	-	C 33A	-	C 34A	120.1( 6)
C 32A	-	C 33A	-	C 34A	123.1( 5)
C 25A	-	C 34A	-	C 33A	118.9( 5)
C 25A	-	C 34A	-	C 45A	120.1( 4)
C 33A	-	C 34A	-	C 45A	120.9( 5)
AL1A	-	O 35A	-	C 36A	118.7( 4)
AL1A	-	O 35A	-	L11B	121.9( 4)
C 36A	-	O 35A	-	L11B	119.0( 5)
O 35A	-	C 36A	-	C 37A	116.6( 5)
O 35A	-	C 36A	-	C 45A	121.2( 5)
C 37A	-	C 36A	-	C 45A	122.1( 5)
C 36A	-	C 37A	-	C 38A	119.5( 6)
C 37A	-	C 38A	-	C 39A	121.6( 6)
C 38A	-	C 39A	-	C 40A	122.0( 6)
C 38A	-	C 39A	-	C 44A	118.8( 5)
C 40A	-	C 39A	-	C 44A	119.2( 6)
C 39A	-	C 40A	-	C 41A	121.1( 6)
C 40A	-	C 41A	-	C 42A	119.6( 6)
C 41A	-	C 42A	-	C 43A	121.4( 7)
C 42A	-	C 43A	-	C 44A	120.6( 6)
C 39A	-	C 44A	-	C 43A	118.1( 5)
C 39A	-	C 44A	-	C 45A	119.7( 5)
C 43A	-	C 44A	-	C 45A	122.1( 5)
C 34A	-	C 45A	-	C 36A	121.6( 4)
C 34A	-	C 45A	-	C 44A	120.4( 5)
C 36A	-	C 45A	-	C 44A	118.0( 5)
O 35A	-	L11B	-	O 1C	112.8( 6)
O 35A	-	L11B	-	O 1D	110.9( 5)
O 35A	-	L11B	-	O 1E	116.9( 6)
O 1C	-	L11B	-	O 1D	105.6( 6)
O 1C	-	L11B	-	O 1E	108.8( 5)
O 1D	-	L11B	-	O 1E	100.6( 6)
L11B	-	O 1C	-	C 2C	122.9( 6)
L11B	-	O 1C	-	C 5C	129.2( 6)
C 2C	-	O 1C	-	C 5C	107.6( 5)
O 1C	-	C 2C	-	C 3C	105.8( 8)
C 2C	-	C 3C	-	C 4C	104.3( 7)
C 3C	-	C 4C	-	C 5C	108.0( 9)
O 1C	-	C 5C	-	C 4C	105.9( 8)
L11B	-	O 1D	-	C 2D	138.4( 6)
O 1D	-	C 2D	-	C 3D	121.6( 9)
O 1D	-	C 2D	-	C 7D	120.5( 8)
C 3D	-	C 2D	-	C 7D	117.3( 9)
C 2D	-	C 3D	-	C 4D	119.1(12)
C 3D	-	C 4D	-	C 5D	119.0(12)
C 4D	-	C 5D	-	C 6D	111.9(11)
C 5D	-	C 6D	-	C 7D	123.4(12)
C 2D	-	C 7D	-	C 6D	118.6(11)
L11B	-	O 1E	-	C 2E	126.0( 8)
L11B	-	O 1E	-	C 5E	125.1( 7)
C 2E	-	O 1E	-	C 5E	107.6( 8)
O 1E	-	C 2E	-	C 3E	112.2(12)
C 2E	-	C 3E	-	C 4E	106.5(12)
C 3E	-	C 4E	-	C 5E	105.6(10)
O 1E	-	C 5E	-	C 4E	106.8(12)
C 2F	-	O 1F	-	C 5F	112.9(15)
O 1F	-	C 2F	-	C 3F	104.1(11)
C 2F	-	C 3F	-	C 4F	106.7(13)
C 3F	-	C 4F	-	C 5F	105.6(11)
O 1F	-	C 5F	-	C 4F	107.0(12)

- X-ray structure analysis of AlLibis(binaphthoxide)(thf), (ALB) -







## Experimental

### Data Collection

A colorless prismatic crystal of  $C_{11}H_{12}O_{17}Li_3$  having approximate dimensions of 0.20 x 0.20 x 0.10 mm was mounted in a glass capillary. All measurements were made on a Rigaku RAXIS IIc imaging plate area detector with graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation.

Indexing was performed from 2 oscillations which were exposed for 10.0 minutes. The crystal-to-detector distance was 85.0 mm. The detector swing angle was 0.00°. Readout was performed in the 0.105 mm pixel mode.

Cell constants and an orientation matrix for data collection corresponded to a primitive triclinic cell with dimensions:

$$\begin{aligned}a &= 13.2889(2) \text{ \AA} & \alpha &= 96.8434(8)^\circ \\b &= 21.0330(5) \text{ \AA} & \beta &= 98.463(1)^\circ \\c &= 9.2287(2) \text{ \AA} & \gamma &= 86.495(2)^\circ \\V &= 2528.4700 \text{ \AA}^3\end{aligned}$$

For  $Z = 1$  and F.W. = 1854.06, the calculated density is 1.22 g/cm<sup>3</sup>. Based on a statistical analysis of intensity distribution, and the successful solution and refinement of the structure, the space group was determined to be:

$$P1 (\#1)$$

The data were collected at a temperature of  $-100 \pm 1^\circ\text{C}$  to a maximum  $2\theta$  value of  $50.2^\circ$ . A total of 45  $4.00^\circ$  oscillation images were collected, each being exposed for 10.0 minutes. The crystal-to-detector distance was 85.0 mm. The detector swing angle was 0.00°. Readout was performed in the 0.105 mm pixel mode.

### Data Reduction

A total of 7933 reflections was collected.

The linear absorption coefficient,  $\mu$ , for Mo-K $\alpha$  radiation is 1.0 cm<sup>-1</sup>. The data were corrected for Lorentz and polarization effects. A correction for secondary extinction was applied (coefficient = 8.51205e-06).

### Structure Solution and Refinement

The structure was solved by direct methods<sup>1</sup> and expanded using Fourier techniques<sup>2</sup>. Some non-hydrogen atoms were refined anisotropically, while the rest were refined isotropically. Hydrogen atoms were included but not refined. The final cycle of full-matrix least-squares refinement<sup>3</sup> was based on 7212 observed reflections ( $I > 5.00\sigma(I)$ ) and 1203 variable parameters and converged (largest parameter shift was 0.04 times

(its esd) with unweighted and weighted agreement factors of:

$$R = \Sigma ||F_o| - |Fc|| / \Sigma |F_o| = 0.065$$

$$R_w = \sqrt{(\Sigma w(|F_o| - |Fc|)^2 / \Sigma w F_o^2)} = 0.097$$

The standard deviation of an observation of unit weight<sup>4</sup> was 1.77. The weighting scheme was based on counting statistics and included a factor ( $p = 0.110$ ) to downweight the intense reflections. Plots of  $\Sigma w(|F_o| - |Fc|)^2$  versus  $|F_o|$ , reflection order in data collection,  $\sin \theta/\lambda$  and various classes of indices showed no unusual trends. The maximum and minimum peaks on the final difference Fourier map corresponded to 0.50 and -0.31 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>, respectively.

Neutral atom scattering factors were taken from Cromer and Waber<sup>5</sup>. Anomalous dispersion effects were included in Fcalc<sup>6</sup>; the values for  $\Delta f'$  and  $\Delta f''$  were those of Creagh and McAuley<sup>7</sup>. The values for the mass attenuation coefficients are those of Creagh and Hubbell<sup>8</sup>. All calculations were performed using the teXsan<sup>9</sup> crystallographic software package of Molecular Structure Corporation.

### References

(1) SHELXS86: Sheldrick, G.M. (1985). In: "Crystallographic Computing 3" (Eds G.M. Sheldrick, C. Kruger and R. Goddard) Oxford University Press, pp. 175-189.

(2) DIRDIF94: Beurskens, P.T., Admiraal, G., Beurskens, G., Bosman, W.P., de Gelder, R., Israel, R. and Smits, J.M.M. (1994). The DIRDIF-94 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.

(3) Least-Squares:

$$\text{Function minimized: } \Sigma w(|F_o| - |Fc|)^2$$

(4) Standard deviation of an observation of unit weight:

$$\sqrt{\Sigma w(|F_o| - |Fc|)^2 / (No - Nv)}$$

where: No = number of observations

Nv = number of variables

(5) Cromer, D. T. & Waber, J. T.; "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England, Table 2.2 A (1974).

(6) Ibers, J. A. & Hamilton, W. C.; Acta Crystallogr., 17, 781 (1964).

(7) Creagh, D. C. & McAuley, W. J.; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.6.8, pages 219-222 (1992).

(8) Creagh, D. C. & Hubbell, J.H.; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.4.3, pages 200-206 (1992).

(9) teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 & 1992).

## EXPERIMENTAL DETAILS

### A. Crystal Data

Empirical Formula	$C_{116}H_{120}Al_2O_{17}Li_2$
Formula Weight	1854.06
Crystal Color, Habit	colorless, prismatic
Crystal Dimensions	0.20 X 0.20 X 0.10 mm
Crystal System	triclinic
Lattice Type	Primitive
Indexing Images	2 oscillations @ 10.0 minutes
Detector Position	85.0 mm
Detector Swing Angle	0.00°
Pixel Size	0.105 mm
Lattice Parameters	$a = 13.2889(2) \text{ \AA}$ $b = 21.0330(5) \text{ \AA}$ $c = 9.2287(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.8434(8)^\circ$ $\beta = 98.463(1)^\circ$ $\gamma = 86.495(2)^\circ$ $V = 2528.4700 \text{ \AA}^3$
Space Group	P1 (#1)
Z value	1
$D_{calc}$	1.218 g/cm <sup>3</sup>
$F_{000}$	984.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	0.96 cm <sup>-1</sup>

### B. Intensity Measurements

Diffractometer	RAXIS IIc
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) graphite monochromated
Detector Aperture	200 mm x 200 mm
Data Images	45 exposures @ 10.0 minutes
Oscillation Range	4.0°
Detector Position	85.0 mm
Detector Swing Angle	0.00°
Pixel Size	0.105 mm
$2\theta_{max}$	50.2°
No. of Reflections Measured	Total: 7933
Corrections	Lorentz-polarization Secondary Extinction (coefficient: 8.51205e-06)

#### C. Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS80)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function Minimized	$\Sigma w( Fo  -  Fc )^2$
Least Squares Weights	$w = \frac{1}{\sigma^2(Fo)} = [\sigma_e^2(Fo) + \frac{e^2}{4} Fo^2]^{-1}$
p-factor	0.1100
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. Observations ( $I > 5.00\sigma(I)$ )	7212
No. Variables	1203
Reflection/Parameter Ratio	6.00
Residuals: R, Rw	0.065; 0.097
Goodness of Fit Indicator	1.77
Max Shift/Error in Final Cycle	0.04



Maximum peak in Final Diff. Map

$0.50 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Minimum peak in Final Diff. Map

$-0.31 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Table 1. Atomic coordinates,  $B_{iso}/B_{eq}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{eq}$	occ
Al(1)	0.0000	0.0000	0.0000	2.83(3)	1.0000
Al(2)	0.0458(1)	0.48222(9)	-0.2675(2)	3.29(3)	1.0000
O(1)	-0.0671(3)	0.0657(2)	0.0810(4)	3.17(7)	1.0000
O(2)	-0.0745(3)	-0.0308(2)	-0.1610(4)	3.07(7)	1.0000
O(3)	0.1180(3)	0.0141(2)	-0.0488(4)	3.20(7)	1.0000
O(4)	0.0269(2)	-0.0492(2)	0.1449(4)	2.94(6)	1.0000
O(5)	0.0576(4)	-0.0858(2)	0.4794(5)	5.01(10)	1.0000
O(6)	-0.1645(3)	-0.0468(2)	0.3331(4)	4.18(9)	1.0000
O(7)	0.0005(3)	0.0538(2)	0.4322(5)	4.12(8)	1.0000
O(8)	0.0645(3)	0.4248(2)	-0.1458(4)	3.94(8)	1.0000
O(9)	0.1634(3)	0.4919(2)	-0.3209(4)	3.68(8)	1.0000
O(10)	-0.0121(3)	0.5485(2)	-0.1756(4)	3.74(8)	1.0000
O(11)	-0.0339(3)	0.4669(2)	-0.4377(4)	3.26(7)	1.0000
O(12)	0.0629(5)	0.5326(2)	-0.6774(5)	6.2(1)	1.0000
O(13)	-0.1123(4)	0.4423(2)	-0.7861(5)	5.7(1)	1.0000
O(14)	0.1012(4)	0.3828(3)	-0.6557(6)	6.2(1)	1.0000
O(15)	-0.4411(6)	0.3102(3)	-0.6964(7)	7.4(2)	1.0000
O(16)	-0.2190(8)	0.6664(5)	0.046(1)	11.4(3)	1.0000
O(17)	0.383(3)	0.730(2)	0.464(4)	30(1)	1.0000
C(1)	-0.1162(3)	0.1068(2)	-0.0105(5)	2.80(9)	1.0000
C(2)	-0.0835(4)	0.1707(3)	0.0093(6)	3.7(1)	1.0000
C(3)	-0.1253(4)	0.2138(2)	-0.0817(6)	3.7(1)	1.0000
C(4)	-0.2019(4)	0.1962(2)	-0.2016(6)	3.4(1)	1.0000
C(5)	-0.2413(5)	0.2398(2)	-0.3049(7)	4.1(1)	1.0000

Table 1. Atomic coordinates,  $B_{iso}/B_{eq}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{eq}$	occ
C(6)	-0.3097(5)	0.2211(3)	-0.4256(7)	4.6(1)	1.0000
C(7)	-0.3427(4)	0.1564(2)	-0.4493(6)	3.6(1)	1.0000
C(8)	-0.3079(4)	0.1152(2)	-0.3496(5)	2.81(9)	1.0000
C(9)	-0.2361(4)	0.1328(2)	-0.2229(5)	2.74(9)	1.0000
C(10)	-0.1954(3)	0.0879(2)	-0.1207(5)	2.52(8)	1.0000
C(11)	-0.2363(3)	0.0224(2)	-0.1348(5)	2.45(8)	1.0000
C(12)	-0.3412(4)	0.0164(2)	-0.1184(5)	2.74(9)	1.0000
C(13)	-0.4052(4)	0.0689(2)	-0.0738(6)	3.22(10)	1.0000
C(14)	-0.5044(4)	0.0616(3)	-0.0551(7)	3.9(1)	1.0000
C(15)	-0.5444(4)	-0.0006(3)	-0.0793(7)	4.1(1)	1.0000
C(16)	-0.4864(4)	-0.0511(3)	-0.1213(6)	3.7(1)	1.0000
C(17)	-0.3826(4)	-0.0462(2)	-0.1408(5)	2.93(9)	1.0000
C(18)	-0.3192(4)	-0.1001(2)	-0.1763(6)	3.24(10)	1.0000
C(19)	-0.2190(4)	-0.0937(2)	-0.1820(5)	3.08(9)	1.0000
C(20)	-0.1749(3)	-0.0323(2)	-0.1598(5)	2.70(9)	1.0000
C(21)	0.1924(3)	0.0286(2)	0.0638(5)	2.81(9)	1.0000
C(22)	0.2278(4)	0.0928(2)	0.0833(7)	3.6(1)	1.0000
C(23)	0.2965(4)	0.1125(2)	0.1980(7)	4.1(1)	1.0000
C(24)	0.3347(4)	0.0718(3)	0.3068(6)	3.7(1)	1.0000
C(25)	0.4007(5)	0.0926(3)	0.4378(8)	5.1(1)	1.0000
C(26)	0.4339(5)	0.0534(4)	0.5409(8)	5.8(2)	1.0000
C(27)	0.4044(5)	-0.0089(4)	0.5229(7)	4.9(1)	1.0000
C(28)	0.3409(4)	-0.0325(3)	0.3989(6)	3.5(1)	1.0000
C(29)	0.3046(4)	0.0068(2)	0.2873(5)	2.95(9)	1.0000

Table 1. Atomic coordinates,  $B_{110}/B_{eq}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{eq}$	occ
C(30)	0.2336(3)	-0.0144(2)	0.1601(5)	2.64(9)	1.0000
C(31)	0.2030(3)	-0.0829(2)	0.1346(5)	2.40(8)	1.0000
C(32)	0.2766(4)	-0.1348(2)	0.1165(5)	2.99(10)	1.0000
C(33)	0.3802(4)	-0.1263(2)	0.1152(6)	3.23(10)	1.0000
C(34)	0.4490(4)	-0.1763(3)	0.1020(7)	4.2(1)	1.0000
C(35)	0.4166(6)	-0.2400(3)	0.0895(9)	5.7(2)	1.0000
C(36)	0.3169(5)	-0.2504(3)	0.086(1)	5.7(2)	1.0000
C(37)	0.2417(5)	-0.1990(2)	0.0983(7)	4.1(1)	1.0000
C(38)	0.1401(5)	-0.2104(3)	0.0944(8)	4.6(1)	1.0000
C(39)	0.0702(4)	-0.1608(3)	0.1075(7)	3.9(1)	1.0000
C(40)	0.1013(4)	-0.0968(2)	0.1289(5)	2.91(9)	1.0000
C(41)	0.1246(5)	-0.0562(4)	0.6057(8)	5.8(2)	1.0000
C(42)	0.1743(8)	-0.1102(5)	0.682(1)	8.0(2)	1.0000
C(43)	0.1058(9)	-0.1598(6)	0.643(2)	9.8(3)	1.0000
C(44)	0.0559(10)	-0.1521(4)	0.494(1)	9.2(3)	1.0000
C(45)	-0.2083(6)	-0.0646(5)	0.4505(9)	7.0(2)	1.0000
C(46)	-0.3219(6)	-0.0626(4)	0.4067(9)	5.7(2)	1.0000
C(47)	-0.3389(7)	-0.0188(5)	0.289(1)	7.2(2)	1.0000
C(48)	-0.2409(5)	-0.0230(4)	0.2261(8)	5.9(2)	1.0000
C(49)	0.0773(6)	0.0947(4)	0.4137(10)	6.2(2)	1.0000
C(50)	0.093(2)	0.1388(9)	0.520(3)	19.3(8)	1.0000
C(51)	0.016(2)	0.133(1)	0.624(3)	22.4(9)	1.0000
C(52)	-0.0533(8)	0.0850(5)	0.543(1)	8.8(3)	1.0000
C(53)	0.1384(4)	0.3774(3)	-0.1522(6)	3.5(1)	1.0000

Table 1. Atomic coordinates,  $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$	occ
C(54)	0.1086(5)	0.3137(3)	-0.1667(7)	4.5(1)	1.0000
C(55)	0.1775(5)	0.2631(3)	-0.1797(7)	4.7(1)	1.0000
C(56)	0.2812(5)	0.2730(3)	-0.1843(6)	4.3(1)	1.0000
C(57)	0.3504(7)	0.2228(3)	-0.2133(8)	5.5(2)	1.0000
C(58)	0.4496(6)	0.2320(3)	-0.2251(8)	5.3(2)	1.0000
C(59)	0.4816(5)	0.2959(3)	-0.2101(7)	4.6(1)	1.0000
C(60)	0.4169(4)	0.3471(3)	-0.1812(6)	3.5(1)	1.0000
C(61)	0.3113(4)	0.3382(2)	-0.1682(5)	3.27(10)	1.0000
C(62)	0.2413(4)	0.3907(2)	-0.1447(5)	3.04(10)	1.0000
C(63)	0.2761(4)	0.4576(2)	-0.1141(6)	3.18(10)	1.0000
C(64)	0.3486(4)	0.4765(3)	0.0141(6)	3.4(1)	1.0000
C(65)	0.3846(5)	0.4351(3)	0.1219(7)	4.4(1)	1.0000
C(66)	0.4497(6)	0.4547(4)	0.2467(8)	5.7(2)	1.0000
C(67)	0.4846(6)	0.5166(4)	0.2701(9)	6.5(2)	1.0000
C(68)	0.4538(6)	0.5588(3)	0.1659(8)	5.4(2)	1.0000
C(69)	0.3853(4)	0.5394(3)	0.0390(7)	3.9(1)	1.0000
C(70)	0.3501(5)	0.5832(3)	-0.0656(8)	4.4(1)	1.0000
C(71)	0.2787(4)	0.5665(3)	-0.1840(7)	4.2(1)	1.0000
C(72)	0.2381(4)	0.5038(2)	-0.2060(6)	3.3(1)	1.0000
C(73)	-0.0614(4)	0.5954(2)	-0.2509(6)	3.4(1)	1.0000
C(74)	-0.0234(5)	0.6578(3)	-0.2191(7)	4.6(1)	1.0000
C(75)	-0.0710(6)	0.7072(3)	-0.2866(8)	5.1(1)	1.0000
C(76)	-0.1577(5)	0.6976(2)	-0.3945(7)	4.2(1)	1.0000
C(77)	-0.2102(7)	0.7493(3)	-0.4674(9)	5.8(2)	1.0000



Table 1. Atomic coordinates,  $B_{110}/B_{eq}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{eq}$	occ
C(78)	-0.2902(7)	0.7395(3)	-0.5735(9)	5.6(2)	1.0000
C(79)	-0.3243(5)	0.6776(3)	-0.6140(8)	4.9(1)	1.0000
C(80)	-0.2784(4)	0.6268(2)	-0.5454(6)	3.7(1)	1.0000
C(81)	-0.1945(4)	0.6347(2)	-0.4326(6)	3.3(1)	1.0000
C(82)	-0.1467(4)	0.5831(2)	-0.3548(5)	3.00(9)	1.0000
C(83)	-0.1925(3)	0.5189(2)	-0.3820(5)	2.73(9)	1.0000
C(84)	-0.2955(4)	0.5112(2)	-0.3598(5)	2.63(9)	1.0000
C(85)	-0.3561(4)	0.5622(2)	-0.2975(6)	3.4(1)	1.0000
C(86)	-0.4545(4)	0.5544(3)	-0.2766(7)	4.2(1)	1.0000
C(87)	-0.4975(4)	0.4940(3)	-0.3169(7)	4.3(1)	1.0000
C(88)	-0.4416(4)	0.4435(3)	-0.3731(7)	4.1(1)	1.0000
C(89)	-0.3386(4)	0.4504(2)	-0.3954(5)	3.08(10)	1.0000
C(90)	-0.2789(4)	0.3978(2)	-0.4493(6)	3.33(10)	1.0000
C(91)	-0.1800(4)	0.4040(2)	-0.4626(6)	3.31(10)	1.0000
C(92)	-0.1362(4)	0.4643(2)	-0.4268(5)	2.73(9)	1.0000
C(93)	0.0758(8)	0.5925(4)	-0.5891(9)	6.8(2)	1.0000
C(94)	0.122(1)	0.6347(5)	-0.676(1)	9.7(3)	1.0000
C(95)	0.135(1)	0.5981(5)	-0.815(1)	9.1(3)	1.0000
C(96)	0.098(2)	0.5387(7)	-0.813(2)	17.5(7)	1.0000
C(97)	-0.198(1)	0.4855(7)	-0.809(1)	13.6(4)	1.0000
C(98)	-0.238(1)	0.4762(8)	-0.955(2)	13.3(5)	1.0000
C(99)	-0.200(1)	0.4190(7)	-1.019(1)	9.7(3)	1.0000
C(100)	-0.1166(7)	0.3961(4)	-0.9075(9)	6.8(2)	1.0000
C(101)	0.164(2)	0.348(1)	-0.541(3)	8.8(5)	0.5000

