

# Tris(tetraethylammonium)[bis(trimetaphosphate- $\kappa^3 O, O', O''$ )] Vanadate(3-), $[V(P_3O_9)_2](NC_8H_{20})_3$ , 의 두가지 가능한 空間群

徐日煥, 李珍昊, 林星秀, 朴晶蘭, 李海鎭\*, 都暎圭\*

忠南大學校 物理學科

\*韓國科學技術院 化學科 및 分子科學센터

## Two Possible Space Groups of Tris(tetraethylammonium) [bis(trimetaphosphate- $\kappa^3 O, O', O''$ )]Vanadate(3-), $[V(P_3O_9)_2](NC_8H_{20})_3$

Il-Hwan Suh, Jin-Ho Lee, Sung-Su Lim, Jeong-Ran Park, Hae-Jeong Lee\* and Youngkyu Do\*

Dept. of Physics, Chungnam National University

\*Dept. of Chemistry and Center for Molecular Science, Korea Advanced Institute of Science and Technology

### 요 약

化合物  $VP_6N_3O_{18}C_{243}H_{60}$ 의 두가지 가능한 空間群은  $P\bar{1}$ ,  $a=14.022(1)$ ,  $b=12.644(2)$ ,  $c=12.640(1)\text{\AA}$ ,  $\alpha=80.38(1)$ ,  $\beta=102.12(1)$ ,  $\gamma=102.16(1)^\circ$ ,  $V=2124.1\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\mu=0.47\text{cm}^{-1}$ ,  $d=1.46\text{g/cm}^3$ ,  $F_o > 4\sigma |F_o|$ 인 3350개의 獨立反射強度에 對하여  $R=0.083$  과  $C2/c$ ,  $a=19.32(2)$ ,  $b=16.32(2)$ ,  $c=14.02(1)\text{\AA}$ ,  $\beta=105.98(5)^\circ$ ,  $V=4248.2\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $F_o > 4\sigma |F_o|$ 인 1590개의 獨立反射強度에 對하여  $R=0.083$  이다. 空間群  $P\bar{1}$ 의 境遇 單位胞內에 두 分子가 있는데 各 分子內의 바나듐 原子가 特殊位置에 있어 中心對稱에 依하여 한 分子를 이루고 있으므로 單位胞內의 非對稱單位는 두개의 bis(trimetaphosphate)vanadate 半分子와 3개의 tetraethylammonium分子로 되어있다. 空間群  $C2/c$ 의 境遇 bis(trimetaphosphate)vanadate 한分子的 vanadium 原子가 中心對稱을 갖는 特殊位置에 있으며, 3개의 tetraethylammonium 分子中 한 分子內의 C21, N2, C25 原子들을 2-회回轉對稱軸이 지나므로 bis(trimetaphosphate)vanadate 半分子와 tetraethylammonium 3/2 分子가 非對稱單位를 이루고 있다. 두境遇 共히 vanadium 原子를 배위하고 있는 6개의 酸素原子가 8面體를 이루며 nitrogen 原子와 結合하고 있는 4개의 carbon 原子들은 모두 disorder되어 있어 nitrogen 原子의 周圍에 있는 8개의 carbon 原子들은 不規則한 12面體를 이루고 있다.

### Abstract

Two possible space groups of the compound,  $VP_6N_3O_{18}C_{243}H_{60}$ , are:  $P\bar{1}$ ,  $a=14.022(1)$ ,  $b=12.644(2)$ ,  $c=12.640(1)\text{\AA}$ ,  $\alpha=80.38(1)$ ,  $\beta=102.12(1)$ ,  $\gamma=102.16(1)^\circ$ ,  $V=2124.1\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\mu=0.47\text{cm}^{-1}$ ,  $d=1.46\text{g/cm}^3$ ,  $R=0.083$  for 3350 independent reflections with  $F_o > 4\sigma |F_o|$ , and  $C2/c$ ,  $a=19.32(2)$ ,  $b=16.32(2)$ ,  $c=14.02(1)\text{\AA}$ ,  $\beta=105.98(5)^\circ$ ,

$\beta=105.98(5)^\circ$ ,  $V=4248.2\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $R=0.083$  for 1590 independent reflections with  $F_o > 4\sigma |F_o|$ .