Table 1. Atomic coordinates,  $B_{eq}/B_{eq}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{eq}$	occ
C(101b)	0.105(2)	0.325(1)	-0.588(3)	8.0(4)	0.5000
C(102)	0.252(2)	0.317(1)	-0.611(2)	7.5(4)	0.5000
C(102b)	0.209(1)	0.2967(9)	-0.600(2)	6.5(3)	0.5000
C(103)	0.201(2)	0.292(1)	-0.750(3)	8.7(5)	0.5000
C(103b)	0.277(2)	0.358(1)	-0.590(3)	9.0(5)	0.5000
C(104)	0.103(3)	0.337(2)	-0.780(5)	13.2(9)	0.5000
C(104b)	0.206(2)	0.403(1)	-0.662(3)	8.5(5)	0.5000
C(105)	-0.3788(9)	0.3185(7)	-0.806(1)	9.0(3)	1.0000
C(106)	-0.339(2)	0.248(2)	-0.842(2)	19.4(9)	1.0000
C(107)	-0.448(1)	0.2120(5)	-0.835(1)	8.7(3)	1.0000
C(108)	-0.5021(8)	0.2595(5)	-0.750(1)	8.5(3)	1.0000
C(109)	-0.1443(6)	0.7186(4)	0.1205(9)	6.2(2)	1.0000
C(110)	-0.2057(7)	0.7822(5)	0.097(1)	7.7(2)	1.0000
C(111)	-0.3073(5)	0.7670(4)	0.0608(10)	6.0(2)	1.0000
C(112)	-0.3078(8)	0.7055(9)	-0.024(1)	12.7(4)	1.0000
C(113)	0.359(2)	0.704(1)	0.612(4)	17.6(8)	1.0000
C(114)	0.449(3)	0.707(2)	0.708(5)	22(1)	1.0000
C(115)	0.468(3)	0.779(2)	0.681(5)	21(1)	1.0000
C(116)	0.448(2)	0.794(1)	0.544(3)	15.2(6)	1.0000
Li(1)	-0.0227(7)	-0.0334(5)	0.3380(10)	3.9(2)	1.0000
Li(2)	0.0076(8)	0.4565(4)	-0.632(1)	4.3(2)	1.0000
H(1)	-0.0314	0.1832	0.0878	4.4486	1.0000
H(2)	-0.1033	0.2566	-0.0653	4.4309	1.0000
H(3)	-0.2197	0.2826	-0.2896	4.8731	1.0000

Table 1. Atomic coordinates,  $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$	occ
H(4)	-0.3354	0.2507	-0.4936	5.5081	1.0000
H(5)	-0.3887	0.1427	-0.5346	4.3687	1.0000
H(6)	-0.3321	0.0730	-0.3647	3.3721	1.0000
H(7)	-0.3790	0.1106	-0.0562	3.8606	1.0000
H(8)	-0.5460	0.0978	-0.0262	4.7131	1.0000
H(9)	-0.6126	-0.0061	-0.0653	4.9153	1.0000
H(10)	-0.5150	-0.0920	-0.1391	4.4634	1.0000
H(11)	-0.3468	-0.1413	-0.1964	3.8899	1.0000
H(12)	-0.1769	-0.1310	-0.2013	3.6907	1.0000
H(13)	0.2018	0.1215	0.0135	4.3469	1.0000
H(14)	0.3202	0.1547	0.2067	4.9586	1.0000
H(15)	0.4219	0.1355	0.4525	6.1680	1.0000
H(16)	0.4779	0.0689	0.6269	6.9157	1.0000
H(17)	0.4283	-0.0362	0.5970	5.9046	1.0000
H(18)	0.3213	-0.0756	0.3886	4.2347	1.0000
H(19)	0.4031	-0.0839	0.1238	3.8729	1.0000
H(20)	0.5186	-0.1687	0.1011	5.0214	1.0000
H(21)	0.4648	-0.2752	0.0835	6.7985	1.0000
H(22)	0.2959	-0.2933	0.0753	6.8599	1.0000
H(23)	0.1188	-0.2532	0.0824	5.5190	1.0000
H(24)	0.0003	-0.1692	0.1023	4.7149	1.0000
H(25)	0.1740	-0.0323	0.5738	6.9877	1.0000
H(26)	0.0863	-0.0288	0.6689	6.9877	1.0000
H(27)	0.2380	-0.1226	0.6500	9.6252	1.0000

Table 1. Atomic coordinates,  $B_{iso}/B_{eq}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{eq}$	occ
H(28)	0.1844	-0.0988	0.7861	9.6252	1.0000
H(29)	0.1414	-0.2003	0.6455	11.7662	1.0000
H(30)	0.0568	-0.1563	0.7095	11.7662	1.0000
H(31)	-0.0122	-0.1653	0.4803	10.9903	1.0000
H(32)	0.0922	-0.1765	0.4230	10.9903	1.0000
H(33)	-0.1846	-0.1066	0.4700	8.4294	1.0000
H(34)	-0.1909	-0.0354	0.5362	8.4294	1.0000
H(35)	-0.3450	-0.1041	0.3699	6.7844	1.0000
H(36)	-0.3558	-0.0461	0.4879	6.7844	1.0000
H(37)	-0.3933	-0.0325	0.2150	8.6744	1.0000
H(38)	-0.3536	0.0239	0.3290	8.6744	1.0000
H(39)	-0.2247	0.0182	0.2065	7.0454	1.0000
H(40)	-0.2463	-0.0514	0.1374	7.0454	1.0000
H(41)	0.1389	0.0699	0.4070	7.4048	1.0000
H(42)	0.0573	0.1138	0.3250	7.4048	1.0000
H(43)	0.1598	0.1339	0.5704	23.2069	1.0000
H(44)	0.0840	0.1795	0.4835	23.2069	1.0000
H(45)	0.0482	0.1198	0.7143	26.9089	1.0000
H(46)	-0.0203	0.1733	0.6430	26.9089	1.0000
H(47)	-0.1151	0.1048	0.5011	10.5204	1.0000
H(48)	-0.0678	0.0555	0.6070	10.5204	1.0000
H(49)	0.0390	0.3056	-0.1676	5.4284	1.0000
H(50)	0.1553	0.2206	-0.1857	5.6734	1.0000
H(51)	0.3280	0.1802	-0.2255	6.6044	1.0000

Table 1. Atomic coordinates,  $B_{iso}/B_{eq}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{eq}$	occ
H(52)	0.4958	0.1966	-0.2428	6.3348	1.0000
H(53)	0.5499	0.3031	-0.2204	5.4620	1.0000
H(54)	0.4413	0.3892	-0.1693	4.2095	1.0000
H(55)	0.3630	0.3922	0.1076	5.3393	1.0000
H(56)	0.4711	0.4257	0.3178	6.8015	1.0000
H(57)	0.5293	0.5299	0.3571	7.8089	1.0000
H(58)	0.4788	0.6008	0.1801	6.4987	1.0000
H(59)	0.3767	0.6248	-0.0528	5.2554	1.0000
H(60)	0.2558	0.5965	-0.2523	5.0050	1.0000
H(61)	0.0361	0.6650	-0.1495	5.4631	1.0000
H(62)	-0.0458	0.7489	-0.2613	6.1673	1.0000
H(63)	-0.1877	0.7916	-0.4397	6.9906	1.0000
H(64)	-0.3234	0.7745	-0.6205	6.7002	1.0000
H(65)	-0.3801	0.6706	-0.6903	5.8548	1.0000
H(66)	-0.3038	0.5853	-0.5746	4.3900	1.0000
H(67)	-0.3277	0.6030	-0.2694	4.1261	1.0000
H(68)	-0.4935	0.5895	-0.2353	5.0552	1.0000
H(69)	-0.5661	0.4888	-0.3045	5.1923	1.0000
H(70)	-0.4711	0.4030	-0.3981	4.9686	1.0000
H(71)	-0.3084	0.3573	-0.4767	3.9996	1.0000
H(72)	-0.1400	0.3678	-0.4962	3.9704	1.0000
H(73)	0.0118	0.6106	-0.5674	8.1882	1.0000
H(74)	0.1194	0.5869	-0.4998	8.1882	1.0000
H(75)	0.0792	0.6716	-0.6918	11.6785	1.0000



Table 1. Atomic coordinates,  $B_{11}$ ,  $B_{eq}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{eq}$	occ
H(76)	0.1868	0.6474	-0.6254	11.6785	1.0000
H(77)	0.0975	0.6187	-0.8939	10.8750	1.0000
H(78)	0.2047	0.5941	-0.8271	10.8750	1.0000
H(79)	0.1506	0.5070	-0.8281	21.0212	1.0000
H(80)	0.0428	0.5322	-0.8912	21.0212	1.0000
H(81)	-0.2468	0.4774	-0.7490	16.2984	1.0000
H(82)	-0.1769	0.5283	-0.7838	16.2984	1.0000
H(83)	-0.3102	0.4753	-0.9627	15.9056	1.0000
H(84)	-0.2206	0.5104	-1.0035	15.9056	1.0000
H(85)	-0.2522	0.3888	-1.0417	11.6912	1.0000
H(86)	-0.1743	0.4254	-1.1064	11.6912	1.0000
H(87)	-0.0537	0.3923	-0.9458	8.1552	1.0000
H(88)	-0.1316	0.3558	-0.8809	8.1552	1.0000
H(89)	-0.0316	0.1786	0.6122	30.5855	1.0000

$$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^*\cos\gamma + 2U_{13}aa^*cc^*\cos\beta + 2U_{23}bb^*cc^*\cos\alpha)$$

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters

atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al(1)	0.0305(7)	0.0473(7)	0.0287(7)	0.0027(5)	0.0018(5)	0.0056(5)
Al(2)	0.0327(7)	0.0582(8)	0.0337(7)	-0.0011(5)	0.0069(5)	0.0019(6)
O(1)	0.039(2)	0.048(2)	0.031(2)	0.004(1)	-0.001(1)	0.003(1)
O(2)	0.034(2)	0.047(2)	0.032(2)	0.009(1)	0.003(1)	0.000(1)
O(3)	0.032(2)	0.057(2)	0.035(2)	0.003(1)	0.006(1)	0.016(1)
O(4)	0.034(2)	0.042(2)	0.036(2)	0.001(1)	0.006(1)	0.006(1)
O(5)	0.085(3)	0.061(2)	0.041(2)	0.008(2)	-0.002(2)	0.010(2)
O(6)	0.052(2)	0.071(2)	0.038(2)	-0.008(2)	0.008(2)	0.015(2)
O(7)	0.057(2)	0.057(2)	0.045(2)	-0.004(2)	0.020(2)	-0.002(2)
O(8)	0.035(2)	0.074(2)	0.045(2)	-0.004(1)	0.013(1)	0.013(2)
O(9)	0.035(2)	0.065(2)	0.042(2)	0.004(1)	0.010(1)	0.011(2)
O(10)	0.040(2)	0.068(2)	0.030(2)	-0.003(1)	0.005(1)	-0.008(1)
O(11)	0.033(2)	0.052(2)	0.038(2)	0.004(1)	0.010(1)	-0.004(1)
O(12)	0.137(5)	0.057(2)	0.050(2)	-0.031(3)	0.036(3)	0.001(2)
O(13)	0.091(3)	0.073(3)	0.043(2)	0.024(2)	0.002(2)	-0.003(2)
O(14)	0.091(4)	0.080(3)	0.068(3)	0.030(2)	0.037(3)	0.013(2)
O(15)	0.125(5)	0.077(3)	0.084(4)	-0.009(3)	0.028(3)	0.006(3)
O(16)	0.148(8)	0.134(7)	0.155(8)	0.040(6)	0.069(6)	0.005(6)
C(1)	0.035(2)	0.042(2)	0.030(2)	-0.002(2)	0.005(2)	0.002(2)
C(2)	0.042(3)	0.046(3)	0.051(3)	-0.007(2)	0.005(2)	-0.002(2)
C(3)	0.046(3)	0.040(2)	0.055(3)	-0.013(2)	0.009(2)	0.000(2)
C(4)	0.042(3)	0.035(2)	0.054(3)	-0.001(2)	0.014(2)	0.006(2)
C(5)	0.061(3)	0.034(2)	0.059(3)	-0.009(2)	0.006(2)	0.008(2)
C(6)	0.070(4)	0.042(3)	0.063(4)	-0.006(2)	-0.002(3)	0.020(2)

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters (continued)

atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(7)	0.044(3)	0.048(3)	0.047(3)	-0.004(2)	0.001(2)	0.016(2)
C(8)	0.039(2)	0.034(2)	0.035(2)	-0.002(2)	0.004(2)	0.009(2)
C(9)	0.034(2)	0.034(2)	0.037(2)	-0.001(2)	0.008(2)	0.005(2)
C(10)	0.029(2)	0.035(2)	0.032(2)	0.003(1)	0.005(2)	0.009(2)
C(11)	0.030(2)	0.036(2)	0.028(2)	-0.001(2)	0.003(2)	0.006(2)
C(12)	0.034(2)	0.038(2)	0.033(2)	-0.003(2)	0.005(2)	0.009(2)
C(13)	0.032(2)	0.045(2)	0.047(3)	0.001(2)	0.011(2)	0.009(2)
C(14)	0.036(3)	0.061(3)	0.058(3)	0.005(2)	0.016(2)	0.021(2)
C(15)	0.033(3)	0.072(3)	0.055(3)	-0.006(2)	0.008(2)	0.022(3)
C(16)	0.045(3)	0.053(3)	0.046(3)	-0.016(2)	0.004(2)	0.015(2)
C(17)	0.044(2)	0.038(2)	0.032(2)	-0.004(2)	0.005(2)	0.011(2)
C(18)	0.052(3)	0.031(2)	0.041(3)	-0.008(2)	0.004(2)	0.007(2)
C(19)	0.052(3)	0.032(2)	0.032(2)	0.006(2)	0.005(2)	0.002(2)
C(20)	0.033(2)	0.042(2)	0.028(2)	0.002(2)	0.002(2)	0.011(2)
C(21)	0.032(2)	0.038(2)	0.038(2)	-0.001(2)	0.008(2)	0.003(2)
C(22)	0.047(3)	0.036(2)	0.062(3)	0.002(2)	0.021(2)	0.018(2)
C(23)	0.053(3)	0.031(2)	0.075(4)	-0.009(2)	0.018(3)	0.001(2)
C(24)	0.037(3)	0.047(3)	0.056(3)	-0.008(2)	0.015(2)	-0.007(2)
C(25)	0.048(3)	0.078(4)	0.065(4)	-0.030(3)	0.011(3)	-0.024(3)
C(26)	0.053(4)	0.114(6)	0.046(4)	-0.028(3)	-0.004(3)	-0.014(4)
C(27)	0.051(3)	0.091(4)	0.042(3)	-0.003(3)	-0.008(2)	0.013(3)
C(28)	0.039(3)	0.054(3)	0.040(3)	0.000(2)	0.005(2)	0.003(2)
C(29)	0.030(2)	0.042(2)	0.040(2)	-0.004(2)	0.007(2)	-0.002(2)
C(30)	0.035(2)	0.033(2)	0.033(2)	-0.001(2)	0.006(2)	0.005(2)

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters (continued)

atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(31)	0.028(2)	0.036(2)	0.028(2)	-0.006(2)	0.006(1)	0.004(2)
C(32)	0.044(3)	0.034(2)	0.037(2)	-0.004(2)	0.010(2)	0.003(2)
C(33)	0.041(3)	0.044(2)	0.040(3)	0.004(2)	0.012(2)	0.009(2)
C(34)	0.046(3)	0.047(3)	0.070(4)	0.008(2)	0.021(2)	0.012(2)
C(35)	0.079(5)	0.045(3)	0.099(5)	0.017(3)	0.042(4)	0.013(3)
C(36)	0.060(4)	0.036(3)	0.127(6)	0.008(2)	0.041(4)	0.005(3)
C(37)	0.058(3)	0.031(2)	0.072(4)	-0.002(2)	0.029(3)	0.001(2)
C(38)	0.066(4)	0.036(2)	0.077(4)	-0.011(2)	0.021(3)	0.003(2)
C(39)	0.039(3)	0.046(3)	0.065(3)	-0.014(2)	0.014(2)	-0.005(2)
C(40)	0.037(2)	0.037(2)	0.036(2)	-0.001(2)	0.002(2)	0.004(2)
C(41)	0.057(4)	0.107(5)	0.052(4)	0.008(3)	-0.002(3)	0.006(3)
C(42)	0.115(7)	0.103(6)	0.071(5)	0.030(5)	-0.022(5)	0.008(4)
C(43)	0.102(7)	0.112(8)	0.16(1)	-0.009(6)	-0.027(7)	0.090(8)
C(44)	0.148(9)	0.059(4)	0.125(9)	-0.006(5)	-0.044(7)	0.026(5)
C(45)	0.080(5)	0.130(7)	0.074(5)	0.021(4)	0.035(4)	0.063(5)
C(46)	0.074(4)	0.078(4)	0.074(4)	-0.012(3)	0.036(3)	0.019(3)
C(47)	0.074(5)	0.127(7)	0.081(6)	0.011(4)	0.022(4)	0.036(5)
C(48)	0.065(4)	0.107(5)	0.054(4)	-0.012(4)	-0.004(3)	0.036(4)
C(49)	0.085(5)	0.068(4)	0.090(5)	-0.018(3)	0.042(4)	-0.002(4)
C(50)	0.22(2)	0.21(2)	0.31(2)	-0.16(2)	0.19(2)	-0.20(2)
C(51)	0.26(2)	0.29(2)	0.32(3)	-0.21(2)	0.22(2)	-0.24(2)
C(52)	0.086(6)	0.108(7)	0.140(9)	-0.031(5)	0.064(6)	-0.055(6)
C(53)	0.044(3)	0.057(3)	0.035(3)	-0.010(2)	0.007(2)	0.010(2)
C(54)	0.049(3)	0.073(4)	0.055(3)	-0.026(3)	0.005(2)	0.018(3)

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters (continued)

atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(55)	0.083(4)	0.047(3)	0.051(3)	-0.026(3)	0.005(3)	0.006(2)
C(56)	0.077(4)	0.043(3)	0.042(3)	-0.007(2)	0.003(2)	0.009(2)
C(57)	0.103(5)	0.044(3)	0.058(4)	-0.008(3)	-0.004(3)	0.004(3)
C(58)	0.078(5)	0.054(3)	0.063(4)	0.016(3)	0.006(3)	-0.001(3)
C(59)	0.068(4)	0.055(3)	0.049(3)	0.010(2)	0.016(3)	0.000(2)
C(60)	0.045(3)	0.048(3)	0.041(3)	0.003(2)	0.009(2)	0.007(2)
C(61)	0.042(3)	0.050(3)	0.032(2)	-0.007(2)	-0.003(2)	0.010(2)
C(62)	0.036(2)	0.049(3)	0.032(2)	-0.007(2)	0.009(2)	0.004(2)
C(63)	0.041(3)	0.041(2)	0.040(3)	-0.002(2)	0.010(2)	0.003(2)
C(64)	0.039(3)	0.051(3)	0.040(3)	-0.001(2)	0.012(2)	0.001(2)
C(65)	0.062(3)	0.060(3)	0.043(3)	-0.004(2)	-0.001(2)	0.001(2)
C(66)	0.079(4)	0.081(4)	0.049(4)	-0.008(3)	-0.011(3)	0.005(3)
C(67)	0.076(5)	0.095(5)	0.066(5)	-0.027(4)	-0.014(4)	-0.011(4)
C(68)	0.067(4)	0.066(4)	0.067(4)	-0.017(3)	0.006(3)	-0.017(3)
C(69)	0.040(3)	0.046(3)	0.061(3)	-0.003(2)	0.014(2)	-0.007(2)
C(70)	0.050(3)	0.043(3)	0.076(4)	-0.004(2)	0.030(3)	-0.007(3)
C(71)	0.050(3)	0.043(3)	0.070(4)	0.000(2)	0.023(3)	0.012(2)
C(72)	0.032(2)	0.048(3)	0.046(3)	0.001(2)	0.013(2)	0.008(2)
C(73)	0.040(3)	0.049(3)	0.038(3)	-0.012(2)	0.014(2)	-0.015(2)
C(74)	0.055(3)	0.072(4)	0.046(3)	-0.025(3)	0.017(2)	-0.017(3)
C(75)	0.086(5)	0.054(3)	0.060(4)	-0.040(3)	0.030(3)	-0.018(3)
C(76)	0.077(4)	0.035(2)	0.052(3)	-0.015(2)	0.036(3)	-0.011(2)
C(77)	0.121(6)	0.029(2)	0.082(5)	-0.003(3)	0.051(5)	0.007(3)
C(78)	0.100(5)	0.044(3)	0.079(5)	0.008(3)	0.039(4)	0.021(3)



Table 2. Anisotropic Displacement Parameters (continued)

atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(79)	0.073(4)	0.053(3)	0.064(4)	0.011(2)	0.023(3)	0.017(3)
C(80)	0.051(3)	0.038(2)	0.054(3)	0.000(2)	0.024(2)	0.007(2)
C(81)	0.051(3)	0.031(2)	0.048(3)	-0.008(2)	0.023(2)	0.001(2)
C(82)	0.035(2)	0.037(2)	0.042(3)	-0.006(2)	0.018(2)	-0.011(2)
C(83)	0.030(2)	0.041(2)	0.032(2)	-0.002(2)	0.006(2)	0.005(2)
C(84)	0.038(2)	0.036(2)	0.027(2)	-0.007(2)	0.005(2)	0.007(2)
C(85)	0.046(3)	0.041(2)	0.047(3)	-0.004(2)	0.015(2)	0.010(2)
C(86)	0.043(3)	0.063(3)	0.058(3)	-0.002(2)	0.018(2)	0.011(3)
C(87)	0.042(3)	0.064(3)	0.063(4)	-0.006(2)	0.012(2)	0.019(3)
C(88)	0.046(3)	0.056(3)	0.058(3)	-0.023(2)	-0.001(2)	0.020(2)
C(89)	0.040(3)	0.039(2)	0.038(2)	-0.009(2)	-0.001(2)	0.010(2)
C(90)	0.052(3)	0.030(2)	0.044(3)	-0.010(2)	-0.002(2)	0.006(2)
C(91)	0.055(3)	0.030(2)	0.039(3)	0.001(2)	0.003(2)	0.003(2)
C(92)	0.035(2)	0.037(2)	0.031(2)	0.000(2)	0.004(2)	0.001(2)
C(93)	0.137(7)	0.066(4)	0.062(4)	-0.020(4)	0.037(4)	-0.004(3)
C(94)	0.19(1)	0.088(6)	0.097(7)	-0.053(7)	0.022(7)	0.005(5)
C(95)	0.17(1)	0.095(6)	0.102(7)	-0.033(6)	0.080(7)	0.013(5)
C(96)	0.48(4)	0.112(8)	0.12(1)	-0.12(1)	0.19(2)	-0.035(7)
C(97)	0.24(2)	0.138(10)	0.087(7)	0.11(1)	-0.063(9)	-0.028(7)
C(98)	0.23(2)	0.15(1)	0.096(8)	0.08(1)	-0.051(10)	0.015(8)
C(99)	0.139(9)	0.16(1)	0.053(5)	-0.018(8)	-0.021(5)	-0.013(6)
C(100)	0.096(6)	0.085(5)	0.068(5)	-0.013(4)	0.002(4)	-0.024(4)
C(105)	0.119(8)	0.17(1)	0.060(5)	-0.059(7)	0.015(5)	0.001(6)
C(106)	0.25(2)	0.39(3)	0.11(1)	0.16(2)	0.11(1)	0.07(2)

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters (continued)

atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(107)	0.145(10)	0.101(7)	0.083(6)	0.021(6)	0.024(6)	0.005(5)
C(108)	0.106(7)	0.084(6)	0.118(8)	-0.009(5)	-0.013(6)	-0.015(5)
C(109)	0.065(4)	0.092(5)	0.073(5)	0.019(3)	0.011(3)	-0.005(4)
C(110)	0.062(5)	0.097(6)	0.140(9)	-0.004(4)	0.021(5)	0.034(6)
C(111)	0.050(4)	0.085(5)	0.094(5)	0.007(3)	0.018(3)	0.008(4)
C(112)	0.066(6)	0.26(2)	0.117(9)	0.027(7)	-0.017(5)	-0.10(1)
Li(1)	0.051(5)	0.059(5)	0.041(5)	-0.004(3)	0.012(3)	0.005(4)
Li(2)	0.081(6)	0.046(4)	0.040(5)	0.000(4)	0.021(4)	0.001(3)

The general temperature factor expression:

$$\exp(-2\pi^2(a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl))$$

Table 3. Bond Lengths(Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Al(1)	O(1)	1.750(3)	Al(1)	O(2)	1.739(3)
Al(1)	O(3)	1.745(3)	Al(1)	O(4)	1.769(3)
Al(2)	O(8)	1.729(4)	Al(2)	O(9)	1.738(4)
Al(2)	O(10)	1.742(4)	Al(2)	O(11)	1.767(3)
O(1)	C(1)	1.353(6)	O(2)	C(20)	1.338(6)
O(3)	C(21)	1.345(6)	O(4)	C(40)	1.375(5)
O(4)	Li(1)	1.974(9)	O(5)	C(41)	1.458(8)
O(5)	C(44)	1.417(10)	O(5)	Li(1)	1.96(1)
O(6)	C(45)	1.401(7)	O(6)	C(48)	1.421(7)
O(6)	Li(1)	1.915(10)	O(7)	C(49)	1.416(8)
O(7)	C(52)	1.411(9)	O(7)	Li(1)	1.96(1)
O(8)	C(53)	1.358(7)	O(9)	C(72)	1.353(6)
O(10)	C(73)	1.354(7)	O(11)	C(92)	1.384(6)
O(11)	Li(2)	1.936(10)	O(12)	C(93)	1.421(9)
O(12)	C(96)	1.42(1)	O(12)	Li(2)	1.92(1)
O(13)	C(97)	1.41(1)	O(13)	C(100)	1.389(9)
O(13)	Li(2)	1.99(1)	O(14)	C(101)	1.48(3)
O(14)	C(101b)	1.43(2)	O(14)	C(104)	1.41(4)
O(14)	C(104b)	1.49(2)	O(14)	Li(2)	1.94(1)
O(15)	C(105)	1.43(1)	O(15)	C(108)	1.38(1)
O(16)	C(109)	1.55(1)	O(16)	C(112)	1.51(2)
O(17)	C(113)	1.60(4)	O(17)	C(116)	1.67(4)
C(1)	C(2)	1.419(7)	C(1)	C(10)	1.392(6)
C(2)	C(3)	1.349(8)	C(3)	C(4)	1.420(8)

Table 3. Bond Lengths(Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(4)	C(5)	1.423(7)	C(4)	C(9)	1.417(6)
C(5)	C(6)	1.365(8)	C(6)	C(7)	1.436(7)
C(7)	C(8)	1.351(7)	C(8)	C(9)	1.423(6)
C(9)	C(10)	1.440(6)	C(10)	C(11)	1.496(6)
C(11)	C(12)	1.439(6)	C(11)	C(20)	1.386(6)
C(12)	C(13)	1.412(6)	C(12)	C(17)	1.438(6)
C(13)	C(14)	1.375(7)	C(14)	C(15)	1.423(8)
C(15)	C(16)	1.326(8)	C(16)	C(17)	1.429(7)
C(17)	C(18)	1.407(7)	C(18)	C(19)	1.355(7)
C(19)	C(20)	1.431(6)	C(21)	C(22)	1.439(6)
C(21)	C(30)	1.376(6)	C(22)	C(23)	1.336(9)
C(23)	C(24)	1.414(8)	C(24)	C(25)	1.426(8)
C(24)	C(29)	1.431(7)	C(25)	C(26)	1.34(1)
C(26)	C(27)	1.38(1)	C(27)	C(28)	1.378(8)
C(28)	C(29)	1.409(7)	C(29)	C(30)	1.438(6)
C(30)	C(31)	1.502(6)	C(31)	C(32)	1.433(6)
C(31)	C(40)	1.392(6)	C(32)	C(33)	1.401(7)
C(32)	C(37)	1.437(6)	C(33)	C(34)	1.358(7)
C(34)	C(35)	1.419(9)	C(35)	C(36)	1.35(1)
C(36)	C(37)	1.431(7)	C(37)	C(38)	1.380(9)
C(38)	C(39)	1.360(8)	C(39)	C(40)	1.416(7)
C(41)	C(42)	1.48(1)	C(42)	C(43)	1.41(2)
C(43)	C(44)	1.47(2)	C(45)	C(46)	1.50(1)
C(46)	C(47)	1.49(1)	C(47)	C(48)	1.49(1)

Table 3. Bond Lengths( $\text{\AA}$ ) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(49)	C(50)	1.27(1)	C(50)	C(51)	1.52(2)
C(51)	C(52)	1.47(1)	C(53)	C(54)	1.407(8)
C(53)	C(62)	1.403(7)	C(54)	C(55)	1.366(10)
C(55)	C(56)	1.414(9)	C(56)	C(57)	1.385(10)
C(56)	C(61)	1.437(7)	C(57)	C(58)	1.36(1)
C(58)	C(59)	1.419(9)	C(59)	C(60)	1.362(8)
C(60)	C(61)	1.451(7)	C(61)	C(62)	1.417(7)
C(62)	C(63)	1.490(6)	C(63)	C(64)	1.443(7)
C(63)	C(72)	1.388(7)	C(64)	C(65)	1.413(8)
C(64)	C(69)	1.420(7)	C(65)	C(66)	1.372(9)
C(66)	C(67)	1.39(1)	C(67)	C(68)	1.39(1)
C(68)	C(69)	1.408(9)	C(69)	C(70)	1.424(9)
C(70)	C(71)	1.364(9)	C(71)	C(72)	1.435(7)
C(73)	C(74)	1.418(7)	C(73)	C(82)	1.388(7)
C(74)	C(75)	1.35(1)	C(75)	C(76)	1.41(1)
C(76)	C(77)	1.44(1)	C(76)	C(81)	1.425(6)
C(77)	C(78)	1.34(1)	C(78)	C(79)	1.394(10)
C(79)	C(80)	1.372(8)	C(80)	C(81)	1.413(8)
C(81)	C(82)	1.438(7)	C(82)	C(83)	1.493(6)
C(83)	C(84)	1.435(6)	C(83)	C(92)	1.385(6)
C(84)	C(85)	1.419(7)	C(84)	C(89)	1.416(6)
C(85)	C(86)	1.372(8)	C(86)	C(87)	1.411(8)
C(87)	C(88)	1.355(9)	C(88)	C(89)	1.432(7)
C(89)	C(90)	1.406(7)	C(90)	C(91)	1.354(8)



Table 3. Bond Lengths(Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(91)	C(92)	1.411(6)	C(93)	C(94)	1.48(1)
C(94)	C(95)	1.44(2)	C(95)	C(96)	1.37(1)
C(97)	C(98)	1.37(2)	C(98)	C(99)	1.38(2)
C(99)	C(100)	1.50(1)	C(101)	C(101b)	0.96(3)
C(101)	C(102)	1.50(3)	C(101)	C(102b)	1.30(3)
C(101)	C(103b)	1.66(4)	C(101b)	C(102b)	1.48(3)
C(101b)	C(104)	1.81(5)	C(102)	C(102b)	0.76(2)
C(102)	C(103)	1.41(3)	C(102)	C(103b)	0.94(3)
C(102b)	C(103)	1.36(3)	C(102b)	C(103b)	1.60(3)
C(103)	C(104)	1.57(5)	C(103b)	C(104b)	1.44(3)
C(105)	C(106)	1.55(3)	C(106)	C(107)	1.69(3)
C(107)	C(108)	1.42(1)	C(109)	C(110)	1.54(1)
C(110)	C(111)	1.39(1)	C(111)	C(112)	1.43(2)
C(113)	C(114)	1.38(4)	C(114)	C(115)	1.61(4)
C(115)	C(116)	1.32(4)			

Table 4. Bond Lengths(Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(2)	H(1)	0.95	C(3)	H(2)	0.95
C(5)	H(3)	0.95	C(6)	H(4)	0.95
C(7)	H(5)	0.95	C(8)	H(6)	0.95
C(13)	H(7)	0.95	C(14)	H(8)	0.95
C(15)	H(9)	0.95	C(16)	H(10)	0.95
C(18)	H(11)	0.95	C(19)	H(12)	0.95
C(22)	H(13)	0.95	C(23)	H(14)	0.95
C(25)	H(15)	0.95	C(26)	H(16)	0.95
C(27)	H(17)	0.95	C(28)	H(18)	0.95
C(33)	H(19)	0.95	C(34)	H(20)	0.95
C(35)	H(21)	0.95	C(36)	H(22)	0.95
C(38)	H(23)	0.95	C(39)	H(24)	0.95
C(41)	H(25)	0.95	C(41)	H(26)	0.95
C(42)	H(27)	0.95	C(42)	H(28)	0.95
C(43)	H(29)	0.95	C(43)	H(30)	0.95
C(44)	H(31)	0.95	C(44)	H(32)	0.95
C(45)	H(33)	0.95	C(45)	H(34)	0.95
C(46)	H(35)	0.95	C(46)	H(36)	0.95
C(47)	H(37)	0.95	C(47)	H(38)	0.95
C(48)	H(39)	0.95	C(48)	H(40)	0.95
C(49)	H(41)	0.95	C(49)	H(42)	0.95
C(50)	H(43)	0.95	C(50)	H(44)	0.95
C(51)	H(45)	0.95	C(51)	H(46)	0.95
C(51)	H(49)	1.11	C(52)	H(47)	0.95

Table 4. Bond Lengths(Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(52)	H(48)	0.95	C(54)	H(49)	0.95
C(55)	H(50)	0.95	C(57)	H(51)	0.95
C(58)	H(52)	0.95	C(59)	H(53)	0.95
C(60)	H(54)	0.95	C(65)	H(55)	0.95
C(66)	H(56)	0.95	C(67)	H(57)	0.95
C(68)	H(58)	0.95	C(70)	H(59)	0.95
C(71)	H(60)	0.95	C(74)	H(61)	0.95
C(75)	H(62)	0.95	C(77)	H(63)	0.95
C(78)	H(64)	0.95	C(79)	H(65)	0.95
C(80)	H(66)	0.95	C(85)	H(67)	0.95
C(86)	H(68)	0.95	C(87)	H(69)	0.95
C(88)	H(70)	0.95	C(90)	H(71)	0.95
C(91)	H(72)	0.95	C(93)	H(73)	0.95
C(93)	H(74)	0.95	C(94)	H(75)	0.95
C(94)	H(76)	0.95	C(95)	H(77)	0.95
C(95)	H(78)	0.95	C(96)	H(79)	0.95
C(96)	H(80)	0.95	C(97)	H(81)	0.95
C(97)	H(82)	0.95	C(98)	H(83)	0.95
C(98)	H(84)	0.95	C(99)	H(85)	0.95
C(99)	H(86)	0.95	C(100)	H(87)	0.95
C(100)	H(88)	0.95			

Table 5. Bond Angles(°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O(1)	Al(1)	O(2)	108.3(1)	O(1)	Al(1)	O(3)	117.1(2)
O(1)	Al(1)	O(4)	102.2(2)	O(2)	Al(1)	O(3)	106.5(2)
O(2)	Al(1)	O(4)	117.7(2)	O(3)	Al(1)	O(4)	105.6(2)
O(8)	Al(2)	O(9)	106.7(2)	O(8)	Al(2)	O(10)	105.7(2)
O(8)	Al(2)	O(11)	119.7(2)	O(9)	Al(2)	O(10)	117.6(2)
O(9)	Al(2)	O(11)	102.9(2)	O(10)	Al(2)	O(11)	105.0(2)
Al(1)	O(1)	C(1)	116.8(3)	Al(1)	O(2)	C(20)	117.8(3)
Al(1)	O(3)	C(21)	115.9(3)	Al(1)	O(4)	C(40)	115.9(3)
Al(1)	O(4)	Li(1)	126.1(3)	C(40)	O(4)	Li(1)	117.3(4)
C(41)	O(5)	C(44)	108.1(6)	C(41)	O(5)	Li(1)	120.9(5)
C(44)	O(5)	Li(1)	130.7(6)	C(45)	O(6)	C(48)	110.3(5)
C(45)	O(6)	Li(1)	125.0(5)	C(48)	O(6)	Li(1)	122.6(4)
C(49)	O(7)	C(52)	107.5(5)	C(49)	O(7)	Li(1)	127.9(5)
C(52)	O(7)	Li(1)	124.5(5)	Al(2)	O(8)	C(53)	122.4(3)
Al(2)	O(9)	C(72)	113.4(3)	Al(2)	O(10)	C(73)	120.7(3)
Al(2)	O(11)	C(92)	114.7(3)	Al(2)	O(11)	Li(2)	126.7(4)
C(92)	O(11)	Li(2)	118.5(4)	C(93)	O(12)	C(96)	107.0(6)
C(93)	O(12)	Li(2)	128.8(5)	C(96)	O(12)	Li(2)	124.2(6)
C(97)	O(13)	C(100)	108.1(7)	C(97)	O(13)	Li(2)	125.3(6)
C(100)	O(13)	Li(2)	125.2(5)	C(101)	O(14)	C(101b)	38(1)
C(101)	O(14)	C(104)	100(1)	C(101)	O(14)	C(104b)	77(1)
C(101)	O(14)	Li(2)	129(1)	C(101b)	O(14)	C(104)	79(1)
C(101b)	O(14)	C(104b)	110(1)	C(101b)	O(14)	Li(2)	127.7(10)
C(104)	O(14)	C(104b)	92(1)	C(104)	O(14)	Li(2)	127(1)

Table 5. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(104b)	O(14)	Li(2)	111(1)	C(105)	O(15)	C(108)	107.6(8)
C(109)	O(16)	C(112)	102.6(9)	C(113)	O(17)	C(116)	97(2)
O(1)	C(1)	C(2)	117.3(4)	O(1)	C(1)	C(10)	122.0(4)
C(2)	C(1)	C(10)	120.7(4)	C(1)	C(2)	C(3)	121.0(4)
C(2)	C(3)	C(4)	120.8(4)	C(3)	C(4)	C(5)	121.4(4)
C(3)	C(4)	C(9)	119.2(4)	C(5)	C(4)	C(9)	119.3(4)
C(4)	C(5)	C(6)	121.1(4)	C(5)	C(6)	C(7)	119.7(5)
C(6)	C(7)	C(8)	119.6(5)	C(7)	C(8)	C(9)	122.3(4)
C(4)	C(9)	C(8)	117.9(4)	C(4)	C(9)	C(10)	119.9(4)
C(8)	C(9)	C(10)	122.2(4)	C(1)	C(10)	C(9)	118.2(4)
C(11)	C(10)	C(11)	121.2(4)	C(9)	C(10)	C(11)	120.6(4)
C(10)	C(11)	C(12)	119.0(4)	C(10)	C(11)	C(20)	121.5(4)
C(12)	C(11)	C(20)	119.5(4)	C(11)	C(12)	C(13)	123.1(4)
C(11)	C(12)	C(17)	119.2(4)	C(13)	C(12)	C(17)	117.6(4)
C(12)	C(13)	C(14)	121.9(4)	C(13)	C(14)	C(15)	119.7(5)
C(14)	C(15)	C(16)	120.0(5)	C(15)	C(16)	C(17)	122.6(5)
C(12)	C(17)	C(16)	118.2(4)	C(12)	C(17)	C(18)	119.2(4)
C(16)	C(17)	C(18)	122.6(4)	C(17)	C(18)	C(19)	120.6(4)
C(18)	C(19)	C(20)	121.8(4)	O(2)	C(20)	C(11)	122.9(4)
O(2)	C(20)	C(19)	117.7(4)	C(11)	C(20)	C(19)	119.4(4)
O(3)	C(21)	C(22)	117.1(4)	O(3)	C(21)	C(30)	123.2(4)
C(22)	C(21)	C(30)	119.8(4)	C(21)	C(22)	C(23)	121.1(5)
C(22)	C(23)	C(24)	121.2(4)	C(23)	C(24)	C(25)	123.2(5)
C(23)	C(24)	C(29)	119.1(5)	C(25)	C(24)	C(29)	117.7(5)



Table 5. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(24)	C(25)	C(26)	122.0(6)	C(25)	C(26)	C(27)	120.4(5)
C(26)	C(27)	C(28)	120.9(6)	C(27)	C(28)	C(29)	120.7(5)
C(24)	C(29)	C(28)	118.3(4)	C(24)	C(29)	C(30)	118.9(4)
C(28)	C(29)	C(30)	122.7(4)	C(21)	C(30)	C(29)	119.7(4)
C(21)	C(30)	C(31)	120.3(4)	C(29)	C(30)	C(31)	120.0(4)
C(30)	C(31)	C(32)	121.4(3)	C(30)	C(31)	C(40)	119.9(4)
C(32)	C(31)	C(40)	118.7(4)	C(31)	C(32)	C(33)	123.5(4)
C(31)	C(32)	C(37)	117.9(4)	C(33)	C(32)	C(37)	118.6(4)
C(32)	C(33)	C(34)	122.4(5)	C(33)	C(34)	C(35)	119.8(5)
C(34)	C(35)	C(36)	119.6(5)	C(35)	C(36)	C(37)	122.3(5)
C(32)	C(37)	C(36)	117.2(5)	C(32)	C(37)	C(38)	121.2(5)
C(36)	C(37)	C(38)	121.6(5)	C(37)	C(38)	C(39)	120.6(5)
C(38)	C(39)	C(40)	120.2(5)	O(4)	C(40)	C(31)	121.6(4)
O(4)	C(40)	C(39)	117.1(4)	C(31)	C(40)	C(39)	121.3(4)
O(5)	C(41)	C(42)	105.3(7)	C(41)	C(42)	C(43)	104.4(7)
C(42)	C(43)	C(44)	106.3(8)	O(5)	C(44)	C(43)	105.6(8)
O(6)	C(45)	C(46)	107.8(6)	C(45)	C(46)	C(47)	103.5(5)
C(46)	C(47)	C(48)	104.8(6)	O(6)	C(48)	C(47)	107.1(6)
O(7)	C(49)	C(50)	112.4(8)	C(49)	C(50)	C(51)	107.9(9)
C(50)	C(51)	C(52)	103(1)	O(7)	C(52)	C(51)	104.7(7)
O(8)	C(53)	C(54)	117.7(5)	O(8)	C(53)	C(62)	121.9(4)
C(54)	C(53)	C(62)	120.4(5)	C(53)	C(54)	C(55)	121.6(5)
C(54)	C(55)	C(56)	121.0(5)	C(55)	C(56)	C(57)	122.2(5)
C(55)	C(56)	C(61)	117.1(5)	C(57)	C(56)	C(61)	120.5(6)

Table 5. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(56)	C(57)	C(58)	122.7(6)	C(57)	C(58)	C(59)	118.1(5)
C(58)	C(59)	C(60)	121.7(6)	C(59)	C(60)	C(61)	120.9(5)
C(56)	C(61)	C(60)	116.0(5)	C(56)	C(61)	C(62)	121.9(5)
C(60)	C(61)	C(62)	122.1(4)	C(53)	C(62)	C(61)	117.6(4)
C(53)	C(62)	C(63)	121.4(4)	C(61)	C(62)	C(63)	121.0(4)
C(62)	C(63)	C(64)	120.7(4)	C(62)	C(63)	C(72)	121.1(4)
C(64)	C(63)	C(72)	118.2(4)	C(63)	C(64)	C(65)	122.8(4)
C(63)	C(64)	C(69)	120.6(5)	C(65)	C(64)	C(69)	116.6(5)
C(64)	C(65)	C(66)	122.1(6)	C(65)	C(66)	C(67)	120.6(7)
C(66)	C(67)	C(68)	119.7(6)	C(67)	C(68)	C(69)	120.0(6)
C(64)	C(69)	C(68)	121.0(6)	C(64)	C(69)	C(70)	118.7(5)
C(68)	C(69)	C(70)	120.4(5)	C(69)	C(70)	C(71)	121.0(5)
C(70)	C(71)	C(72)	120.4(5)	O(9)	C(72)	C(63)	122.2(4)
O(9)	C(72)	C(71)	117.0(4)	C(63)	C(72)	C(71)	120.8(5)
O(10)	C(73)	C(74)	117.6(5)	O(10)	C(73)	C(82)	121.4(4)
C(74)	C(73)	C(82)	121.0(5)	C(73)	C(74)	C(75)	120.7(6)
C(74)	C(75)	C(76)	121.1(5)	C(75)	C(76)	C(77)	122.2(5)
C(75)	C(76)	C(81)	119.1(5)	C(77)	C(76)	C(81)	118.7(6)
C(76)	C(77)	C(78)	121.9(5)	C(77)	C(78)	C(79)	119.4(6)
C(78)	C(79)	C(80)	121.0(7)	C(79)	C(80)	C(81)	121.7(5)
C(76)	C(81)	C(80)	117.3(5)	C(76)	C(81)	C(82)	119.5(5)
C(80)	C(81)	C(82)	123.2(4)	C(73)	C(82)	C(81)	118.6(4)
C(73)	C(82)	C(83)	121.8(4)	C(81)	C(82)	C(83)	119.5(4)
C(82)	C(83)	C(84)	121.4(4)	C(82)	C(83)	C(92)	121.1(4)

Table 5. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(84)	C(83)	C(92)	117.5(4)	C(83)	C(84)	C(85)	122.3(4)
C(83)	C(84)	C(89)	119.9(4)	C(85)	C(84)	C(89)	117.7(4)
C(84)	C(85)	C(86)	121.9(4)	C(85)	C(86)	C(87)	119.7(5)
C(86)	C(87)	C(88)	120.4(5)	C(87)	C(88)	C(89)	121.0(5)
C(84)	C(89)	C(88)	119.2(4)	C(84)	C(89)	C(90)	119.4(4)
C(88)	C(89)	C(90)	121.4(4)	C(89)	C(90)	C(91)	120.9(4)
C(90)	C(91)	C(92)	120.1(4)	O(11)	C(92)	C(83)	121.0(4)
O(11)	C(92)	C(91)	117.1(4)	C(83)	C(92)	C(91)	121.9(4)
O(12)	C(93)	C(94)	106.8(7)	C(93)	C(94)	C(95)	107.1(7)
C(94)	C(95)	C(96)	107.3(8)	O(12)	C(96)	C(95)	111.9(9)
O(13)	C(97)	C(98)	108.0(10)	C(97)	C(98)	C(99)	109.9(9)
C(98)	C(99)	C(100)	105.9(8)	O(13)	C(100)	C(99)	105.8(8)
O(14)	C(101)	C(101b)	67(2)	O(14)	C(101)	C(102)	105(1)
O(14)	C(101)	C(102b)	111(1)	O(14)	C(101)	C(103b)	97(1)
C(101b)	C(101)	C(102)	105(2)	C(101b)	C(101)	C(102b)	80(2)
C(101b)	C(101)	C(103b)	133(2)	C(102)	C(101)	C(102b)	30(1)
C(102)	C(101)	C(103b)	34(1)	C(102b)	C(101)	C(103b)	64(1)
O(14)	C(101b)	C(101)	73(2)	O(14)	C(101b)	C(102b)	104(1)
O(14)	C(101b)	C(104)	49(1)	C(101)	C(101b)	C(102b)	59(2)
C(101)	C(101b)	C(104)	101(2)	C(102b)	C(101b)	C(104)	84(1)
C(101)	C(102)	C(102b)	59(2)	C(101)	C(102)	C(103)	100(1)
C(101)	C(102)	C(103b)	82(2)	C(102b)	C(102)	C(103)	70(2)
C(102b)	C(102)	C(103b)	141(3)	C(103)	C(102)	C(103b)	124(2)
C(101)	C(102b)	C(101b)	39(1)	C(101)	C(102b)	C(102)	89(2)

Table 5. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(101)	C(102b)	C(103)	114(1)	C(101)	C(102b)	C(103b)	68(1)
C(101b)	C(102b)	C(102)	122(2)	C(101b)	C(102b)	C(103)	96(1)
C(101b)	C(102b)	C(103b)	103(1)	C(102)	C(102b)	C(103)	77(2)
C(102)	C(102b)	C(103b)	21(2)	C(103)	C(102b)	C(103b)	89(1)
C(102)	C(103)	C(102b)	31(1)	C(102)	C(103)	C(104)	105(2)
C(102b)	C(103)	C(104)	98(2)	C(101)	C(103b)	C(102)	63(2)
C(101)	C(103b)	C(102b)	46(1)	C(101)	C(103b)	C(104b)	73(1)
C(102)	C(103b)	C(102b)	17(1)	C(102)	C(103b)	C(104b)	110(2)
C(102b)	C(103b)	C(104b)	102(1)	O(14)	C(104)	C(101b)	50(1)
O(14)	C(104)	C(103)	107(2)	C(101b)	C(104)	C(103)	77(2)
O(14)	C(104b)	C(103b)	107(1)	O(15)	C(105)	C(106)	100(1)
C(105)	C(106)	C(107)	97(1)	C(106)	C(107)	C(108)	102(1)
O(15)	C(108)	C(107)	110(1)	O(16)	C(109)	C(110)	103.7(7)
C(109)	C(110)	C(111)	106.7(7)	C(110)	C(111)	C(112)	106.2(8)
O(16)	C(112)	C(111)	106.5(7)	O(17)	C(113)	C(114)	105(3)
C(113)	C(114)	C(115)	93(3)	C(114)	C(115)	C(116)	117(3)
O(17)	C(116)	C(115)	100(2)	O(4)	Li(1)	O(5)	110.4(5)
O(4)	Li(1)	O(6)	114.9(5)	O(4)	Li(1)	O(7)	112.3(5)
O(5)	Li(1)	O(6)	109.3(5)	O(5)	Li(1)	O(7)	102.4(5)
O(6)	Li(1)	O(7)	106.6(5)	O(11)	Li(2)	O(12)	112.3(5)
O(11)	Li(2)	O(13)	110.4(5)	O(11)	Li(2)	O(14)	111.2(5)
O(12)	Li(2)	O(13)	103.8(5)	O(12)	Li(2)	O(14)	111.4(6)
O(13)	Li(2)	O(14)	107.2(5)				