In the space group  $P\bar{1}$ , there are two molecules in a unit cell. Vanadium atoms in the two molecules occupy the two different special positions such that the complete molecules are accomplished by the two independent center of symmetry. Therefore two different half molecules of bis(trimetaphosphate)vanadate and three molecules of tetraethylammonium are the asymmetric unit in a unit cell.

In the space group  $C2/c$ , however, the vanadium atom is located at a special position with centrosymmetry, and a two-fold symmetry axis passes through C21, N2 and C25 atoms. Therefore the asymmetric unit in a unit cell consists of a half molecule of bis(trimetaphosphate)vanadate and one and a half molecules of tetraethylammonium.

All the molecular conformations in both space groups are very similar: six oxygen atoms coordinated to a vanadium atom in the bis(trimetaphosphate)vanadate molecule form an octahedron, and the four carbon atoms bonded to a nitrogen atom in the tetraethylammonium molecule are disordered so that the eight carbon atoms around nitrogen atom exhibit an irregular dodecahedral form.

## 1. 紹介

3 배위 리간드인  $P_3O_9^{3-}$ 는 금속과 P=O를 통해 결합하는데, 이 결합을 통해 금속이온의 d 전자를 delocalization 시키므로 높은 산화 상태의 금속이온을 쉽게 안정화 시킬것으로豫想된다. 그러나, 이런 기대에도 불구하고 지금까지 몇개의 化合物만이 알려져 있기 때문에 리간드의 性質은 잘 알려져 있지 않다. 따라서, 이 리간드의 性質을 糾明하려는 努力의 一環으로 一連의 sandwich type 化合物들을 合成하였다.

本 論文에서는 bistrimetaphosphate metal complexes中的 하나인 tris(tetraethylammonium)[bis(trimetaphosphate- $\kappa^3O,O',O''$ )]vanadate(3-),  $[V(P_3O_9)_2](NEt_4)_3$ ,가 가지는 두가지 空間群 各各에서 이 化合物의 分子構造는 매우 類似함을 밝혔다.

## 2. 實驗

本實驗에서는 0.32 x 0.40 x 0.54mm의 크기를 가진 單結晶을<sup>1)</sup> glass capillary안에 넣어 CAD4 回折機의 goniometer에 附着하였다. 正確한 三斜晶系의 單位胞 常數  $a=14.022$ ,  $b=12.644$ ,  $c=12.640\text{\AA}$ ,  $\alpha=80.38$ ,  $\beta=102.12$ ,  $\gamma=102.16^\circ$ 는  $10.16^\circ \leq \theta \leq 14.11^\circ$ 의 範圍內

에서 測定한 25개의 回折斑點에 對한  $\theta$ 와 配向을 最小自乘으로 맞추어 定한後  $0 \leq h \leq 15$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-13 \leq l \leq 13$ 의 範圍( $\theta_{\max}=23^\circ$ )에 있는 回折斑點들을  $\omega/2\theta$  scan方式 [ $\omega$  scan 範圍 =  $(0.8 + 0.35 \tan \theta)$ ]으로 黑鉛으로 單色화된 Mo K $\alpha$ 放射線을 利用하여 非對稱單位內에 있는 總 4478개의 觀測 強度資料를 收集하였다. 配向變化는 (8 -5 1)의 反射를 200個 回折斑點測定마다 調査하였고 標準強度變化는 (8 -5 1)와 (7 -5 4)및 (3 -5 8)의 斑點들을 10800초 마다 測定하여 調査하였는데 이들 斑點들은 最終測定까지 2%以下の 強度變化를 나타내었다. 強度資料에는 L-P因子를 補正하였다.<sup>2)</sup>

SHELXS86 program을<sup>3)</sup> 利用하여 直接法으로 決定된 回折斑點의 位相으로 부터 計算된 電子密度 地圖를 解析하여 特殊位置에 있는 두개의 vanadium과 各 vanadium과 結合된 P, O原子들을 決定할 수 있어 따로 떨어져 있는 두개의 半分子가 찾아졌다. 이 座標들과 等方性 溫度因子를 使用하여 完全行列로 最小自乘 精密化를 시킨後 SHELX76 program을<sup>4)</sup> 利用하여 計算된 差分 Fourier 地圖로 부터 나머지 tetraethylammonium 分子內의 N과 C의 原子들의 座標를 決定 하였다. 세개의 tetraethylammonium 分子에서 N에 連結된 12개의 C原子들은 높은 溫度因子와 差分