Table 6. Bond Angles(°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	C(2)	H(1)	119.5	C(3)	C(2)	H(1)	119.5
C(2)	C(3)	H(2)	119.6	C(4)	C(3)	H(2)	119.6
C(4)	C(5)	H(3)	119.5	C(6)	C(5)	H(3)	119.5
C(5)	C(6)	H(4)	120.2	C(7)	C(6)	H(4)	120.2
C(6)	C(7)	H(5)	120.2	C(8)	C(7)	H(5)	120.2
C(7)	C(8)	H(6)	118.8	C(9)	C(8)	H(6)	118.8
C(12)	C(13)	H(7)	119.0	C(14)	C(13)	H(7)	119.0
C(13)	C(14)	H(8)	120.2	C(15)	C(14)	H(8)	120.2
C(14)	C(15)	H(9)	120.0	C(16)	C(15)	H(9)	120.0
C(15)	C(16)	H(10)	118.7	C(17)	C(16)	H(10)	118.7
C(17)	C(18)	H(11)	119.7	C(19)	C(18)	H(11)	119.7
C(18)	C(19)	H(12)	119.1	C(20)	C(19)	H(12)	119.1
C(21)	C(22)	H(13)	119.5	C(23)	C(22)	H(13)	119.5
C(22)	C(23)	H(14)	119.4	C(24)	C(23)	H(14)	119.4
C(24)	C(25)	H(15)	119.0	C(26)	C(25)	H(15)	119.0
C(25)	C(26)	H(16)	119.8	C(27)	C(26)	H(16)	119.8
C(26)	C(27)	H(17)	119.6	C(28)	C(27)	H(17)	119.6
C(27)	C(28)	H(18)	119.6	C(29)	C(28)	H(18)	119.6
C(32)	C(33)	H(19)	118.8	C(34)	C(33)	H(19)	118.8
C(33)	C(34)	H(20)	120.1	C(35)	C(34)	H(20)	120.1
C(34)	C(35)	H(21)	120.2	C(36)	C(35)	H(21)	120.2
C(35)	C(36)	H(22)	118.8	C(37)	C(36)	H(22)	118.8
C(37)	C(38)	H(23)	119.7	C(39)	C(38)	H(23)	119.7
C(38)	C(39)	H(24)	119.9	C(40)	C(39)	H(24)	119.9



Table 6. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O(5)	C(41)	H(25)	110.5	O(5)	C(41)	H(26)	110.5
C(42)	C(41)	H(25)	110.5	C(42)	C(41)	H(26)	110.5
H(25)	C(41)	H(26)	109.5	C(41)	C(42)	H(27)	110.7
C(41)	C(42)	H(28)	110.7	C(43)	C(42)	H(27)	110.7
C(43)	C(42)	H(28)	110.7	H(27)	C(42)	H(28)	109.5
C(42)	C(43)	H(29)	110.2	C(42)	C(43)	H(30)	110.2
C(44)	C(43)	H(29)	110.2	C(44)	C(43)	H(30)	110.2
H(29)	C(43)	H(30)	109.5	O(5)	C(44)	H(31)	110.4
O(5)	C(44)	H(32)	110.4	C(43)	C(44)	H(31)	110.4
C(43)	C(44)	H(32)	110.4	H(31)	C(44)	H(32)	109.5
O(6)	C(45)	H(33)	109.9	O(6)	C(45)	H(34)	109.9
C(46)	C(45)	H(33)	109.9	C(46)	C(45)	H(34)	109.9
H(33)	C(45)	H(34)	109.5	C(45)	C(46)	H(35)	110.9
C(45)	C(46)	H(36)	110.9	C(47)	C(46)	H(35)	110.9
C(47)	C(46)	H(36)	110.9	H(35)	C(46)	H(36)	109.5
C(46)	C(47)	H(37)	110.6	C(46)	C(47)	H(38)	110.6
C(48)	C(47)	H(37)	110.6	C(48)	C(47)	H(38)	110.6
H(37)	C(47)	H(38)	109.5	O(6)	C(48)	H(39)	110.1
O(6)	C(48)	H(40)	110.1	C(47)	C(48)	H(39)	110.1
C(47)	C(48)	H(40)	110.1	H(39)	C(48)	H(40)	109.5
O(7)	C(49)	H(41)	108.8	O(7)	C(49)	H(42)	108.7
C(50)	C(49)	H(41)	108.8	C(50)	C(49)	H(42)	108.7
H(41)	C(49)	H(42)	109.5	C(49)	C(50)	H(43)	109.9
C(49)	C(50)	H(44)	109.9	C(51)	C(50)	H(43)	109.8

Table 6: Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(51)	C(50)	H(44)	109.9	H(43)	C(50)	H(44)	109.5
C(50)	C(51)	H(45)	110.9	C(50)	C(51)	H(46)	110.9
C(50)	C(51)	H(89)	101.5	C(52)	C(51)	H(45)	110.9
C(52)	C(51)	H(46)	110.9	C(52)	C(51)	H(89)	102.0
H(45)	C(51)	H(46)	109.5	H(45)	C(51)	H(89)	125.5
H(46)	C(51)	H(89)	16.0	O(7)	C(52)	H(47)	110.6
O(7)	C(52)	H(48)	110.6	C(51)	C(52)	H(47)	110.6
C(51)	C(52)	H(48)	110.6	H(47)	C(52)	H(48)	109.5
C(53)	C(54)	H(49)	119.2	C(55)	C(54)	H(49)	119.2
C(54)	C(55)	H(50)	119.5	C(56)	C(55)	H(50)	119.5
C(56)	C(57)	H(51)	118.6	C(58)	C(57)	H(51)	118.6
C(57)	C(58)	H(52)	120.9	C(59)	C(58)	H(52)	120.9
C(58)	C(59)	H(53)	119.1	C(60)	C(59)	H(53)	119.2
C(59)	C(60)	H(54)	119.5	C(61)	C(60)	H(54)	119.5
C(64)	C(65)	H(55)	118.9	C(66)	C(65)	H(55)	118.9
C(65)	C(66)	H(56)	119.7	C(67)	C(66)	H(56)	119.7
C(66)	C(67)	H(57)	120.1	C(68)	C(67)	H(57)	120.1
C(67)	C(68)	H(58)	120.0	C(69)	C(68)	H(58)	120.0
C(69)	C(70)	H(59)	119.5	C(71)	C(70)	H(59)	119.5
C(70)	C(71)	H(60)	119.8	C(72)	C(71)	H(60)	119.8
C(73)	C(74)	H(61)	119.7	C(75)	C(74)	H(61)	119.7
C(74)	C(75)	H(62)	119.5	C(76)	C(75)	H(62)	119.5
C(76)	C(77)	H(63)	119.1	C(78)	C(77)	H(63)	119.1
C(77)	C(78)	H(64)	120.3	C(79)	C(78)	H(64)	120.3

Table 6. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(78)	C(79)	H(65)	119.5	C(80)	C(79)	H(65)	119.5
C(79)	C(80)	H(66)	119.2	C(81)	C(80)	H(66)	119.2
C(84)	C(85)	H(67)	119.0	C(86)	C(85)	H(67)	119.0
C(85)	C(86)	H(68)	120.2	C(87)	C(86)	H(68)	120.2
C(86)	C(87)	H(69)	119.8	C(88)	C(87)	H(69)	119.8
C(87)	C(88)	H(70)	119.5	C(89)	C(88)	H(70)	119.5
C(89)	C(90)	H(71)	119.6	C(91)	C(90)	H(71)	119.6
C(90)	C(91)	H(72)	120.0	C(92)	C(91)	H(72)	120.0
O(12)	C(93)	H(73)	110.1	O(12)	C(93)	H(74)	110.1
C(94)	C(93)	H(73)	110.1	C(94)	C(93)	H(74)	110.1
H(73)	C(93)	H(74)	109.5	C(93)	C(94)	H(75)	110.1
C(93)	C(94)	H(76)	110.1	C(95)	C(94)	H(75)	110.1
C(95)	C(94)	H(76)	110.1	H(75)	C(94)	H(76)	109.5
C(94)	C(95)	H(77)	110.0	C(94)	C(95)	H(78)	110.0
C(96)	C(95)	H(77)	110.0	C(96)	C(95)	H(78)	110.0
H(77)	C(95)	H(78)	109.5	O(12)	C(96)	H(79)	108.9
O(12)	C(96)	H(80)	108.9	C(95)	C(96)	H(79)	108.9
C(95)	C(96)	H(80)	108.9	H(79)	C(96)	H(80)	109.5
O(13)	C(97)	H(81)	109.9	O(13)	C(97)	H(82)	109.9
C(98)	C(97)	H(81)	109.9	C(98)	C(97)	H(82)	109.9
H(81)	C(97)	H(82)	109.5	C(97)	C(98)	H(83)	109.4
C(97)	C(98)	H(84)	109.4	C(99)	C(98)	H(83)	109.4
C(99)	C(98)	H(84)	109.4	H(83)	C(98)	H(84)	109.5
C(98)	C(99)	H(85)	110.4	C(98)	C(99)	H(86)	110.4

Table 6. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(100)	C(99)	H(85)	110.4	C(100)	C(99)	H(86)	110.4
H(85)	C(99)	H(86)	109.5	O(13)	C(100)	H(87)	110.4
O(13)	C(100)	H(88)	110.4	C(99)	C(100)	H(87)	110.4
C(99)	C(100)	H(88)	110.4	H(87)	C(100)	H(88)	109.5

Table 7. Torsion Angles(°)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
Al(1)	O(1)	C(1)	C(2)	-116.6(4)	Al(1)	O(1)	C(1)	C(10)	63.1(5)
Al(1)	O(2)	C(20)	C(11)	61.6(5)	Al(1)	O(2)	C(20)	C(19)	-116.9(4)
Al(1)	O(3)	C(21)	C(22)	-111.9(4)	Al(1)	O(3)	C(21)	C(30)	66.9(5)
Al(1)	O(4)	C(40)	C(31)	68.2(5)	Al(1)	O(4)	C(40)	C(39)	-112.3(4)
Al(1)	O(4)	Li(1)	O(5)	-163.5(3)	Al(1)	O(4)	Li(1)	O(6)	72.3(6)
Al(1)	O(4)	Li(1)	O(7)	-49.9(6)	Al(2)	O(8)	C(53)	C(54)	-123.6(4)
Al(2)	O(8)	C(53)	C(62)	56.5(6)	Al(2)	O(9)	C(72)	C(63)	69.4(5)
Al(2)	O(9)	C(72)	C(71)	-111.9(4)	Al(2)	O(10)	C(73)	C(74)	-117.8(4)
Al(2)	O(10)	C(73)	C(82)	62.8(5)	Al(2)	O(11)	C(92)	C(83)	68.7(5)
Al(2)	O(11)	C(92)	C(91)	-111.1(4)	Al(2)	O(11)	Li(2)	O(12)	-63.2(7)
Al(2)	O(11)	Li(2)	O(13)	-178.6(3)	Al(2)	O(11)	Li(2)	O(14)	62.5(6)
O(1)	Al(1)	O(2)	C(20)	-38.7(3)	O(1)	Al(1)	O(3)	C(21)	68.9(3)
O(1)	Al(1)	O(4)	C(40)	-163.8(3)	O(1)	Al(1)	O(4)	Li(1)	5.6(4)
O(1)	C(1)	C(2)	C(3)	176.9(5)	O(1)	C(1)	C(10)	C(9)	-173.6(4)
O(1)	C(1)	C(10)	C(11)	5.5(7)	O(2)	Al(1)	O(1)	C(1)	-42.6(3)
O(2)	Al(1)	O(3)	C(21)	-169.9(3)	O(2)	Al(1)	O(4)	C(40)	77.8(3)
O(2)	Al(1)	O(4)	Li(1)	-112.8(4)	O(2)	C(20)	C(11)	C(10)	5.6(6)
O(2)	C(20)	C(11)	C(12)	-172.9(4)	O(2)	C(20)	C(19)	C(18)	177.1(4)
O(3)	Al(1)	O(1)	C(1)	77.8(3)	O(3)	Al(1)	O(2)	C(20)	-165.5(3)
O(3)	Al(1)	O(4)	C(40)	-40.8(3)	O(3)	Al(1)	O(4)	Li(1)	128.6(4)
O(3)	C(21)	C(22)	C(23)	175.4(5)	O(3)	C(21)	C(30)	C(29)	-172.9(4)
O(3)	C(21)	C(30)	C(31)	5.7(6)	O(4)	Al(1)	O(1)	C(1)	-167.5(3)
O(4)	Al(1)	O(2)	C(20)	76.4(3)	O(4)	Al(1)	O(3)	C(21)	-44.0(3)
O(4)	C(40)	C(31)	C(30)	0.5(6)	O(4)	C(40)	C(31)	C(32)	-179.8(4)



Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
O(4)	C(40)	C(39)	C(38)	-178.4(5)	O(4)	Li(1)	O(5)	C(41)	112.2(6)
O(4)	Li(1)	O(5)	C(44)	-75(1)	O(4)	Li(1)	O(6)	C(45)	152.4(7)
O(4)	Li(1)	O(6)	C(48)	-45.7(8)	O(4)	Li(1)	O(7)	C(49)	-27.1(8)
O(4)	Li(1)	O(7)	C(52)	159.0(8)	O(5)	C(41)	C(42)	C(43)	-25(1)
O(5)	C(44)	C(43)	C(42)	-27(1)	O(5)	Li(1)	O(4)	C(40)	5.7(6)
O(5)	Li(1)	O(6)	C(45)	27.6(9)	O(5)	Li(1)	O(6)	C(48)	-170.5(5)
O(5)	Li(1)	O(7)	C(49)	91.4(7)	O(5)	Li(1)	O(7)	C(52)	-82.5(9)
O(6)	C(45)	C(46)	C(47)	-22.0(10)	O(6)	C(48)	C(47)	C(46)	-20.2(9)
O(6)	Li(1)	O(4)	C(40)	-118.5(5)	O(6)	Li(1)	O(5)	C(41)	-120.5(6)
O(6)	Li(1)	O(5)	C(44)	51(1)	O(6)	Li(1)	O(7)	C(49)	-153.8(6)
O(6)	Li(1)	O(7)	C(52)	32.3(9)	O(7)	C(49)	C(50)	C(51)	-3(2)
O(7)	C(52)	C(51)	C(50)	16(2)	O(7)	Li(1)	O(4)	C(40)	119.4(5)
O(7)	Li(1)	O(5)	C(41)	-7.7(7)	O(7)	Li(1)	O(5)	C(44)	164.4(9)
O(7)	Li(1)	O(6)	C(45)	-82.4(8)	O(7)	Li(1)	O(6)	C(48)	79.5(7)
O(8)	Al(2)	O(9)	C(72)	-52.6(4)	O(8)	Al(2)	O(10)	C(73)	-162.3(3)
O(8)	Al(2)	O(11)	C(92)	68.9(3)	O(8)	Al(2)	O(11)	Li(2)	-113.2(4)
O(8)	C(53)	C(54)	C(55)	177.5(5)	O(8)	C(53)	C(62)	C(61)	-173.3(4)
O(8)	C(53)	C(62)	C(63)	6.2(7)	O(9)	Al(2)	O(8)	C(53)	-28.9(4)
O(9)	Al(2)	O(10)	C(73)	78.8(4)	O(9)	Al(2)	O(11)	C(92)	-173.1(3)
O(9)	Al(2)	O(11)	Li(2)	4.8(4)	O(9)	C(72)	C(63)	C(62)	4.5(7)
O(9)	C(72)	C(63)	C(64)	-174.0(4)	O(9)	C(72)	C(71)	C(70)	176.3(5)
O(10)	Al(2)	O(8)	C(53)	-154.8(4)	O(10)	Al(2)	O(9)	C(72)	65.8(4)
O(10)	Al(2)	O(11)	C(92)	-49.5(3)	O(10)	Al(2)	O(11)	Li(2)	128.4(4)
O(10)	C(73)	C(74)	C(75)	-177.8(5)	O(10)	C(73)	C(82)	C(81)	-179.0(4)

Table 7. Torsion Angles(\*) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
O(10)	C(73)	C(82)	C(83)	4.1(7)	O(11)	Al(2)	O(8)	C(53)	87.2(4)
O(11)	Al(2)	O(9)	C(72)	-179.5(3)	O(11)	Al(2)	O(10)	C(73)	-34.9(4)
O(11)	C(92)	C(83)	C(82)	4.6(7)	O(11)	C(92)	C(83)	C(84)	-174.2(4)
O(11)	C(92)	C(91)	C(90)	177.7(4)	O(11)	Li(2)	O(12)	C(93)	0(1)
O(11)	Li(2)	O(12)	C(96)	-178(1)	O(11)	Li(2)	O(13)	C(97)	59(1)
O(11)	Li(2)	O(13)	C(100)	-134.9(7)	O(11)	Li(2)	O(14)	C(101)	-18(1)
O(11)	Li(2)	O(14)	C(101b)	30(1)	O(11)	Li(2)	O(14)	C(104)	138(2)
O(11)	Li(2)	O(14)	C(104b)	-109(1)	O(12)	C(93)	C(94)	C(95)	0(1)
O(12)	C(96)	C(95)	C(94)	-1(2)	O(12)	Li(2)	O(11)	C(92)	114.6(6)
O(12)	Li(2)	O(13)	C(97)	-60(1)	O(12)	Li(2)	O(13)	C(100)	104.5(7)
O(12)	Li(2)	O(14)	C(101)	107(1)	O(12)	Li(2)	O(14)	C(101b)	156(1)
O(12)	Li(2)	O(14)	C(104)	-95(2)	O(12)	Li(2)	O(14)	C(104b)	16(1)
O(13)	C(97)	C(98)	C(99)	15(2)	O(13)	C(100)	C(99)	C(98)	0(1)
O(13)	Li(2)	O(11)	C(92)	-0.7(6)	O(13)	Li(2)	O(12)	C(93)	119.2(8)
O(13)	Li(2)	O(12)	C(96)	-59(1)	O(13)	Li(2)	O(14)	C(101)	-139(1)
O(13)	Li(2)	O(14)	C(101b)	-90(1)	O(13)	Li(2)	O(14)	C(104)	17(2)
O(13)	Li(2)	O(14)	C(104b)	129(1)	O(14)	C(101)	C(101b)	C(102b)	117(1)
O(14)	C(101)	C(101b)	C(104)	41(1)	O(14)	C(101)	C(102)	C(102b)	-104(2)
O(14)	C(101)	C(102)	C(103)	-44(2)	O(14)	C(101)	C(102)	C(103b)	79(2)
O(14)	C(101)	C(102b)	C(101b)	-61(2)	O(14)	C(101)	C(102b)	C(102)	85(2)
O(14)	C(101)	C(102b)	C(103)	8(2)	O(14)	C(101)	C(102b)	C(103b)	88(1)
O(14)	C(101)	C(103b)	C(102)	-107(2)	O(14)	C(101)	C(103b)	C(102b)	-110(1)
O(14)	C(101)	C(103b)	C(104b)	15(1)	O(14)	C(101b)	C(101)	C(102)	-101(1)
O(14)	C(101b)	C(101)	C(102b)	-117(1)	O(14)	C(101b)	C(101)	C(103b)	-78(3)

Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
O(14)	C(101b)	C(102b)	C(101)	61(2)	O(14)	C(101b)	C(102b)	C(102)	20(3)
O(14)	C(101b)	C(102b)	C(103)	-58(1)	O(14)	C(101b)	C(102b)	C(103b)	32(1)
O(14)	C(101b)	C(104)	C(103)	125(2)	O(14)	C(104)	C(101b)	C(101)	-56(2)
O(14)	C(104)	C(101b)	C(102b)	-114(1)	O(14)	C(104)	C(103)	C(102)	-2(3)
O(14)	C(104)	C(103)	C(102b)	29(2)	O(14)	C(104b)	C(103b)	O(101)	-15(1)
O(14)	C(104b)	C(103b)	C(102)	37(3)	O(14)	C(104b)	C(103b)	C(102b)	21(2)
O(14)	Li(2)	O(11)	C(92)	-119.7(5)	O(14)	Li(2)	O(12)	C(93)	-125.6(8)
O(14)	Li(2)	O(12)	C(96)	55(1)	O(14)	Li(2)	O(13)	C(97)	-178(1)
O(14)	Li(2)	O(13)	C(100)	-13.6(9)	O(15)	C(105)	C(106)	C(107)	38(1)
O(15)	C(108)	C(107)	C(106)	-7(1)	O(16)	C(109)	C(110)	C(111)	16(1)
O(16)	C(112)	C(111)	C(110)	39(1)	O(17)	C(113)	C(114)	C(115)	48(3)
O(17)	C(116)	C(115)	C(114)	13(3)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	-1.2(8)
C(1)	C(10)	C(9)	C(4)	-5.7(6)	C(1)	C(10)	C(9)	C(8)	171.9(4)
C(1)	C(10)	C(11)	C(12)	118.2(4)	C(1)	C(10)	C(11)	C(20)	-60.3(6)
C(2)	C(1)	C(10)	C(9)	6.1(6)	C(2)	C(1)	C(10)	C(11)	-174.9(4)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	-175.2(5)	C(2)	C(3)	C(4)	C(9)	1.6(8)
C(3)	C(2)	C(1)	C(10)	-2.7(7)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	175.4(6)
C(3)	C(4)	C(9)	C(8)	-175.8(4)	C(3)	C(4)	C(9)	C(10)	1.9(7)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	0.0(9)	C(4)	C(9)	C(8)	C(7)	0.8(7)
C(4)	C(9)	C(10)	C(11)	175.3(4)	C(5)	C(4)	C(9)	C(8)	1.1(7)
C(5)	C(4)	C(9)	C(10)	178.8(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	1.9(9)
C(6)	C(5)	C(4)	C(9)	-1.4(8)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	-2.2(8)
C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	-176.9(4)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	-7.1(6)
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	-62.8(6)	C(9)	C(10)	C(11)	C(20)	118.7(4)

Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	-7.0(6)	C(10)	C(11)	C(12)	C(17)	176.2(4)
C(10)	C(11)	C(20)	C(19)	-176.0(4)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	-178.2(5)
C(11)	C(12)	C(17)	C(16)	178.9(4)	C(11)	C(12)	C(17)	C(18)	0.9(6)
C(11)	C(20)	C(19)	C(18)	-1.4(7)	C(12)	C(11)	C(20)	C(19)	5.5(6)
C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	0.8(8)	C(12)	C(17)	C(16)	C(15)	-2.1(7)
C(12)	C(17)	C(18)	C(19)	3.3(7)	C(13)	C(12)	C(11)	C(20)	171.5(4)
C(13)	C(12)	C(17)	C(16)	2.0(6)	C(13)	C(12)	C(17)	C(18)	-176.1(4)
C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	-0.8(8)	C(14)	C(13)	C(12)	C(17)	-1.4(7)
C(14)	C(15)	C(16)	C(17)	1.5(8)	C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	175.9(5)
C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	-174.6(5)	C(17)	C(12)	C(11)	C(20)	-5.3(6)
C(17)	C(18)	C(19)	C(20)	-3.2(7)	C(21)	C(22)	C(23)	C(24)	-2.0(8)
C(21)	C(30)	C(29)	C(24)	-3.1(6)	C(21)	C(30)	C(29)	C(28)	172.7(4)
C(21)	C(30)	C(31)	C(32)	121.1(5)	C(21)	C(30)	C(31)	C(40)	-59.2(6)
C(22)	C(21)	C(30)	C(29)	5.9(6)	C(22)	C(21)	C(30)	C(31)	-175.5(4)
C(22)	C(23)	C(24)	C(25)	-174.0(6)	C(22)	C(23)	C(24)	C(29)	4.7(8)
C(23)	C(22)	C(21)	C(30)	-3.4(7)	C(23)	C(24)	C(25)	C(26)	178.4(6)
C(23)	C(24)	C(29)	C(28)	-178.1(5)	C(23)	C(24)	C(29)	C(30)	-2.1(7)
C(24)	C(25)	C(26)	C(27)	-0.1(10)	C(24)	C(29)	C(28)	C(27)	-0.5(7)
C(24)	C(29)	C(30)	C(31)	178.2(4)	C(25)	C(24)	C(29)	C(28)	0.7(7)
C(25)	C(24)	C(29)	C(30)	176.7(5)	C(25)	C(26)	C(27)	C(28)	0(1)
C(26)	C(25)	C(24)	C(29)	-0.4(8)	C(26)	C(27)	C(28)	C(29)	0.1(9)
C(27)	C(28)	C(29)	C(30)	-176.4(5)	C(28)	C(29)	C(30)	C(31)	-5.9(6)
C(29)	C(30)	C(31)	C(32)	-60.3(6)	C(29)	C(30)	C(31)	C(40)	119.4(5)
C(30)	C(31)	C(32)	C(33)	-2.6(7)	C(30)	C(31)	C(32)	C(37)	177.7(4)



Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
C(30)	C(31)	C(40)	C(39)	-179.0(4)	C(31)	C(32)	C(33)	C(34)	178.1(5)
C(31)	C(32)	C(37)	C(36)	-177.6(6)	C(31)	C(32)	C(37)	C(38)	1.7(8)
C(31)	C(40)	O(4)	Li(1)	-102.1(5)	C(31)	C(40)	C(39)	C(38)	1.1(8)
C(32)	C(31)	C(40)	C(39)	0.8(7)	C(32)	C(33)	C(34)	C(35)	-0.2(9)
C(32)	C(37)	C(36)	C(35)	0(1)	C(32)	C(37)	C(38)	C(39)	0.1(10)
C(33)	C(32)	C(31)	C(40)	177.7(4)	C(33)	C(32)	C(37)	C(36)	2.6(8)
C(33)	C(32)	C(37)	C(38)	-178.1(6)	C(33)	C(34)	C(35)	C(36)	2(1)
C(34)	C(33)	C(32)	C(37)	-2.2(8)	C(34)	C(35)	C(36)	C(37)	-1(1)
C(35)	C(36)	C(37)	C(38)	179.9(8)	C(36)	C(37)	C(38)	C(39)	179.4(7)
C(37)	C(32)	C(31)	C(40)	-2.0(7)	C(37)	C(38)	C(39)	C(40)	-1.5(10)
C(39)	C(40)	O(4)	Li(1)	77.3(6)	C(41)	O(5)	C(44)	C(43)	11(1)
C(41)	C(42)	C(43)	C(44)	32(1)	C(42)	C(41)	O(5)	C(44)	8(1)
C(42)	C(41)	O(5)	Li(1)	-177.9(7)	C(43)	C(44)	O(5)	Li(1)	-161.7(8)
C(45)	O(6)	C(48)	C(47)	6.6(9)	C(45)	C(46)	C(47)	C(48)	25.2(10)
C(46)	C(45)	O(6)	C(48)	9.9(10)	C(46)	C(45)	O(6)	Li(1)	173.7(6)
C(47)	C(48)	O(6)	Li(1)	-157.7(6)	C(49)	O(7)	C(52)	C(51)	-19(1)
C(49)	C(50)	C(51)	C(52)	-8(3)	C(50)	C(49)	O(7)	C(52)	15(1)
C(50)	C(49)	O(7)	Li(1)	-159(1)	C(51)	C(52)	O(7)	Li(1)	155(1)
C(53)	C(54)	C(55)	C(56)	-2.3(9)	C(53)	C(62)	C(61)	C(56)	-6.3(7)
C(53)	C(62)	C(61)	C(60)	172.2(4)	C(53)	C(62)	C(63)	C(64)	119.4(5)
C(53)	C(62)	C(63)	C(72)	-59.1(6)	C(54)	C(53)	C(62)	C(61)	6.7(7)
C(54)	C(53)	C(62)	C(63)	-173.8(5)	C(54)	C(55)	C(56)	C(57)	-172.8(6)
C(54)	C(55)	C(56)	C(61)	2.7(8)	C(55)	C(54)	C(53)	C(62)	-2.5(8)
C(55)	C(56)	C(57)	C(58)	176.7(6)	C(55)	C(56)	C(61)	C(60)	-176.9(5)



Table 7. Torsion Angles( $^{\circ}$ ) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
C(55)	C(56)	C(61)	C(62)	1.7(7)	C(56)	C(57)	C(58)	C(59)	-1(1)
C(56)	C(61)	C(60)	C(59)	1.4(7)	C(56)	C(61)	C(62)	C(63)	174.1(4)
C(57)	C(58)	C(61)	C(60)	-1.3(7)	C(57)	C(56)	C(61)	C(62)	177.3(5)
C(57)	C(58)	C(59)	C(60)	1.6(10)	C(58)	C(57)	C(56)	C(61)	1.4(10)
C(58)	C(59)	C(60)	C(61)	-1.6(9)	C(59)	C(60)	C(61)	C(62)	-177.2(5)
C(60)	C(61)	C(62)	C(63)	-7.4(7)	C(61)	C(62)	C(63)	C(64)	-61.0(6)
C(61)	C(62)	C(63)	C(72)	120.5(5)	C(62)	C(63)	C(64)	C(65)	-4.7(7)
C(62)	C(63)	C(64)	C(69)	176.9(4)	C(62)	C(63)	C(72)	C(71)	-174.1(4)
C(63)	C(64)	C(65)	C(66)	-176.8(6)	C(63)	C(64)	C(69)	C(68)	178.2(5)
C(63)	C(64)	C(69)	C(70)	-0.7(7)	C(63)	C(72)	C(71)	C(70)	-5.0(8)
C(64)	C(63)	C(72)	C(71)	7.4(7)	C(64)	C(65)	C(66)	C(67)	-1(1)
C(64)	C(69)	C(68)	C(67)	-1.3(10)	C(64)	C(69)	C(70)	C(71)	3.2(8)
C(65)	C(64)	C(63)	C(72)	173.8(5)	C(65)	C(64)	C(69)	C(68)	-0.3(8)
C(65)	C(64)	C(69)	C(70)	-179.1(5)	C(65)	C(66)	C(67)	C(68)	0(1)
C(66)	C(65)	C(64)	C(69)	1.6(9)	C(66)	C(67)	C(68)	C(69)	1(1)
C(67)	C(68)	C(69)	C(70)	177.5(6)	C(68)	C(69)	C(70)	C(71)	-175.7(6)
C(69)	C(64)	C(63)	C(72)	-4.6(7)	C(69)	C(70)	C(71)	C(72)	-0.5(8)
C(73)	C(74)	C(75)	C(76)	-2.2(9)	C(73)	C(82)	C(81)	C(76)	-4.1(6)
C(73)	C(82)	C(81)	C(80)	176.8(4)	C(73)	C(82)	C(83)	C(84)	119.5(5)
C(73)	C(82)	C(83)	C(92)	-59.2(6)	C(74)	C(73)	C(82)	C(81)	1.5(7)
C(74)	C(73)	C(82)	C(83)	-175.4(4)	C(74)	C(75)	C(76)	C(77)	179.6(6)
C(74)	C(75)	C(76)	C(81)	-0.5(8)	C(75)	C(74)	C(73)	C(82)	1.7(8)
C(75)	C(76)	C(77)	C(78)	177.5(6)	C(75)	C(76)	C(81)	C(80)	-177.3(5)
C(75)	C(76)	C(81)	C(82)	3.7(7)	C(76)	C(77)	C(78)	C(79)	0(1)

Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
C(76)	C(81)	C(80)	C(79)	-1.2(7)	C(76)	C(81)	C(82)	C(83)	172.8(4)
C(77)	C(76)	C(81)	C(80)	2.7(7)	C(77)	C(76)	C(81)	C(82)	-176.4(5)
C(77)	C(78)	C(79)	C(80)	1.2(10)	C(78)	C(77)	C(76)	C(81)	-2.4(9)
C(78)	C(79)	C(80)	C(81)	-0.7(9)	C(79)	C(80)	C(81)	C(82)	177.8(5)
C(80)	C(81)	C(82)	C(83)	-6.2(7)	C(81)	C(82)	C(83)	C(84)	-57.4(6)
C(81)	C(82)	C(83)	C(92)	123.9(5)	C(82)	C(83)	C(84)	C(85)	-6.4(7)
C(82)	C(83)	C(84)	C(89)	176.1(4)	C(82)	C(83)	C(92)	C(91)	-175.6(4)
C(83)	C(84)	C(85)	C(86)	-180.0(5)	C(83)	C(84)	C(89)	C(88)	-179.8(4)
C(83)	C(84)	C(89)	C(90)	1.4(6)	C(83)	C(92)	O(11)	Li(2)	-109.4(5)
C(83)	C(92)	C(91)	C(90)	-2.2(7)	C(84)	C(83)	C(92)	C(91)	5.7(6)
C(84)	C(85)	C(86)	C(87)	0.4(8)	C(84)	C(89)	C(88)	C(87)	-0.9(8)
C(84)	C(89)	C(90)	C(91)	2.3(7)	C(85)	C(84)	C(83)	C(92)	172.3(4)
C(85)	C(84)	C(89)	C(88)	2.5(6)	C(85)	C(84)	C(89)	C(90)	-176.3(4)
C(85)	C(86)	C(87)	C(88)	1.4(9)	C(86)	C(85)	C(84)	C(89)	-2.4(7)
C(86)	C(87)	C(88)	C(89)	-1.1(9)	C(87)	C(88)	C(89)	C(90)	178.0(5)
C(88)	C(89)	C(90)	C(91)	-176.5(5)	C(89)	C(84)	C(83)	C(92)	-5.2(6)
C(89)	C(90)	C(91)	C(92)	-2.0(7)	C(91)	C(92)	O(11)	Li(2)	70.8(6)
C(93)	O(12)	C(96)	C(95)	1(2)	C(93)	C(94)	C(95)	C(96)	0(2)
C(94)	C(93)	O(12)	C(96)	-1(1)	C(94)	C(93)	O(12)	Li(2)	179.7(9)
C(95)	C(96)	O(12)	Li(2)	-179(1)	C(97)	O(13)	C(100)	C(99)	9(1)
C(97)	C(98)	C(99)	C(100)	-9(2)	C(98)	C(97)	O(13)	C(100)	-15(1)
C(98)	C(97)	O(13)	Li(2)	152(1)	C(99)	C(100)	O(13)	Li(2)	-158.2(8)
C(101)	O(14)	C(101b)	C(102b)	-52(2)	C(101)	O(14)	C(101b)	C(104)	-121(2)
C(101)	O(14)	C(104)	C(101b)	32(1)	C(101)	O(14)	C(104)	C(103)	-24(2)

Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
C(101)	O(14)	C(104b)	C(103b)	17(1)	C(101)	C(101b)	O(14)	C(104)	121(2)
C(101)	C(101b)	O(14)	C(104b)	32(2)	C(101)	C(101b)	O(14)	Li(2)	-108(2)
C(101)	C(101b)	C(102b)	C(102)	-40(3)	C(101)	C(101b)	C(102b)	C(103)	-120(2)
C(101)	C(101b)	C(102b)	C(103b)	-29(2)	C(101)	C(101b)	C(104)	C(103)	68(2)
C(101)	C(102)	C(102b)	C(101b)	24(2)	C(101)	C(102)	C(102b)	C(103)	114(1)
C(101)	C(102)	C(102b)	C(103b)	-6(6)	C(101)	C(102)	C(103)	C(102b)	-52(2)
C(101)	C(102)	C(103)	C(104)	27(2)	C(101)	C(102)	C(103b)	C(102b)	5(5)
C(101)	C(102)	C(103b)	C(104b)	-58(2)	C(101)	C(102b)	C(101b)	C(104)	107(2)
C(101)	C(102b)	C(102)	C(103)	-114(1)	C(101)	C(102b)	C(102)	C(103b)	6(6)
C(101)	C(102b)	C(103)	C(102)	84(2)	C(101)	C(102b)	C(103)	C(104)	-22(2)
C(101)	C(102b)	C(103b)	C(102)	-172(6)	C(101)	C(102b)	C(103b)	C(104b)	-53(2)
C(101)	C(103b)	C(102)	C(102b)	-5(5)	C(101)	C(103b)	C(102)	C(103)	96(2)
C(101)	C(103b)	C(102b)	C(101b)	19(1)	C(101)	C(103b)	C(102b)	C(102)	172(6)
C(101)	C(103b)	C(102b)	C(103)	116(1)	C(101b)	O(14)	C(101)	C(102)	100(2)
C(101b)	O(14)	C(101)	C(102b)	69(2)	C(101b)	O(14)	C(101)	C(103b)	134(2)
C(101b)	O(14)	C(104)	C(103)	-56(2)	C(101b)	O(14)	C(104b)	C(103b)	-2(2)
C(101b)	C(101)	O(14)	C(104)	-58(2)	C(101b)	C(101)	O(14)	C(104b)	-148(2)
C(101b)	C(101)	O(14)	Li(2)	103(2)	C(101b)	C(101)	C(102)	C(102b)	-34(3)
C(101b)	C(101)	C(102)	C(103)	26(3)	C(101b)	C(101)	C(102)	C(103b)	150(3)
C(101b)	C(101)	C(102b)	C(102)	146(3)	C(101b)	C(101)	C(102b)	C(103)	70(2)
C(101b)	C(101)	C(102b)	C(103b)	149(2)	C(101b)	C(101)	C(103b)	C(102)	-41(4)
C(101b)	C(101)	C(103b)	C(102b)	-44(3)	C(101b)	C(101)	C(103b)	C(104b)	81(3)
C(101b)	C(102b)	C(101)	C(102)	-146(3)	C(101b)	C(102b)	C(101)	C(103b)	-149(2)
C(101b)	C(102b)	C(102)	C(103)	-90(2)	C(101b)	C(102b)	C(102)	C(103b)	31(7)

Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
C(101b)	C(102b)	C(103)	C(102)	121(2)	C(101b)	C(102b)	C(103)	C(104)	15(2)
C(101b)	C(102b)	C(103b)	C(102)	-153(6)	C(101b)	C(102b)	C(103b)	C(104b)	-33(2)
C(101b)	C(104)	O(14)	C(104b)	110(1)	C(101b)	C(104)	O(14)	Li(2)	-129(1)
C(101b)	C(104)	C(103)	C(102)	-43(2)	C(101b)	C(104)	C(103)	C(102b)	-12(1)
C(102)	C(101)	O(14)	C(104)	42(2)	C(102)	C(101)	O(14)	C(104b)	-48(1)
C(102)	C(101)	O(14)	Li(2)	-155(1)	C(102)	C(101)	C(101b)	C(102b)	16(1)
C(102)	C(101)	C(101b)	C(104)	-59(2)	C(102)	C(101)	C(102b)	C(103)	-76(2)
C(102)	C(101)	C(102b)	C(103b)	2(2)	C(102)	C(101)	C(103b)	C(102b)	-2(2)
C(102)	C(101)	C(103b)	C(104b)	122(2)	C(102)	C(102b)	C(101)	C(103b)	-2(2)
C(102)	C(102b)	C(101b)	C(104)	66(3)	C(102)	C(102b)	C(103)	C(104)	-106(2)
C(102)	C(102b)	C(103b)	C(104b)	119(6)	C(102)	C(103)	C(102b)	C(103b)	17(2)
C(102)	C(103b)	C(101)	C(102b)	2(2)	C(102)	C(103b)	C(102b)	C(103)	-56(5)
C(102b)	C(101)	O(14)	C(104)	11(2)	C(102b)	C(101)	O(14)	C(104b)	-79(2)
C(102b)	C(101)	O(14)	Li(2)	173(1)	C(102b)	C(101)	C(101b)	C(104)	-76(2)
C(102b)	C(101)	C(102)	C(103)	60(2)	C(102b)	C(101)	C(102)	C(103b)	-175(3)
C(102b)	C(101)	C(103b)	C(104b)	125(2)	C(102b)	C(101b)	O(14)	C(104)	69(2)
C(102b)	C(101b)	O(14)	C(104b)	-19(1)	C(102b)	C(101b)	O(14)	Li(2)	-160(1)
C(102b)	C(101b)	C(101)	C(103b)	39(3)	C(102b)	C(101b)	C(104)	C(103)	11(1)
C(102b)	C(102)	C(101)	C(103b)	175(3)	C(102b)	C(102)	C(103)	C(104)	80(2)
C(102b)	C(102)	C(103b)	C(104b)	-64(6)	C(102b)	C(103)	C(102)	C(103b)	-140(4)
C(102b)	C(103b)	C(102)	C(103)	102(6)	C(103)	C(102)	C(101)	C(103b)	-123(2)
C(103)	C(102)	C(102b)	C(103b)	-121(5)	C(103)	C(102)	C(103b)	C(104b)	37(4)
C(103)	C(102b)	C(101)	C(103b)	-79(2)	C(103)	C(102b)	C(101b)	C(104)	-12(1)
C(103)	C(102b)	C(102)	C(103b)	121(5)	C(103)	C(102b)	C(103b)	C(104b)	63(2)

Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

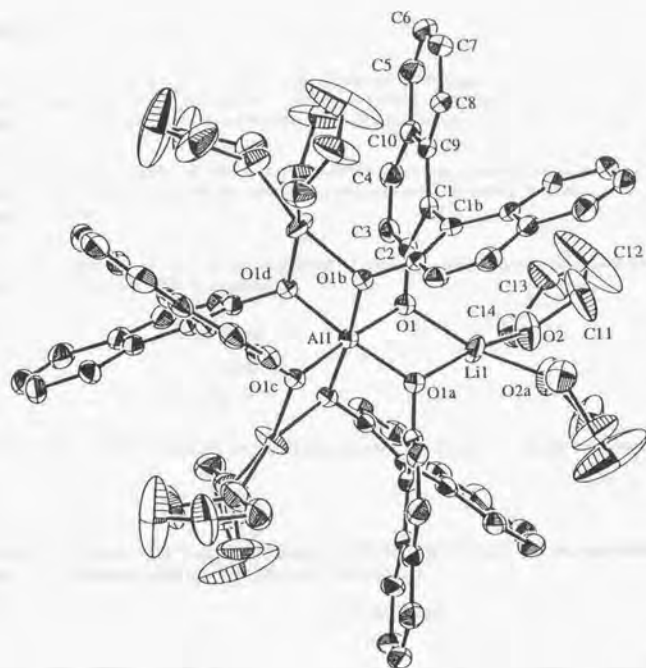
atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
C(103)	C(104)	O(14)	C(104b)	53(2)	C(103)	C(104)	O(14)	Li(2)	173(1)
C(103b)	C(101)	O(14)	C(104)	76(2)	C(103b)	C(101)	O(14)	C(104b)	-14(1)
C(103b)	C(101)	O(14)	Li(2)	-121(1)	C(103b)	C(101)	C(101b)	C(104)	-36(4)
C(103b)	C(102)	C(103)	C(104)	-60(3)	C(103b)	C(102b)	C(101b)	C(104)	78(1)
C(103b)	C(102b)	C(103)	C(104)	-88(2)	C(103b)	C(104b)	O(14)	C(104)	-82(2)
C(103b)	C(104b)	O(14)	Li(2)	144(1)	C(104)	C(101b)	O(14)	C(104b)	-89(1)
C(104)	C(101b)	O(14)	Li(2)	129(1)	C(105)	O(15)	C(108)	C(107)	35(1)
C(105)	C(106)	C(107)	C(108)	-19(1)	C(106)	C(105)	O(15)	C(108)	-48(1)
C(109)	O(16)	C(112)	C(111)	-26(1)	C(109)	C(110)	C(111)	C(112)	-34(1)
C(110)	C(109)	O(16)	C(112)	6(1)	C(113)	O(17)	C(116)	C(115)	15(3)
C(113)	C(114)	C(115)	C(116)	-41(4)	C(114)	C(113)	O(17)	C(116)	-44(3)



Table 8. Non-bonded Contacts out to 3.60 Å

atom	atom	distance	ADC	atom	atom	distance	ADC
O(3)	C(41)	3.363(8)	55401	O(3)	C(42)	3.51(1)	55401
O(10)	C(96)	3.47(2)	55601	O(15)	C(66)	3.352(10)	45401
O(15)	C(90)	3.358(8)	1	O(15)	C(6)	3.498(9)	1
O(16)	C(79)	3.59(1)	55601	O(17)	C(36)	3.54(4)	56501
C(9)	C(52)	3.507(9)	55401	C(13)	C(107)	3.58(1)	55601
C(16)	C(33)	3.566(7)	45501	C(16)	C(27)	3.579(8)	45401
C(19)	C(45)	3.542(8)	55401	C(20)	C(45)	3.546(10)	55401
C(34)	C(111)	3.441(9)	64501	C(54)	C(104)	3.56(4)	55601
C(65)	C(104b)	3.46(3)	55601	C(66)	C(105)	3.58(2)	65601
C(70)	C(86)	3.452(8)	65501	C(70)	C(87)	3.589(8)	65501
C(71)	C(87)	3.569(8)	65501	C(78)	C(111)	3.46(1)	55401
C(86)	C(114)	3.39(4)	45401				

- X-ray structure analysis of  $\text{AlLi}_3\text{tris}(\text{binaphthoxide})(\text{thf})_6$  -



## Experimental

### Data Collection

A colorless prismatic crystal of  $C_{84}H_{34}O_{12}Li_3Al$  having approximate dimensions of 0.30 x 0.10 x 0.05 mm was mounted in a glass capillary. All measurements were made on a Rigaku RAXIS-IV imaging plate area detector with graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation.

Indexing was performed from 3 oscillations which were exposed for 4.0 minutes. The crystal-to-detector distance was 125.00 mm with the detector at the zero swing position. Readout was performed in the 0.100 mm pixel mode.

Cell constants and an orientation matrix for data collection corresponded to a primitive hexagonal cell (laue class: 6/mmm) with dimensions:

$$\begin{aligned}a &= 14.636(3) \text{ \AA} \\c &= 19.760(5) \text{ \AA} \\V &= 3666 \text{ \AA}^3\end{aligned}$$

For  $Z = 2$  and F.W. = 1333.38, the calculated density is 1.21 g/cm<sup>3</sup>. Based on the systematic absences of:

$$000l: l \neq 2n$$

packing considerations, a statistical analysis of intensity distribution, and the successful solution and refinement of the structure, the space group was determined to be:

$$P6_322 \text{ (\#182)}$$

The data were collected at a temperature of  $-100 \pm 1^\circ\text{C}$  to a maximum  $2\theta$  value of  $50.0^\circ$ . A total of 7  $5.00^\circ$  oscillation images were collected, each being exposed for 60.0 minutes. The crystal-to-detector distance was 125.00 mm with the detector at the zero swing position. Readout was performed in the 0.100 mm pixel mode.

### Data Reduction

A total of 1083 reflections was collected.

The linear absorption coefficient,  $\mu$ , for Mo-K $\alpha$  radiation is  $0.9 \text{ cm}^{-1}$ . The data were corrected for Lorentz and polarization effects.

### Structure Solution and Refinement

The structure was solved by direct methods<sup>1</sup> and expanded using Fourier techniques<sup>2</sup>. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were included but not refined. The final cycle of full-

matrix least-squares refinement<sup>3</sup> was based on 764 observed reflections ( $I > 3.00\sigma(I)$ ) and 151 variable parameters and converged (largest parameter shift was 0.00 times its esd) with unweighted and weighted agreement factors of:

$$R = \Sigma ||Fo| - |Fc|| / \Sigma |Fo| = 0.061$$

$$R_w = \sqrt{\Sigma w(|Fo| - |Fc|)^2 / \Sigma w Fo^2} = 0.079$$

The standard deviation of an observation of unit weight<sup>4</sup> was 1.50. The weighting scheme was based on counting statistics and included a factor ( $p = 0.082$ ) to downweight the intense reflections. Plots of  $\Sigma w(|Fo| - |Fc|)^2$  versus  $|Fo|$ , reflection order in data collection,  $\sin \theta / \lambda$  and various classes of indices showed no unusual trends. The maximum and minimum peaks on the final difference Fourier map corresponded to 0.24 and  $-0.22 \text{ e}^- / \text{\AA}^3$ , respectively.

Neutral atom scattering factors were taken from Cromer and Waber<sup>5</sup>. Anomalous dispersion effects were included in Fcalc<sup>6</sup>; the values for  $\Delta f'$  and  $\Delta f''$  were those of Creagh and McAuley<sup>7</sup>. The values for the mass attenuation coefficients are those of Creagh and Hubbel<sup>8</sup>. All calculations were performed using the teXsan<sup>9</sup> crystallographic software package of Molecular Structure Corporation.

#### References

(1) SIR92: Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, M., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Polidori, G., (1994), *J. Appl. Cryst.*, **27**, 435

(2) DIRDIF94: Beurskens, P.T., Admiraal, G., Beurskens, G., Bosman, W.P., de Gelder, R., Israel, R. and Smits, J.M.M. (1994). The DIRDIF-94 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.

(3) Least-Squares:

$$\text{Function minimized: } \Sigma w(|Fo| - |Fc|)^2$$

(4) Standard deviation of an observation of unit weight:

$$\sqrt{\Sigma w(|Fo| - |Fc|)^2 / (No - Nv)}$$

where: No = number of observations

Nv = number of variables

(5) Cromer, D. T. & Waber, J. T.; "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England, Table 2.2 A (1974).

(6) Ibers, J. A. & Hamilton, W. C.; *Acta Crystallogr.*, **17**, 781 (1964).

(7) Creagh, D. C. & McAuley, W.J.; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.6.8, pages 219-222 (1992).

(8) Creagh, D. C. & Hubbell, J.H.; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.4.3, pages 200-206 (1992).

(9) teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 & 1992).



## EXPERIMENTAL DETAILS

### A. Crystal Data

Empirical Formula	$C_{84}H_{84}O_{12}Li_3Al$
Formula Weight	1333.38
Crystal Color, Habit	colorless, prismatic
Crystal Dimensions	0.30 X 0.10 X 0.05 mm
Crystal System	hexagonal
Lattice Type	Primitive
Indexing Images	3 oscillations @ 4.0 minutes
Detector Position	125.00 mm
Detector Swing Angle	0.00°
Pixel Size	0.100 mm
Lattice Parameters	$a = 14.636(3) \text{ \AA}$ $c = 19.760(5) \text{ \AA}$
	$V = 3668 \text{ \AA}^3$
Space Group	$P6_322$ (#182)
Z value	2
$D_{calc}$	1.208 g/cm <sup>3</sup>
$F_{000}$	1412.00
$\mu(MoK\alpha)$	0.90 cm <sup>-1</sup>

### B. Intensity Measurements

Diffractometer	RAXIS-IV
Radiation	$MoK\alpha$ ( $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$ ) graphite monochromated

Detector Aperture	300 mm x 300 mm
Data Images	7 exposures @ 60.0 minutes
Oscillation Range	5.0°
Detector Position	125.00 mm
Detector Swing Angle	0.00°
Pixel Size	0.100 mm
$2\theta_{max}$	50.0°
No. of Reflections Measured	Total: 1083
Corrections	Lorentz-polarization

### C. Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SIR92)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function Minimized	$\Sigma w( Fo  -  Fc )^2$
Least Squares Weights	$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o)} = [\sigma_o^2(F_o) + \frac{e^2}{4} F_o^2]^{-1}$
p-factor	0.0820
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. Observations ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	764
No. Variables	151
Reflection/Parameter Ratio	5.06
Residuals: R; Rw	0.061 ; 0.079
Goodness of Fit Indicator	1.50
Max Shift/Error in Final Cycle	0.00
Maximum peak in Final Diff. Map	0.24 $e^-/\text{\AA}^3$
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.22 $e^-/\text{\AA}^3$

Table 1. Atomic coordinates,  $B_{iso}/B_{eq}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{eq}$	occ
Al(1)	0.0000	0.0000	0.0000	3.35(5)	0.1667
O(1)	0.0693(3)	-0.0580(3)	0.0511(2)	3.59(9)	1.0000
O(2)	0.2920(5)	-0.0213(6)	0.0689(3)	7.6(2)	1.0000
C(1)	-0.0108(5)	-0.2460(5)	0.0373(3)	3.7(1)	1.0000
C(2)	0.0216(5)	-0.1559(5)	0.0777(3)	3.5(1)	1.0000
C(3)	0.0056(5)	-0.1653(5)	0.1489(3)	4.1(2)	1.0000
C(4)	-0.0387(5)	-0.2598(6)	0.1804(3)	4.9(2)	1.0000
C(5)	-0.1273(6)	-0.4559(7)	0.1753(4)	5.9(2)	1.0000
C(6)	-0.1713(6)	-0.5454(6)	0.1384(5)	6.2(2)	1.0000
C(7)	-0.1633(7)	-0.5400(6)	0.0668(4)	6.0(2)	1.0000
C(8)	-0.1131(5)	-0.4450(6)	0.0339(3)	4.8(2)	1.0000
C(9)	-0.0663(5)	-0.3480(5)	0.0704(3)	4.2(2)	1.0000
C(10)	-0.0765(5)	-0.3548(5)	0.1432(3)	4.4(2)	1.0000
C(11)	0.325(1)	-0.100(1)	0.0565(7)	13.4(6)	1.0000
C(12)	0.326(2)	-0.144(2)	0.1221(7)	23(1)	1.0000
C(13)	0.310(1)	-0.089(1)	0.1720(6)	11.7(5)	1.0000
C(14)	0.3009(8)	0.0001(8)	0.1386(4)	7.0(2)	1.0000
Li(1)	0.202(1)	0.0000	0.0000	6.2(4)	0.5000
H(3)	0.0266	-0.1034	0.1750	4.8931	1.0000
H(4)	-0.0445	-0.2626	0.2283	5.9158	1.0000
H(5)	-0.1302	-0.4600	0.2233	7.0508	1.0000
H(6)	-0.2077	-0.6119	0.1604	7.4502	1.0000
H(7)	-0.1934	-0.6035	0.0413	7.1654	1.0000
H(8)	-0.1093	-0.4437	-0.0141	5.7097	1.0000

Table 1. Atomic coordinates,  $B_{iso}/B_{eq}$  and occupancy

atom	x	y	z	$B_{eq}$	occ
H(11a)	0.2751	-0.1540	0.0276	16.0223	1.0000
H(11b)	0.3924	-0.0675	-0.0365	16.0223	1.0000
H(12a)	0.3930	-0.1392	0.1285	28.1110	1.0000
H(12b)	0.2723	-0.2160	0.1239	28.1110	1.0000
H(13a)	0.2472	-0.1344	0.1959	14.0072	1.0000
H(13b)	0.3681	-0.0605	0.2026	14.0072	1.0000
H(14a)	0.3618	0.0663	0.1478	8.3822	1.0000
H(14b)	0.2400	0.0007	0.1548	8.3822	1.0000

$$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^*\cos\gamma + 2U_{13}aa^*cc^*\cos\beta + 2U_{23}bb^*cc^*\cos\alpha)$$

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters

atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al(1)	0.0358	0.036(2)	0.056(2)	0.0179	0.0000	0.0000
O(1)	0.040(3)	0.042(3)	0.055(2)	0.021(2)	0.000(2)	0.001(2)
O(2)	0.090(5)	0.136(6)	0.096(3)	0.081(5)	-0.025(3)	-0.033(3)
C(1)	0.039(4)	0.048(4)	0.063(3)	0.027(3)	0.005(3)	0.003(3)
C(2)	0.033(4)	0.039(4)	0.061(3)	0.019(3)	0.010(3)	0.010(3)
C(3)	0.051(4)	0.059(5)	0.056(3)	0.036(4)	0.000(3)	0.004(3)
C(4)	0.060(5)	0.075(6)	0.063(4)	0.042(4)	0.010(3)	0.019(3)
C(5)	0.060(5)	0.077(6)	0.088(5)	0.036(5)	0.012(4)	0.035(5)
C(6)	0.051(5)	0.060(5)	0.126(6)	0.028(4)	0.024(5)	0.039(5)
C(7)	0.065(5)	0.045(4)	0.119(6)	0.029(4)	0.018(5)	0.019(4)
C(8)	0.044(4)	0.043(4)	0.092(4)	0.020(3)	0.020(4)	0.013(4)
C(9)	0.034(4)	0.047(4)	0.083(4)	0.022(3)	0.012(3)	0.015(3)
C(10)	0.044(4)	0.057(5)	0.074(4)	0.029(4)	0.016(3)	0.023(3)
C(11)	0.20(1)	0.20(1)	0.21(1)	0.18(1)	-0.09(1)	-0.12(1)
C(12)	0.68(4)	0.30(2)	0.12(1)	0.40(3)	-0.10(2)	-0.07(1)
C(13)	0.24(2)	0.14(1)	0.141(9)	0.16(1)	0.019(9)	0.025(8)
C(14)	0.097(8)	0.092(6)	0.088(5)	0.057(6)	-0.019(5)	-0.032(5)
Li(1)	0.048(6)	0.10(1)	0.105(10)	0.0512	0.0342	0.0684

The general temperature factor expression:

$$\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl))$$



Table 3. Bond Lengths(Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Al(1)	O(1)	1.905(4)	Al(1)	O(1)	1.905(4)
Al(1)	O(1)	1.905(4)	Al(1)	O(1)	1.905(4)
Al(1)	O(1)	1.905(4)	Al(1)	O(1)	1.905(4)
O(1)	C(2)	1.348(7)	O(1)	Li(1)	1.97(1)
O(2)	C(11)	1.47(1)	O(2)	C(14)	1.406(9)
O(2)	Li(1)	2.02(1)	C(1)	C(1)	1.50(1)
C(1)	C(2)	1.406(8)	C(1)	C(9)	1.450(9)
C(2)	C(3)	1.422(8)	C(3)	C(4)	1.350(9)
C(4)	C(10)	1.42(1)	C(5)	C(6)	1.35(1)
C(5)	C(10)	1.43(1)	C(6)	C(7)	1.42(1)
C(7)	C(8)	1.37(1)	C(8)	C(9)	1.43(1)
C(9)	C(10)	1.445(9)	C(11)	C(12)	1.46(2)
C(12)	C(13)	1.37(2)	C(13)	C(14)	1.53(1)

Table 4. Bond Lengths( $\text{\AA}$ )

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(3)	H(3)	0.95	C(4)	H(4)	0.95
C(5)	H(5)	0.95	C(6)	H(6)	0.95
C(7)	H(7)	0.95	C(8)	H(8)	0.95
C(11)	H(11a)	0.95	C(11)	H(11b)	0.95
C(12)	H(12a)	0.95	C(12)	H(12b)	0.95
C(13)	H(13a)	0.95	C(13)	H(13b)	0.95
C(14)	H(14a)	0.95	C(14)	H(14b)	0.95

Table 5. Bond Angles(°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O(1)	Al(1)	O(1)	94.5(1)	O(1)	Al(1)	O(1)	94.5(1)
O(1)	Al(1)	O(1)	175.0(3)	O(1)	Al(1)	O(1)	89.3(2)
O(1)	Al(1)	O(1)	81.9(2)	O(1)	Al(1)	O(1)	94.5(1)
O(1)	Al(1)	O(1)	81.9(2)	O(1)	Al(1)	O(1)	175.0(3)
O(1)	Al(1)	O(1)	89.3(2)	O(1)	Al(1)	O(1)	89.3(2)
O(1)	Al(1)	O(1)	81.9(2)	O(1)	Al(1)	O(1)	175.0(3)
O(1)	Al(1)	O(1)	94.5(1)	O(1)	Al(1)	O(1)	94.5(1)
O(1)	Al(1)	O(1)	94.5(1)	Al(1)	O(1)	C(2)	124.9(4)
Al(1)	O(1)	Li(1)	99.6(3)	C(2)	O(1)	Li(1)	122.3(4)
C(11)	O(2)	C(14)	108.0(8)	C(11)	O(2)	Li(1)	120.0(6)
C(14)	O(2)	Li(1)	128.3(6)	C(1)	C(1)	C(2)	120.3(4)
C(1)	C(1)	C(9)	122.1(5)	C(2)	C(1)	C(9)	117.6(5)
O(1)	C(2)	C(1)	122.0(5)	O(1)	C(2)	C(3)	117.5(6)
C(1)	C(2)	C(3)	120.6(6)	C(2)	C(3)	C(4)	121.7(6)
C(3)	C(4)	C(10)	121.3(6)	C(6)	C(5)	C(10)	121.0(7)
C(5)	C(6)	C(7)	119.9(7)	C(6)	C(7)	C(8)	121.2(8)
C(7)	C(8)	C(9)	121.2(7)	C(1)	C(9)	C(8)	122.7(6)
C(1)	C(9)	C(10)	120.3(6)	C(8)	C(9)	C(10)	117.0(6)
C(4)	C(10)	C(5)	122.2(6)	C(4)	C(10)	C(9)	118.1(6)
C(5)	C(10)	C(9)	119.7(7)	O(2)	C(11)	C(12)	106(1)
C(11)	C(12)	C(13)	109(1)	C(12)	C(13)	C(14)	107.9(9)
O(2)	C(14)	C(13)	105.7(7)	O(1)	Li(1)	O(1)	78.8(6)
O(1)	Li(1)	O(2)	99.6(2)	O(1)	Li(1)	O(2)	163.2(3)
O(1)	Li(1)	O(2)	163.2(3)	O(1)	Li(1)	O(2)	99.6(2)

Table 5. Bond Angles( $^{\circ}$ ) (continued)

Table 6. Bond Angles(°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(2)	C(3)	H(3)	119.1	C(4)	C(3)	H(3)	119.1
C(3)	C(4)	H(4)	119.4	C(10)	C(4)	H(4)	119.3
C(6)	C(5)	H(5)	119.5	C(10)	C(5)	H(5)	119.5
C(5)	C(6)	H(6)	120.0	C(7)	C(6)	H(6)	120.1
C(6)	C(7)	H(7)	119.4	C(8)	C(7)	H(7)	119.5
C(7)	C(8)	H(8)	119.4	C(9)	C(8)	H(8)	119.4
O(2)	C(11)	H(11a)	110.1	O(2)	C(11)	H(11b)	110.4
C(12)	C(11)	H(11a)	109.9	C(12)	C(11)	H(11b)	110.2
H(11a)	C(11)	H(11b)	109.6	C(11)	C(12)	H(12a)	109.4
C(11)	C(12)	H(12b)	109.6	C(13)	C(12)	H(12a)	109.6
C(13)	C(12)	H(12b)	109.3	H(12a)	C(12)	H(12b)	109.4
C(12)	C(13)	H(13a)	110.1	C(12)	C(13)	H(13b)	109.7
C(14)	C(13)	H(13a)	110.0	C(14)	C(13)	H(13b)	109.7
H(13a)	C(13)	H(13b)	109.5	O(2)	C(14)	H(14a)	110.4
O(2)	C(14)	H(14b)	110.4	C(13)	C(14)	H(14a)	110.5
C(13)	C(14)	H(14b)	110.3	H(14a)	C(14)	H(14b)	109.5



Table 7. Torsion Angles(°)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
Al(1)	O(1)	C(2)	C(1)	74.1(7)	Al(1)	O(1)	C(2)	C(3)	-106.4(6)
Al(1)	O(1)	Li(1)	O(1)	0.0000(1)	Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	163.0(2)
Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	-86(2)	Al(1)	O(1)	C(2)	C(1)	74.1(7)
Al(1)	O(1)	C(2)	C(3)	-106.4(6)	Al(1)	O(1)	Li(1)	O(1)	0.0000(1)
Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	163.0(2)	Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	-86(2)
Al(1)	O(1)	C(2)	C(1)	74.1(7)	Al(1)	O(1)	C(2)	C(3)	-106.4(6)
Al(1)	O(1)	Li(1)	O(1)	0.0000(2)	Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	163.0(2)
Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	-86(2)	Al(1)	O(1)	C(2)	C(1)	74.1(7)
Al(1)	O(1)	C(2)	C(3)	-106.4(6)	Al(1)	O(1)	Li(1)	O(1)	0.0000(1)
Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	-86(2)	Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	163.0(2)
Al(1)	O(1)	C(2)	C(1)	74.1(7)	Al(1)	O(1)	C(2)	C(3)	-106.4(6)
Al(1)	O(1)	Li(1)	O(1)	0.0000(2)	Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	-86(2)
Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	163.0(2)	Al(1)	O(1)	C(2)	C(1)	74.1(7)
Al(1)	O(1)	C(2)	C(3)	-106.4(6)	Al(1)	O(1)	Li(1)	O(1)	0.0000(1)
Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	-86(2)	Al(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	163.0(2)
O(1)	Al(1)	O(1)	C(2)	35.4(5)	O(1)	Al(1)	O(1)	Li(1)	176.5(2)
O(1)	Al(1)	O(1)	C(2)	130.3(4)	O(1)	Al(1)	O(1)	Li(1)	-88.6(3)
O(1)	Al(1)	O(1)	C(2)	174.4(4)	O(1)	Al(1)	O(1)	Li(1)	-44.5(1)
O(1)	Al(1)	O(1)	C(2)	-46.4(4)	O(1)	Al(1)	O(1)	Li(1)	94.6(2)
O(1)	Al(1)	O(1)	C(2)	-141.1(5)	O(1)	Al(1)	O(1)	Li(1)	0.0
O(1)	C(2)	C(1)	C(1)	2.4(10)	O(1)	C(2)	C(1)	C(9)	-176.9(5)
O(1)	C(2)	C(3)	C(4)	-178.0(6)	O(1)	Li(1)	O(1)	C(2)	142.5(5)
O(1)	Li(1)	O(2)	C(11)	110(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	C(14)	-44.7(8)
O(1)	Li(1)	O(2)	C(11)	-166(1)	O(1)	Li(1)	O(2)	C(14)	38(2)

Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
O(2)	C(11)	C(12)	C(13)	-7(2)	O(2)	C(14)	C(13)	C(12)	11(1)
O(2)	Li(1)	O(1)	C(2)	-54.5(5)	O(2)	Li(1)	O(1)	C(2)	56(2)
O(2)	Li(1)	O(2)	C(11)	-53.6(9)	O(2)	Li(1)	O(2)	C(14)	151.0(9)
C(1)	C(1)	C(2)	C(3)	-177.1(7)	C(1)	C(1)	C(9)	C(8)	-6(1)
C(1)	C(1)	C(9)	C(10)	174.0(7)	C(1)	C(2)	O(1)	Li(1)	-58.8(7)
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	1(1)	C(1)	C(9)	C(8)	C(7)	178.9(7)
C(1)	C(9)	C(10)	C(4)	5.0(10)	C(1)	C(9)	C(10)	C(5)	-177.2(6)
C(2)	C(1)	C(1)	C(2)	-53(1)	C(2)	C(1)	C(1)	C(9)	125.3(4)
C(2)	C(1)	C(9)	C(8)	172.9(6)	C(2)	C(1)	C(9)	C(10)	-6.8(9)
C(2)	C(3)	C(4)	C(10)	-3(1)	C(3)	C(2)	O(1)	Li(1)	120.7(6)
C(3)	C(2)	C(1)	C(9)	3.6(9)	C(3)	C(4)	C(10)	C(5)	-177.5(7)
C(3)	C(4)	C(10)	C(9)	0(1)	C(4)	C(10)	C(5)	C(6)	173.7(8)
C(4)	C(10)	C(9)	C(8)	-174.7(6)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	-1(1)
C(5)	C(10)	C(9)	C(8)	3.0(10)	C(6)	C(5)	C(10)	C(9)	-3(1)
C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	0(1)	C(7)	C(6)	C(5)	C(10)	2(1)
C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	-1(1)	C(9)	C(1)	C(1)	C(9)	-55(1)
C(11)	O(2)	C(14)	C(13)	-15(1)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	-2(2)
C(12)	C(11)	O(2)	C(14)	14(1)	C(12)	C(11)	O(2)	Li(1)	-145(1)
C(13)	C(14)	O(2)	Li(1)	142.2(9)					

Table 8. Non-bonded Contacts out to 3.60 Å

atom	atom	distance	ADC	atom	atom	distance	ADC
C(7)	C(11)	3.55(1)	54504				

The ADC (atom designator code) specifies the position of an atom in a crystal. The 5-digit number shown in the table is a composite of three one-digit numbers and one two-digit number: TA (first digit) + TB (second digit) + TC (third digit) + SN (last two digits). TA, TB and TC are the crystal lattice translation digits along cell edges a, b and c. A translation digit of 5 indicates the origin unit cell. If TA = 4, this indicates a translation of one unit cell length along the a-axis in the negative direction. Each translation digit can range in value from 1 to 9 and thus  $\pm 4$  lattice translations from the origin (TA=5, TB=5, TC=5) can be represented.

The SN, or symmetry operator number, refers to the number of the symmetry operator used to generate the coordinates of the target atom. A list of symmetry operators relevant to this structure are given below.

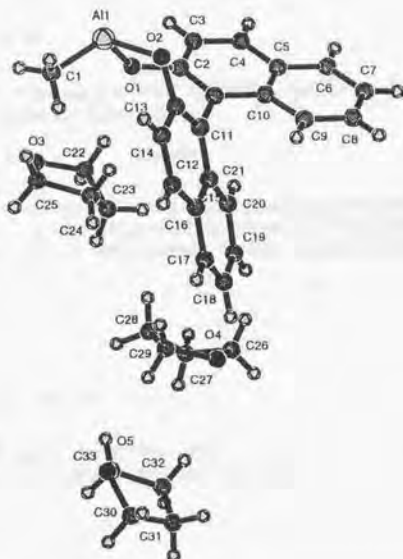
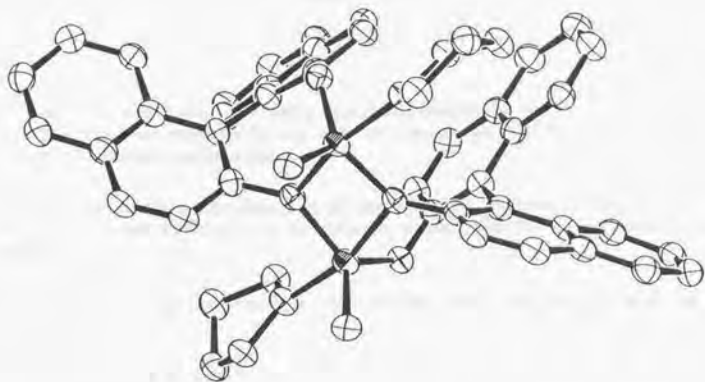
For a given intermolecular contact, the first atom (origin atom) is located in the origin unit cell and its position can be generated using the identity operator (SN=1). Thus, the ADC for an origin atom is always 55501. The position of the second atom (target atom) can be generated using the ADC and the coordinates of the atom in the parameter table. For example, an ADC of 47502 refers to the target atom moved through symmetry operator two, then translated -1 cell translations along the a axis, +2 cell translations along the b axis, and 0 cell translations along the c axis.

An ADC of 1 indicates an intermolecular contact between two fragments (eg. cation and anion) that reside in the same asymmetric unit.

#### Symmetry Operators:

(1)	X,	Y,	Z	(2)	-Y,	X-Y,	Z
(3)	-X+Y,	-X,	Z	(4)	Y,	X,	-Z
(5)	-X,	-X+Y,	-Z	(6)	X-Y,	-Y,	-Z
(7)	-X,	-Y,	1/2+Z	(8)	Y,	-X+Y,	1/2+Z
(9)	X-Y,	X,	1/2+Z	(10)	-Y,	-X,	1/2-Z
(11)	X,	X-Y,	1/2-Z	(12)	-X+Y,	Y,	1/2-Z

- X-ray structure analysis of  $(\text{CH}_3)_2\text{Al}_2(\text{binaphthoxide})_2(\text{thf})_2$  -





## Experimental

### Data Collection

A clear prism crystal of  $C_{33}H_{39}O_5Al$  having approximate dimensions of 0.30 x 0.25 x 0.20 mm was mounted on a glass fiber. All measurements were made on a Rigaku RAXIS-II imaging plate area detector with graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation.

Indexing was performed from 1 oscillations which were exposed for 4.0 minutes. The crystal-to-detector distance was 85.00 mm with the detector at the zero swing position. Readout was performed in the 0.203 mm pixel mode.

Cell constants and an orientation matrix for data collection corresponded to a C-centered monoclinic cell with dimensions:

$$\begin{aligned}a &= 30.21(3) \text{ \AA} \\b &= 11.064(8) \text{ \AA} \quad \beta = 101.30(5)^\circ \\c &= 8.519(7) \text{ \AA} \\V &= 2792(3) \text{ \AA}^3\end{aligned}$$

For  $Z = 4$  and F.W. = 542.65, the calculated density is 1.29 g/cm<sup>3</sup>. Based on the systematic absences of:

$$hkl: h+k \neq 2n$$

packing considerations, a statistical analysis of intensity distribution, and the successful solution and refinement of the structure, the space group was determined to be:

$$C2 \text{ (#5)}$$

The data were collected at a temperature of  $-173 \pm 1^\circ\text{C}$  to a maximum  $2\theta$  value of  $50.0^\circ$ . A total of 14 700 $^\circ$  oscillation images were collected, each being exposed for 4.0 minutes. The crystal-to-detector distance was 85.00 mm with the detector at the zero swing position. Readout was performed in the 0.203 mm pixel mode.

### Data Reduction

A total of 2388 reflections was collected.

The linear absorption coefficient,  $\mu$ , for Mo-K $\alpha$  radiation is 1.1 cm<sup>-1</sup>. The data were corrected for Lorentz and polarization effects. A correction for secondary extinction was applied (coefficient = 9.92658e-06).

### Structure Solution and Refinement

The structure was solved by direct methods<sup>1</sup> and expanded using Fourier techniques<sup>2</sup>. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were included but not refined. The final cycle of full-matrix least-squares refinement<sup>3</sup> was based on 2375 observed reflections ( $I > 1.50\sigma(I)$ ) and 353 variable parameters and converged (largest parameter shift was 0.01 times its esd) with unweighted and weighted agreement factors of:

$$R = \Sigma ||Fo| - |Fc|| / \Sigma |Fo| = 0.050$$

$$R_w = \sqrt{\Sigma w(|Fo| - |Fc|)^2 / \Sigma w Fo^2} = 0.060$$

The standard deviation of an observation of unit weight<sup>4</sup> was 3.77. The weighting scheme was based on counting statistics and included a factor ( $p = 0.020$ ) to downweight the intense reflections. Plots of  $\Sigma w(|Fo| - |Fc|)^2$  versus  $|Fo|$ , reflection order in data collection,  $\sin \theta/\lambda$  and various classes of indices showed no unusual trends. The maximum and minimum peaks on the final difference Fourier map corresponded to 0.35 and  $-0.35 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , respectively.

Neutral atom scattering factors were taken from Cromer and Waber<sup>5</sup>. Anomalous dispersion effects were included in  $F_{calc}$ ; the values for  $\Delta f'$  and  $\Delta f''$  were those of Creagh and McAuley<sup>7</sup>. The values for the mass attenuation coefficients are those of Creagh and Hubbel<sup>6</sup>. All calculations were performed using the *teXsan*<sup>9</sup> crystallographic software package of Molecular Structure Corporation.

#### References

(1) *SIR92*: Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, M., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Polidori, G., (1994), *J. Appl. Cryst.*, **27**, 435.

(2) *DIRDIF94*: Beurskens, P.T., Admiraal, G., Beurskens, G., Bosman, W.P., de Gelder, R., Israel, R. and Smits, J.M.M. (1994). The DIRDIF-94 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.

(3) Least-Squares:

$$\text{Function minimized: } \Sigma w(|Fo| - |Fc|)^2$$

(4) Standard deviation of an observation of unit weight:

$$\sqrt{\Sigma w(|Fo| - |Fc|)^2 / (No - Nv)}$$

where: No = number of observations

Nv = number of variables

(5) Cromer, D. T. & Waber, J. T.; "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England, Table 2.2 A (1974).

(6) Ibers, J. A. & Hamilton, W. C.; *Acta Crystallogr.*, **17**, 781 (1964).

(7) Creagh, D. C. & McAuley, W. J.; "International Tables for Crystallography", Vol. C, (A. J. C. Wilson,

ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.6.8, pages 219-222 (1992).

(8) Creagh, D. C. & Hubbell, J.H.; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.4.3, pages 200-206 (1992).

(9) teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 & 1992).

## EXPERIMENTAL DETAILS

### A. Crystal Data

Empirical Formula	$C_{33}H_{39}O_5Al$
Formula Weight	542.65
Crystal Color, Habit	clear, prism
Crystal Dimensions	0.30 X 0.25 X 0.20 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	C-centered
Indexing Images	1 oscillations @ 4.0 minutes
Detector Position	85.00 mm
Detector Swing Angle	0.00°
Pixel Size	0.203 mm
Lattice Parameters	$a = 30.21(3) \text{ \AA}$ $b = 11.064(8) \text{ \AA}$ $c = 8.519(7) \text{ \AA}$ $\beta = 101.30(5)^\circ$ $V = 2792(3) \text{ \AA}^3$
Space Group	$C2 (\#5)$
Z value	4
$D_{calc}$	1.291 g/cm <sup>3</sup>
$F_{000}$	1160.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	1.14 cm <sup>-1</sup>

### B. Intensity Measurements

Diffractometer	RAXIS-II
----------------	----------

Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71070$ Å) graphite monochromated
Detector Aperture	200 mm x 200 mm
Data Images	14 exposures @ 4.0 minutes
Oscillation Range	7.0°
Detector Position	85.00 mm
Detector Swing Angle	0.00°
Pixel Size	0.203 mm
$2\theta_{max}$	50.0°
No. of Reflections Measured	Total: 2388
Corrections	Lorentz-polarization Secondary Extinction (coefficient: 9.92658e-06)

### C. Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SIR92)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function Minimized	$\Sigma w( F_o  -  F_c )^2$
Least Squares Weights	$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o)} = [\sigma_o^2(F_o) + \frac{e^2}{4} F_o^2]^{-1}$
p-factor	0.0200
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. Observations ( $I > 1.50\sigma(I)$ )	2375
No. Variables	353
Reflection/Parameter Ratio	6.73
Residuals: R, Rw	0.050 ; 0.060
Goodness of Fit Indicator	3.77
Max Shift/Error in Final Cycle	0.01
Maximum peak in Final Diff. Map	0.35 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>



Minimum peak in Final Diff. Map

$-0.35 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Table 1. Atomic coordinates and  $B_{iso}/B_{eq}$ 

atom	x	y	z	$B_{eq}$
Al(1)	-0.49639(2)	-0.0650(4)	-0.32075(7)	2.54(1)
O(1)	-0.52010(5)	0.0627(5)	-0.2448(2)	2.64(3)
O(2)	-0.53898(4)	-0.0479(5)	-0.5284(2)	2.61(3)
O(3)	-0.55723(5)	-0.0504(4)	0.1466(2)	2.87(3)
O(4)	-0.78947(6)	0.1713(4)	-0.1199(2)	3.58(4)
O(5)	-0.84760(5)	-0.1167(4)	0.1255(2)	3.72(4)
C(1)	-0.51276(8)	-0.2299(5)	-0.2701(3)	2.96(5)
C(2)	-0.53636(7)	0.1657(5)	-0.3212(3)	2.46(4)
C(3)	-0.51166(7)	0.2738(5)	-0.2755(3)	2.85(4)
C(4)	-0.52566(7)	0.3824(5)	-0.3437(3)	2.87(4)
C(5)	-0.56548(7)	0.3896(5)	-0.4652(3)	2.74(4)
C(6)	-0.57989(8)	0.5016(5)	-0.5396(3)	3.15(5)
C(7)	-0.61767(8)	0.5088(5)	-0.6578(3)	3.21(5)
C(8)	-0.64188(7)	0.4019(5)	-0.7087(3)	3.09(4)
C(9)	-0.62905(7)	0.2923(5)	-0.6388(3)	2.80(4)
C(10)	-0.59050(7)	0.2824(5)	-0.5118(3)	2.53(4)
C(11)	-0.57611(7)	0.1688(5)	-0.4341(3)	2.58(4)
C(12)	-0.60371(7)	0.0572(5)	-0.4763(3)	2.51(4)
C(13)	-0.58465(7)	-0.0454(5)	-0.5269(3)	2.59(4)
C(14)	-0.61001(7)	-0.1520(5)	-0.5708(3)	2.77(4)
C(15)	-0.65460(7)	-0.1571(5)	-0.5628(3)	2.81(4)
C(16)	-0.67583(7)	-0.0561(5)	-0.5064(2)	2.76(4)
C(17)	-0.72163(7)	-0.0607(5)	-0.4876(3)	3.03(4)
C(18)	-0.74087(7)	0.0333(5)	-0.4226(3)	2.94(4)

Table 1. Atomic coordinates and  $B_{\text{eq}}$  (continued)

atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
C(19)	-0.71512(7)	0.1371(5)	-0.3696(3)	2.85(4)
C(20)	-0.67123(7)	0.1467(5)	-0.3896(3)	2.72(4)
C(21)	-0.65036(7)	0.0509(5)	-0.4605(2)	2.58(4)
C(22)	-0.57768(7)	0.0684(5)	0.1000(3)	2.95(4)
C(23)	-0.62392(7)	0.0384(5)	0.0076(3)	3.32(5)
C(24)	-0.61489(7)	-0.0746(5)	-0.0826(3)	3.24(5)
C(25)	-0.58173(8)	-0.1428(5)	0.0417(3)	3.22(5)
C(26)	-0.78000(9)	0.2867(5)	-0.0453(3)	3.73(5)
C(27)	-0.76251(8)	0.2606(5)	0.1303(3)	3.81(5)
C(28)	-0.73464(8)	0.1484(5)	0.1197(3)	3.77(5)
C(29)	-0.76224(8)	0.0813(5)	-0.0215(3)	3.47(5)
C(30)	-0.89534(8)	-0.1231(5)	0.0652(3)	3.81(5)
C(31)	-0.91264(8)	0.0070(5)	0.0591(3)	3.76(5)
C(32)	-0.87350(9)	0.0780(5)	0.1572(4)	4.09(6)
C(33)	-0.84208(9)	-0.0191(5)	0.2386(3)	3.75(5)
H(1)	-0.4845	0.2701	-0.1972	2.9281
H(2)	-0.5090	0.4540	-0.3080	3.2708
H(3)	-0.5624	0.5732	-0.5059	3.2605
H(4)	-0.6274	0.5839	-0.7050	3.3132
H(5)	-0.6681	0.4064	-0.7920	3.2032
H(6)	-0.6458	0.2198	-0.6756	2.9576
H(7)	-0.5951	-0.2232	-0.6065	3.0169
H(8)	-0.6717	-0.2294	-0.5946	2.7168
H(9)	-0.7395	-0.1321	-0.5205	3.1474

Table 1. Atomic coordinates and  $B_{iso}/B_{eq}$  (continued)

atom	x	y	z	$B_{eq}$
H(10)	-0.7722	0.0289	-0.4146	2.9424
H(11)	-0.7288	0.1997	-0.3184	3.1027
H(12)	-0.6541	0.2174	-0.3493	2.9479
H(13)	-0.5439	-0.2345	-0.2643	3.0696
H(14)	-0.4952	-0.2559	-0.1703	3.0696
H(15)	-0.5075	-0.2852	-0.3517	3.0696
H(16)	-0.5605	0.1104	0.0336	3.1740
H(17)	-0.5787	0.1161	0.1916	3.1740
H(18)	-0.6369	0.1028	-0.0641	3.5995
H(19)	-0.6452	0.0227	0.0768	3.5995
H(20)	-0.6019	-0.0551	-0.1742	3.5537
H(21)	-0.6418	-0.1212	-0.1210	3.5537
H(22)	-0.5970	-0.1977	0.1017	3.5095
H(23)	-0.5612	-0.1914	-0.0059	3.5095
H(24)	-0.8071	0.3336	-0.0576	4.2979
H(25)	-0.7584	0.3288	-0.0907	4.2979
H(26)	-0.7855	0.2502	0.1890	4.2211
H(27)	-0.7430	0.3265	0.1802	4.2211
H(28)	-0.7323	0.0989	0.2166	3.9158
H(29)	-0.7053	0.1633	0.1037	3.9158
H(30)	-0.7434	0.0397	-0.0820	3.9506
H(31)	-0.7817	0.0208	0.0129	3.9506
H(32)	-0.9093	-0.1723	0.1333	4.1812
H(33)	-0.9010	-0.1606	-0.0401	4.1812

Table 1. Atomic coordinates and  $B_{iso}/B_{eq}$  (continued)

atom	x	y	z	$B_{eq}$
H(34)	-0.9398	0.0093	0.0998	4.1395
H(35)	-0.9200	0.0324	-0.0523	4.1395
H(36)	-0.8841	0.1275	0.2338	4.5715
H(37)	-0.8591	0.1269	0.0911	4.5715
H(38)	-0.8116	0.0075	0.2621	4.0226
H(39)	-0.8504	-0.0452	0.3367	4.0226

$$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^*\cos\gamma + 2U_{13}aa^*cc^*\cos\beta + 2U_{23}bb^*cc^*\cos\alpha)$$



Table 2. Anisotropic Displacement Parameters

atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al(1)	0.0331(3)	0.0303(3)	0.0310(3)	-0.0001(3)	0.0015(2)	-0.0004(3)
O(1)	0.0328(7)	0.0330(8)	0.0328(8)	0.0028(6)	0.0026(6)	0.0002(6)
O(2)	0.0302(6)	0.0327(8)	0.0338(7)	0.0006(6)	-0.0002(5)	0.0005(7)
O(3)	0.0372(7)	0.0312(8)	0.0376(8)	-0.0006(7)	-0.0004(6)	-0.0005(7)
O(4)	0.0492(9)	0.0376(9)	0.0444(10)	0.0002(7)	-0.0023(7)	-0.0001(8)
O(5)	0.0471(8)	0.0450(10)	0.0492(10)	0.0033(8)	0.0090(8)	0.0028(8)
C(1)	0.044(1)	0.035(1)	0.034(1)	-0.0005(10)	0.0069(9)	0.001(1)
C(2)	0.0316(9)	0.0305(10)	0.032(1)	0.0017(8)	0.0065(8)	0.0001(9)
C(3)	0.035(1)	0.035(1)	0.037(1)	-0.0001(8)	0.0004(9)	-0.0063(10)
C(4)	0.0350(10)	0.033(1)	0.041(1)	-0.0027(9)	0.0072(8)	-0.0046(10)
C(5)	0.0359(10)	0.0306(10)	0.038(1)	-0.0008(8)	0.0077(8)	0.0006(9)
C(6)	0.043(1)	0.033(1)	0.043(1)	-0.0029(10)	0.0055(9)	0.002(1)
C(7)	0.046(1)	0.034(1)	0.041(1)	0.0018(10)	0.0058(9)	0.003(1)
C(8)	0.039(1)	0.035(1)	0.039(1)	0.0016(9)	-0.0018(10)	0.0025(9)
C(9)	0.0325(10)	0.035(1)	0.037(1)	-0.0018(9)	0.0019(8)	-0.0003(9)
C(10)	0.0322(9)	0.0311(10)	0.033(1)	0.0013(8)	0.0075(8)	-0.0018(9)
C(11)	0.0334(9)	0.0294(10)	0.034(1)	-0.0006(8)	0.0035(8)	-0.0018(9)
C(12)	0.0310(9)	0.031(1)	0.032(1)	-0.0018(8)	0.0022(8)	0.0016(9)
C(13)	0.0305(9)	0.034(1)	0.032(1)	0.0006(8)	0.0019(8)	0.0039(9)
C(14)	0.0394(10)	0.030(1)	0.034(1)	0.0046(8)	0.0004(9)	0.0001(10)
C(15)	0.0382(9)	0.031(1)	0.035(1)	-0.0037(9)	-0.0003(9)	-0.0017(10)
C(16)	0.0354(9)	0.036(1)	0.030(1)	0.0006(9)	-0.0011(8)	0.002(1)
C(17)	0.0364(9)	0.039(1)	0.038(1)	-0.003(1)	0.0026(9)	0.002(1)
C(18)	0.0315(10)	0.042(1)	0.038(1)	0.0001(8)	0.0051(9)	0.0040(10)

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters (continued)

atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(19)	0.0393(10)	0.036(1)	0.033(1)	0.0060(9)	0.0064(9)	0.0044(10)
C(20)	0.0361(9)	0.033(1)	0.032(1)	-0.0004(9)	0.0018(8)	0.0004(9)
C(21)	0.0344(9)	0.031(1)	0.030(1)	0.0033(8)	-0.0010(8)	0.0019(9)
C(22)	0.037(1)	0.034(1)	0.039(1)	0.0026(9)	0.0023(9)	0.004(1)
C(23)	0.039(1)	0.039(1)	0.043(1)	0.0044(10)	-0.0027(9)	0.004(1)
C(24)	0.038(1)	0.046(1)	0.035(1)	-0.0034(10)	-0.0016(9)	-0.001(1)
C(25)	0.042(1)	0.038(1)	0.040(1)	-0.0036(9)	0.0014(9)	-0.0054(9)
C(26)	0.056(1)	0.037(1)	0.046(1)	0.010(1)	0.005(1)	-0.002(1)
C(27)	0.050(1)	0.047(1)	0.047(1)	-0.002(1)	0.008(1)	-0.006(1)
C(28)	0.047(1)	0.044(1)	0.047(1)	0.002(1)	-0.003(1)	-0.001(1)
C(29)	0.053(1)	0.035(1)	0.043(1)	0.0000(10)	0.004(1)	0.0015(10)
C(30)	0.047(1)	0.050(1)	0.048(1)	-0.005(1)	0.011(1)	0.000(1)
C(31)	0.044(1)	0.052(1)	0.048(1)	0.003(1)	0.010(1)	0.012(1)
C(32)	0.054(1)	0.042(1)	0.060(2)	-0.001(1)	0.013(1)	0.002(1)
C(33)	0.051(1)	0.049(1)	0.042(1)	-0.004(1)	0.007(1)	0.0026(10)

The general temperature factor expression:

$$\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl))$$

Table 3. Bond Lengths(Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Al(1)	O(1)	1.766(3)	Al(1)	O(2)	1.982(3)
Al(1)	O(2)	1.836(3)	Al(1)	O(3)	1.977(3)
Al(1)	C(1)	1.956(5)	O(1)	C(2)	1.356(5)
O(2)	C(13)	1.383(5)	O(3)	C(22)	1.474(5)
O(3)	C(25)	1.459(5)	O(4)	C(26)	1.431(6)
O(4)	C(29)	1.449(6)	O(5)	C(30)	1.435(6)
O(5)	C(33)	1.435(6)	C(2)	C(3)	1.423(6)
C(2)	C(11)	1.384(6)	C(3)	C(4)	1.385(6)
C(4)	C(5)	1.427(7)	C(5)	C(6)	1.421(6)
C(5)	C(10)	1.421(6)	C(6)	C(7)	1.368(7)
C(7)	C(8)	1.413(7)	C(8)	C(9)	1.373(6)
C(9)	C(10)	1.430(6)	C(10)	C(11)	1.447(6)
C(11)	C(12)	1.494(6)	C(12)	C(13)	1.380(6)
C(12)	C(21)	1.443(6)	C(13)	C(14)	1.416(6)
C(14)	C(15)	1.364(6)	C(15)	C(16)	1.418(6)
C(16)	C(17)	1.425(6)	C(16)	C(21)	1.425(6)
C(17)	C(18)	1.361(6)	C(18)	C(19)	1.411(6)
C(19)	C(20)	1.374(6)	C(20)	C(21)	1.427(6)
C(22)	C(23)	1.500(6)	C(23)	C(24)	1.519(7)
C(24)	C(25)	1.509(7)	C(26)	C(27)	1.514(7)
C(27)	C(28)	1.512(7)	C(28)	C(29)	1.516(7)
C(30)	C(31)	1.528(8)	C(31)	C(32)	1.525(8)
C(32)	C(33)	1.510(7)			

Table 4. Bond Lengths(Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(1)	H(13)	0.95	C(1)	H(14)	0.95
C(1)	H(15)	0.96	C(3)	H(1)	0.95
C(4)	H(2)	0.96	C(6)	H(3)	0.96
C(7)	H(4)	0.95	C(8)	H(5)	0.96
C(9)	H(6)	0.97	C(14)	H(7)	0.98
C(15)	H(8)	0.96	C(17)	H(9)	0.97
C(18)	H(10)	0.96	C(19)	H(11)	0.96
C(20)	H(12)	0.96	C(22)	H(16)	0.96
C(22)	H(17)	0.95	C(23)	H(18)	0.97
C(23)	H(19)	0.97	C(24)	H(20)	0.96
C(24)	H(21)	0.96	C(25)	H(22)	0.97
C(25)	H(23)	0.97	C(26)	H(24)	0.96
C(26)	H(25)	0.94	C(27)	H(26)	0.94
C(27)	H(27)	0.98	C(28)	H(28)	0.98
C(28)	H(29)	0.94	C(29)	H(30)	0.96
C(29)	H(31)	0.97	C(30)	H(32)	0.95
C(30)	H(33)	0.97	C(31)	H(34)	0.95
C(31)	H(35)	0.97	C(32)	H(36)	0.95
C(32)	H(37)	0.95	C(33)	H(38)	0.95
C(33)	H(39)	0.96			

Table 5. Bond Angles(°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O(1)	Al(1)	O(2)	90.6(1)	O(1)	Al(1)	O(2)	120.4(1)
O(1)	Al(1)	O(3)	89.4(1)	O(1)	Al(1)	C(1)	121.8(2)
O(2)	Al(1)	O(2)	74.4(1)	O(2)	Al(1)	O(3)	162.6(1)
O(2)	Al(1)	C(1)	98.0(2)	O(2)	Al(1)	O(3)	90.7(1)
O(2)	Al(1)	C(1)	117.3(2)	O(3)	Al(1)	C(1)	96.7(2)
Al(1)	O(1)	C(2)	129.3(3)	Al(1)	O(2)	Al(1)	104.4(1)
Al(1)	O(2)	C(13)	117.9(2)	Al(1)	O(2)	C(13)	136.7(2)
Al(1)	O(3)	C(22)	121.0(3)	Al(1)	O(3)	C(25)	130.1(3)
C(22)	O(3)	C(25)	108.9(3)	C(26)	O(4)	C(29)	108.3(3)
C(30)	O(5)	C(33)	104.7(3)	O(1)	C(2)	C(3)	117.0(3)
O(1)	C(2)	C(11)	122.5(4)	C(3)	C(2)	C(11)	120.4(4)
C(2)	C(3)	C(4)	121.4(4)	C(3)	C(4)	C(5)	120.3(4)
C(4)	C(5)	C(6)	120.9(4)	C(4)	C(5)	C(10)	118.9(4)
C(6)	C(5)	C(10)	120.3(4)	C(5)	C(6)	C(7)	121.1(4)
C(6)	C(7)	C(8)	119.0(4)	C(7)	C(8)	C(9)	121.4(4)
C(8)	C(9)	C(10)	121.0(4)	C(5)	C(10)	C(9)	117.2(4)
C(5)	C(10)	C(11)	120.1(4)	C(9)	C(10)	C(11)	122.7(4)
C(2)	C(11)	C(10)	118.8(4)	C(2)	C(11)	C(12)	121.0(4)
C(10)	C(11)	C(12)	120.3(3)	C(11)	C(12)	C(13)	120.5(3)
C(11)	C(12)	C(21)	121.8(4)	C(13)	C(12)	C(21)	117.6(4)
O(2)	C(13)	C(12)	119.9(4)	O(2)	C(13)	C(14)	118.0(4)
C(12)	C(13)	C(14)	122.1(3)	C(13)	C(14)	C(15)	120.6(4)
C(14)	C(15)	C(16)	120.1(4)	C(15)	C(16)	C(17)	121.6(4)
C(15)	C(16)	C(21)	119.5(3)	C(17)	C(16)	C(21)	118.9(4)



Table 5. Bond Angles( $^{\circ}$ ) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(16)	C(17)	C(18)	121.4(4)	C(17)	C(18)	C(19)	120.0(3)
C(18)	C(19)	C(20)	120.5(4)	C(19)	C(20)	C(21)	120.9(4)
C(12)	C(21)	C(16)	120.0(4)	C(12)	C(21)	C(20)	121.6(4)
C(16)	C(21)	C(20)	118.3(3)	O(3)	C(22)	C(23)	104.0(3)
C(22)	C(23)	C(24)	101.9(3)	C(23)	C(24)	C(25)	102.5(4)
O(3)	C(25)	C(24)	105.5(4)	O(4)	C(26)	C(27)	105.6(4)
C(26)	C(27)	C(28)	100.9(4)	C(27)	C(28)	C(29)	102.9(4)
O(4)	C(29)	C(28)	106.5(4)	O(5)	C(30)	C(31)	106.2(4)
C(30)	C(31)	C(32)	104.1(4)	C(31)	C(32)	C(33)	103.6(4)
O(5)	C(33)	C(32)	104.3(4)				

Table 5. Bond Angles(°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
Al(1)	C(1)	H(13)	110.8	Al(1)	C(1)	H(14)	110.9
Al(1)	C(1)	H(15)	110.3	H(13)	C(1)	H(14)	108.7
H(13)	C(1)	H(15)	108.0	H(14)	C(1)	H(15)	108.0
C(2)	C(3)	H(1)	119.3	C(4)	C(3)	H(1)	119.3
C(3)	C(4)	H(2)	119.6	C(5)	C(4)	H(2)	120.1
C(5)	C(6)	H(3)	118.8	C(7)	C(6)	H(3)	120.0
C(6)	C(7)	H(4)	120.6	C(8)	C(7)	H(4)	120.4
C(7)	C(8)	H(5)	119.2	C(9)	C(8)	H(5)	119.4
C(8)	C(9)	H(6)	120.5	C(10)	C(9)	H(6)	118.6
C(13)	C(14)	H(7)	119.4	C(15)	C(14)	H(7)	119.9
C(14)	C(15)	H(8)	120.1	C(16)	C(15)	H(8)	119.8
C(16)	C(17)	H(9)	119.8	C(18)	C(17)	H(9)	118.8
C(17)	C(18)	H(10)	119.7	C(19)	C(18)	H(10)	120.3
C(18)	C(19)	H(11)	118.4	C(20)	C(19)	H(11)	121.1
C(19)	C(20)	H(12)	118.9	C(21)	C(20)	H(12)	120.2
O(3)	C(22)	H(16)	110.2	O(3)	C(22)	H(17)	110.8
C(23)	C(22)	H(16)	110.7	C(23)	C(22)	H(17)	112.2
H(16)	C(22)	H(17)	108.9	C(22)	C(23)	H(18)	112.8
C(22)	C(23)	H(19)	112.4	C(24)	C(23)	H(18)	112.1
C(24)	C(23)	H(19)	111.5	H(18)	C(23)	H(19)	106.3
C(23)	C(24)	H(20)	111.5	C(23)	C(24)	H(21)	112.8
C(25)	C(24)	H(20)	111.1	C(25)	C(24)	H(21)	111.8
H(20)	C(24)	H(21)	107.1	O(3)	C(25)	H(22)	110.7
O(3)	C(25)	H(23)	110.8	C(24)	C(25)	H(22)	111.4

Table 6. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(24)	C(25)	H(23)	112.0	H(22)	C(25)	H(23)	106.5
O(4)	C(26)	H(24)	110.1	O(4)	C(26)	H(25)	110.7
C(27)	C(26)	H(24)	109.7	C(27)	C(26)	H(25)	111.3
H(24)	C(26)	H(25)	109.4	C(26)	C(27)	H(26)	113.5
C(26)	C(27)	H(27)	110.5	C(28)	C(27)	H(26)	114.2
C(28)	C(27)	H(27)	110.0	H(26)	C(27)	H(27)	107.7
C(27)	C(28)	H(28)	110.9	C(27)	C(28)	H(29)	114.7
C(29)	C(28)	H(28)	109.4	C(29)	C(28)	H(29)	111.0
H(28)	C(28)	H(29)	107.9	O(4)	C(29)	H(30)	110.4
O(4)	C(29)	H(31)	109.7	C(28)	C(29)	H(30)	111.7
C(28)	C(29)	H(31)	111.6	H(30)	C(29)	H(31)	106.9
O(5)	C(30)	H(32)	110.1	O(5)	C(30)	H(33)	109.5
C(31)	C(30)	H(32)	111.7	C(31)	C(30)	H(33)	111.9
H(32)	C(30)	H(33)	107.4	C(30)	C(31)	H(34)	109.1
C(30)	C(31)	H(35)	108.4	C(32)	C(31)	H(34)	114.7
C(32)	C(31)	H(35)	112.9	H(34)	C(31)	H(35)	107.4
C(31)	C(32)	H(36)	110.0	C(31)	C(32)	H(37)	111.5
C(33)	C(32)	H(36)	111.1	C(33)	C(32)	H(37)	111.1
H(36)	C(32)	H(37)	109.4	O(5)	C(33)	H(38)	110.8
O(5)	C(33)	H(39)	110.0	C(32)	C(33)	H(38)	111.9
C(32)	C(33)	H(39)	111.4	H(38)	C(33)	H(39)	108.4

Table 7. Torsion Angles(°)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
Al(1)	O(1)	C(2)	C(3)	-112.0(4)	Al(1)	O(1)	C(2)	C(11)	70.6(5)
Al(1)	O(2)	Al(1)	O(1)	-92.7(2)	Al(1)	O(2)	Al(1)	O(2)	-11.5(2)
Al(1)	O(2)	Al(1)	C(1)	79.6(2)	Al(1)	O(2)	C(13)	C(12)	75.3(4)
Al(1)	O(2)	C(13)	C(14)	-101.7(4)	Al(1)	O(2)	Al(1)	O(1)	133.9(2)
Al(1)	O(2)	Al(1)	O(2)	12.4(2)	Al(1)	O(2)	Al(1)	C(1)	-103.8(2)
Al(1)	O(2)	C(13)	C(12)	-117.9(4)	Al(1)	O(2)	C(13)	C(14)	65.1(5)
Al(1)	O(3)	C(22)	C(23)	-162.3(3)	Al(1)	O(3)	C(25)	C(24)	-171.6(2)
O(1)	Al(1)	O(2)	C(13)	-55.4(3)	O(1)	Al(1)	O(2)	C(13)	99.3(4)
O(1)	Al(1)	O(3)	C(22)	-42.7(3)	O(1)	Al(1)	O(3)	C(25)	134.6(3)
O(1)	C(2)	C(3)	C(4)	-179.1(4)	O(1)	C(2)	C(11)	C(10)	-178.9(3)
O(1)	C(2)	C(11)	C(12)	0.8(6)	O(2)	Al(1)	O(1)	C(2)	-35.9(3)
O(2)	Al(1)	O(2)	Al(1)	-11.5(2)	O(2)	Al(1)	O(2)	C(13)	-179.4(3)
O(2)	Al(1)	O(3)	C(22)	47.4(6)	O(2)	Al(1)	O(3)	C(25)	-135.4(5)
O(2)	Al(1)	O(1)	C(2)	36.2(4)	O(2)	Al(1)	O(2)	Al(1)	12.4(2)
O(2)	Al(1)	O(2)	C(13)	-176.9(2)	O(2)	C(13)	C(12)	C(11)	4.4(6)
O(2)	C(13)	C(12)	C(21)	-173.4(4)	O(2)	C(13)	C(14)	C(15)	176.2(4)
O(3)	Al(1)	O(1)	C(2)	126.7(3)	O(3)	Al(1)	O(2)	C(13)	-145.3(4)
O(3)	C(22)	C(23)	C(24)	-37.3(4)	O(3)	C(25)	C(24)	C(23)	-29.0(4)
O(4)	C(26)	C(27)	C(28)	38.1(5)	O(4)	C(29)	C(28)	C(27)	24.2(5)
O(5)	C(30)	C(31)	C(32)	-13.3(5)	O(5)	C(33)	C(32)	C(31)	33.1(4)
C(1)	Al(1)	O(1)	C(2)	-135.7(3)	C(1)	Al(1)	O(2)	C(13)	66.9(3)
C(1)	Al(1)	O(2)	C(13)	-88.4(4)	C(1)	Al(1)	O(3)	C(22)	-164.7(3)
C(1)	Al(1)	O(3)	C(25)	12.6(3)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	-0.8(6)
C(2)	C(11)	C(10)	C(5)	-3.7(5)	C(2)	C(11)	C(10)	C(9)	174.9(4)

Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
C(2)	C(11)	C(12)	C(13)	-55.1(5)	C(2)	C(11)	C(12)	C(21)	122.6(4)
C(3)	C(2)	C(11)	C(10)	3.8(6)	C(3)	C(2)	C(11)	C(12)	-176.5(4)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	-178.6(4)	C(3)	C(4)	C(5)	C(10)	0.9(6)
C(4)	C(3)	C(2)	C(11)	-1.6(6)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	179.0(4)
C(4)	C(5)	C(10)	C(9)	-177.3(4)	C(4)	C(5)	C(10)	C(11)	1.4(5)
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	-1.6(6)	C(5)	C(10)	C(9)	C(8)	-1.9(6)
C(5)	C(10)	C(11)	C(12)	176.6(3)	C(6)	C(5)	C(10)	C(9)	2.3(5)
C(6)	C(5)	C(10)	C(11)	-179.1(4)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	2.0(6)
C(7)	C(6)	C(5)	C(10)	-0.5(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	-0.2(6)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	179.5(4)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	-4.9(6)
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	124.6(4)	C(10)	C(11)	C(12)	C(21)	-57.7(5)
C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	-178.8(4)	C(11)	C(12)	C(21)	C(16)	178.3(4)
C(11)	C(12)	C(21)	C(20)	-6.0(6)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	-0.8(6)
C(12)	C(21)	C(16)	C(15)	1.9(6)	C(12)	C(21)	C(16)	C(17)	179.1(4)
C(12)	C(21)	C(20)	C(19)	-177.3(4)	C(13)	C(12)	C(21)	C(16)	-4.0(6)
C(13)	C(12)	C(21)	C(20)	171.7(4)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	-1.5(6)
C(14)	C(13)	C(12)	C(21)	3.5(6)	C(14)	C(15)	C(16)	C(17)	-176.3(4)
C(14)	C(15)	C(16)	C(21)	0.9(6)	C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	175.2(4)
C(15)	C(16)	C(21)	C(20)	-173.9(4)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	-1.1(6)
C(16)	C(21)	C(20)	C(19)	-1.5(6)	C(17)	C(16)	C(21)	C(20)	3.3(6)
C(17)	C(18)	C(19)	C(20)	3.0(6)	C(18)	C(17)	C(16)	C(21)	-2.0(6)
C(18)	C(19)	C(20)	C(21)	-1.6(6)	C(22)	O(3)	C(25)	C(24)	5.9(4)
C(22)	C(23)	C(24)	C(25)	40.7(4)	C(23)	C(22)	O(3)	C(25)	19.9(4)
C(26)	O(4)	C(29)	C(28)	-0.4(5)	C(26)	C(27)	C(28)	C(29)	-37.1(5)



Table 7. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
C(27)	C(26)	O(4)	C(29)	-23.8(5)	C(30)	O(5)	C(33)	C(32)	-42.6(4)
C(30)	C(31)	C(32)	C(33)	-11.8(5)	C(31)	C(30)	O(5)	C(33)	34.8(5)

Table 8. Non-bonded Contacts out to 3.60 Å

atom	atom	distance	ADC	atom	atom	distance	ADC
Al(1)	O(3)	1.977(3)	45502	Al(1)	C(22)	3.014(5)	45502
Al(1)	C(25)	3.123(5)	45502	O(1)	O(3)	2.638(4)	45502
O(1)	C(22)	2.971(6)	45502	O(2)	O(3)	2.715(4)	55401
O(2)	C(22)	3.405(5)	55401	O(3)	C(1)	2.940(6)	45502
O(3)	C(13)	3.054(5)	55601	O(3)	C(14)	3.332(5)	55601
O(4)	C(19)	3.404(5)	1	O(4)	C(15)	3.461(6)	35404
O(4)	C(7)	3.550(6)	34404	O(4)	C(18)	3.552(5)	1
O(5)	C(20)	3.426(5)	34504	O(5)	C(8)	3.509(6)	34404
C(1)	C(25)	3.269(7)	45502	C(8)	C(30)	3.450(6)	35404
C(13)	C(22)	3.463(6)	55401	C(14)	C(25)	3.569(6)	55401
C(15)	C(26)	3.585(7)	34404	C(19)	C(29)	3.585(6)	1
C(21)	C(24)	3.478(6)	1	C(26)	C(29)	3.506(7)	35504

The ADC (atom designator code) specifies the position of an atom in a crystal. The 5-digit number shown in the table is a composite of three one-digit numbers and one two-digit number: TA (first digit) + TB (second digit) + TC (third digit) + SN (last two digits). TA, TB and TC are the crystal lattice translation digits along cell edges a, b and c. A translation digit of 5 indicates the origin unit cell. If TA = 4, this indicates a translation of one unit cell length along the a-axis in the negative direction. Each translation digit can range in value from 1 to 9 and thus  $\pm 4$  lattice translations from the origin (TA=5, TB=5, TC=5) can be represented.

The SN, or symmetry operator number, refers to the number of the symmetry operator used to generate the coordinates of the target atom. A list of symmetry operators relevant to this structure are given below.

For a given intermolecular contact, the first atom (origin atom) is located in the origin unit cell and its position can be generated using the identity operator (SN=1). Thus, the ADC for an origin atom is always 55501. The position of the second atom (target atom) can be generated using the ADC and the coordinates of the atom in the parameter table. For example, an ADC of 47502 refers to the target atom moved through symmetry operator two, then translated -1 cell translations along the a axis, +2 cell translations along the b axis, and 0 cell translations along the c axis.

An ADC of 1 indicates an intermolecular contact between two fragments (eg. cation and anion) that reside in the same asymmetric unit.

#### Symmetry Operators:

(1)	$X,$	$Y,$	$Z$	(2)	$-X,$	$Y,$	$-Z$
(3)	$1/2+X,$	$1/2+Y,$	$Z$	(4)	$1/2-X,$	$1/2+Y,$	$-Z$

# 参考文献

1. For catalytic asymmetric Michael reactions, see: (a) Helder, R.; Wynberg, H. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4057-4060. (b) Sera, A.; Takagi, K.; Katayama, H.; Yamada, H.; Matsumoto, K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1157-1161. (c) Hermann, K.; Wynberg, H. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2238-2243. (d) Rossiter, B. E.; Swingle, N. M. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771-806 and references cited therein. (e) Yura, T.; Iwasawa, N.; Narasaka, K.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1988**, 1025-1026. (f) Kobayashi, S.; Suda, S.; Yamada, M.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1994**, 97-100. (g) Brunner, H. Hammer, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 312-313. (h) Sawamura, M.; Hamashima, H.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8295-8296.
2. (a) Cram, D. J.; Sogah, G. D. Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 625-627. (b) Aoki, S.; Sasaki, S.; Koga, K. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7229-7230.
3. (a) Takasu, M.; Wakabayashi, H.; Furuta, K.; Yamamoto, H. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6943-6946. (b) Aoki, K.; Sasaki, S.; Koga, K. *HETEROCYCLES*, **1992**, *33*, 493-495.
4. (a) Yamaguchi, M.; Shiraishi, T.; Hiram, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1176-1178. (b) Yamaguchi, M.; Shiraishi, T.; Igarashi, Y.; Hiram, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8233-8236 (c) Yamaguchi, M.; Shiraishi, T.; Hiyama, M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3520-3530.
5. Kawara, A.; Taguchi, T. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8805-8808.
6. Maruoka, K.; Itoh, T.; Shirasaka, T.; Yamamoto H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 310.
7. (a) Seebach, D.; Dahinden, R.; Marti, R. E.; Beck, A. K.; Plattner, D. A.; Kühnle, F. N. M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1788-1799. (b) Narasaka, K.; Hayashi, Y.; Shimadzu, H.; Niihata, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8869-8870.
8. Mikami, Terada, M.; Nakai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3949-3950.
9. Sasai, H.; Suzuki, T.; Arai, S.; Arai, T.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4418-4420.
10. Soekawa Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan. Fax: +81-3-3252-8944.
11. Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd., 5-1-28 Chiyoda, Sakado-shi, Saitama 350-02, Japan. Fax: +81-492-84-1351.
12. (a) Evans, W. J.; Sollberger, M. S.; Hanusa, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1841-1850. (b) Poncelet, O.; Sartain, W. J.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Folting, K.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 263-267. (c) Brown, L. M.; Mazdiyasni,

- K. S. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2783-2786. (d) Poncelet, O.; Sartain, W. J.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Foltz, K.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 263-267. (e) Bradley, D. C.; Chudzynska, H.; Frigo, D. M.; Hammond, M. E.; Hursthouse, M. B.; Mazid, M. A. *Polyhedron*. **1990**, *9*, 719-726. (f) Review for rare earth metal alkoxides, see: Mehrotra, R. C.; Singh, A.; Tripathi, M. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1287-1303 and references cited therein.
13. Bougauchi, M.; Watanabe, S.; Arai, T.; Sasai, H.; Shibusaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2329-2330.
  14. (a) Sasai, H.; Suzuki, T.; Itoh, N.; Shibusaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 851-854. (b) Sasai, H.; Itoh, N.; Suzuki, T.; Shibusaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 855-858. (c) Sasai, H.; Suzuki, T.; Itoh, N.; Arai, S.; Shibusaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2657-2660. (d) Sasai, H.; Suzuki, T.; Itoh, N.; Tanaka, K.; Date, T.; Okamura, K.; Shibusaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10372-10373. (e) Sasai, H.; Yamada, Y. M. A.; Suzuki, T.; Shibusaki, M. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 12313-12318. (f) Sasai, H.; Kim, W. -S.; Suzuki, T.; Shibusaki, M.; Mitsuda, M.; Hasegawa, J.; Ohashi, T.; *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6123-6126. (g) Sasai, H.; Suzuki, T.; Itoh, N.; Shibusaki, M. *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, *9*, 421-426. (h) Sasai, H.; Tokunaga, T.; Watanabe, S.; Suzuki, T.; Itoh, N.; Shibusaki, M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7388-7389. (i) Iseki, K.; Oishi, S.; Sasai, H.; Shibusaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9081-9084. (j) Sasai, H.; Watanabe, S.; Shibusaki, M. *Enantiomer* **1997**, *2*, 267-271. (k) Sasai, H.; Bougauchi, M.; Arai, T.; Shibusaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2717-2720.
  15. An asymmetric hetero-bimetallic complex has been reported by Hayashi *et al.* However, the iron in their system does not enhance the reactivity of the substrates; see: Hayashi, T.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 4405-4408. See also the following review and the references cited therein: Sawamura, M.; Ito, Y. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 857-871.
  16. LnK<sub>2</sub>tris(binaphthoxide) complex (LnPB) and those application to the catalytic asymmetric hydrophosphonation of imines: (a) Sasai, H.; Arai, S.; Tahara, Y.; Shibusaki, M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6656-6657. (b) Gröger, H.; Saida, Y.; Arai, S.; Martens, J.; Sasai, H.; Shibusaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9291-9292.
  17. Sasai, H.; Arai, T.; Satow, Y.; Houk, K. N.; Shibusaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6194-6198.
  18. H. Sasai, E. Emori, T. Arai, M. Shibusaki. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5561-5564.



19. E. Emori, unpublished results.
20. A. F. Cockerill, L. O. Davies, R. C. Harden, D. M. Rackham, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 553 and references cited therein.
21. (a) A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024-10035. (b) C. J. Casewit, K. S. Colwell, A. K. Rappé, *ibid.* **1992**, 114, 10035-10046. (c) C. J. Casewit, K. S. Colwell, A. K. Rappé, *ibid.* **1992**, 114, 10046-10053. (d) A. K. Rappé, K. S. Colwell, C. J. Casewit, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3438-3450.
22. (a) Steinhagen, H.; Helmchen, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2339-2342. (b) Sträter, N.; Lipscomb, W. N.; Klabunde, T.; Krebs, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2024-2055. (c) Bender, M. L.; Bergeron, R. J.; Komiyama, M. *The Bioorganic Chemistry of Enzymatic Catalysis*, Wiley, New York, **1984**.
23. Review for the heterobimetallic multifunctional asymmetric catalyst: Shibasaki, M.; Sasai, H.; Arai, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1236-1256.
24. For the previously known asymmetric Al-BINOL reagents and related compounds, see: (a) R. Noyori, *Tetrahedron*, **1994**, 50, 4259-4292, and references therein. (b) K. Maruoka, H. Yamamoto in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, pp. 413-440, and references therein.
25. (a) Canet, D.; Delpuech, J. J.; Khaddar, M. R.; Rubini, P. R. *J. Mag. Res.*, **1973**, 9, 329-330. (b) Delpuech, J. J.; Khaddar, M. R.; Peguy, A. A.; Rubini, P. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 154-155. (c) Delpuech, J. J.; Khaddar, M. R.; Peguy, A. A.; Rubini, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3373-3379.
26. Recent catalytic asymmetric Michael-aldol reaction: Kitamura, M.; Miki, T.; Nakano, K.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5141-5144.
27. T. Arai, M. Bougauchi, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2926-2927.
28. T. Arai, Y. M. A. Yamada, N. Yamamoto, H. Sasai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1368-1372.
29. Reviews for the Horner-Wadsworth-Emmons Reaction: (a) Maryanoff, B. E.; Reize, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863-927. (b) Kelly, S. E. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M. and Fleming, I., Eds.; Pergamon Press: Oxford, **1991**, Vol 1, pp.755-782.
30. (a) Ruder, S. M.; Kulkarni, V. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2119-2200. (b) Yuan, C.; Li, C.; Ding, Y. *Synthesis*, **1991**, 854-857. (c) Bergmann, E. D.; Solomonovici, A. *Tetrahedron*, **1971**, 27, 2675-2678 and references cited

therein.

31. (a) Nara, S.; Toshima, H.; Ichihara, A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6745-6748.  
(b) Nara, S.; Toshima, H.; Ichihara, A. *Tetrahedron* **1997**, 53, 9509-9524.
32. Although H. Yamamoto et al. have reported the elegant use of  $\text{CH}_3\text{Al}(\text{3,3'}$ -disubstituted-binaphthoxide) complexes for the hetero Diels-Alder reaction and Claisen rearrangement, the structure of their catalysts has not been determined unequivocally. (a) Maruoka, K.; Itoh, T.; Shirasaka, T.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 310-312. (b) Maruoka, K.; Banno, H.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7791-7793.
33. For examples of the 1,4-addition to enones controlled by aluminum Lewis acids: (a) Maruoka, K.; Imoto, H.; Saito, S.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4131-4132. (b) Ooi, T.; Kondo, Y.; Maruoka, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1183-1185 and references cited therein.

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり、終始御懇篤なる御指導、御鞭撻を賜りました東京大学薬学部 柴崎 正勝教授に深謝致します。

本研究を行なうにあたり、直接御指導、御助言くださいました大阪大学産業科学研究所 笹井 宏明教授に深謝します。

有益なる御指導、御助言を賜りました、相模中央化学研究所 袖岡 幹子先生、早稲田大学理工学部 中田 雅久先生に感謝します。

本研究に際し、折に触れ御討論、御助言いただきました鈴木 健之博士（現名古屋大学化学測定機器センター）、飯田 剛彦博士、荒井 秀氏（現名古屋市立大学）、魚津公一郎氏、伊藤 徳家博士（現鳥居薬品）、Kim Won-sup博士に感謝します。

共同実験者として御助力いただきました、坊々内 昌宏博士（現吉富製薬）、山本 悟功氏、江守 英太氏、山田 陽一氏、渡辺 静枝氏、清水 聡氏、山田 健一氏、浜島 義隆氏、山崎 真五氏に感謝します。

本件研究遂行にあたっては、X線結晶構造解析の結果が極めて多くの重要な知見を与えてくれました。X線結晶構造解析を行っていただいた千葉大学分析センター：山口 健太郎先生、理学電気株式会社：山崎 幹諸氏、城 始勇氏、田辺製薬株式会社：青江 啓一氏、伊達 忠正氏、平松 元氏に感謝致します。

LDI-TOFMSを測定していただいた島津製作所の田中 耕一氏に感謝致します。

公私にわたり様々な御指導、御援助をいただきました東京大学大学院薬学系研究科有機合成化学教室の皆様深く感謝します。

最後に、学究生活を支援し続けてくれた父－宣昭－、母－政子・美津江－、そして良き理解者として日々励ましてくれた妻－緑－に感謝します。