Fourier peak의 크기로부터 部分的인 占有(2 sets)로 割當됨으로써 disorder된 炭素原子들임을 알 수 있었다. 水素原子는 찾지 않았다. 모든原子들을 非等方性 溫度因子로 精密化한 結果 3350個( $F_o > 4\sigma |F_o|$ )의 回折 斑點에 對한 最終信賴度는  $R=8.3\%$ 이었다. 變數는 346 個 이었으며, 最終 精密化 過程에서 shift/e.s.d는 0.6以 內의 값이었고 最終 差分 Fourier 電子密度地圖에서의 殘餘 peak는 最大=0.79, 最小=-0.38  $e/\text{Å}^3$  이었다.

달리 擇할 수 있는 單位胞의 存在與否를 確認하기 爲하여 BLIND program<sup>5)</sup>을 遂行시켜본 結果, 아래 的 單位胞 變換行列에 依하여

$$P = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

格子常數  $a=19.32$ ,  $b=16.32$ ,  $c=14.02\text{Å}$ ,  $\beta=105.98^\circ$ 를 갖는 單斜晶系로의 變換이 可能하였다.

三斜晶系로 測定한 4478個의 反射面 ( $hkl$ )에 行列 (1)을 操作하여 單斜晶系에서 가질수 있는 새로운 反射面 ( $k+l -k+l h$ )  $\equiv$  ( $h'k'l$ )을 얻었다. 單斜晶系의 等價 回折面關係式<sup>6)</sup>,

$$I(hkl) = I(h\bar{k}l) = I(\bar{h}k\bar{l}) = I(\bar{h}k\bar{l}), (\bar{h}kl) \\ = I(\bar{h}\bar{k}l) = I(h\bar{k}\bar{l}) = I(hk\bar{l})$$

를 考慮하여 重複된 모든 反射面을 消去한後  $-21 \leq h \leq 19$ ,  $0 \leq k \leq 17$ ,  $0 \leq l \leq 12$ 의 範圍內에 있는 2540個의 非對稱單位 만을 選擇 하였다. 이들 反射面에 對한 消滅則을 調查 하여본 結果, 空間群은 9番  $Cc$ 와 15番  $C2/c$ 에서 成立 하는 反射條件 ( $hkl:h+k=2n$ ,  $h0l:h,l=2n$ ,  $0kl:k=2n$ ,  $hk0:h+k=2n$ ,  $0k0:k=2n$ ,  $h00:h=2n$ ,  $00l:l=2n$ )을 주었다. 따라서 獨立反射面의 갯數는 單斜晶系에서 非對稱 單位內의 收集 可能한 理論的인 反射面數와 맞는다<sup>7)</sup>.

또한, 原子座標의 變換行列은 아래와같이 주어진다<sup>8)</sup>.

$$[p^T]^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & -1/2 & 1/2 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2)$$

三斜晶系에 있는 bis(trimetaphosphate)]vanadate,  $V(P_3O_9)_2$ 의 두 半 分子의 原子座標들에 行列 (2)을 操

作하면, 變換된 原子座標는 各各  $x, y, z$ 과  $x, -y, 0.5+z$ 로 變換되어 2個의 vanadium의 座標는  $1/4, 1/4, 1/2$ 과  $1/4, -1/4, 0.0$ 이어서 占有度  $1/2$ 을 갖는 等價座標이다. 세個의 tetraethylammonium 分子들에서 N1을 包含한 分子와 N3를 包含한 分子들의 座標는 行列 (2)에 依하여 같은 座標로 變換되었으며, N2를 包含한 tetraethylammonium N2, C21, C25의 原子位置들이  $0, y, 1/4$ 의 特殊位置에 該當되어  $1/2$ 의 占有度を 갖는데 이러한 特殊位置는 點群對稱要素를 갖는 空間群  $C2/c$ 에 만 있어 本試料의 空間群이 確定되었다.<sup>9)</sup> 兩 境遇 모두 精密化 過程에서 disorder된 炭素 原子와 窒素 사이의 結合길이는 固定 시켰다.

變換된 2540個의 反射面中  $|F_o| \geq 4\sigma |F_o|$ 되는 1590個의 反射面과 34個의 原子座標와 等方性 溫度因子를 使用하여 完全行列로 精密化한 結果 13%의 信賴度を 가졌으며, 非等方性 溫度因子를 使用하여 完全行列로 精密化한 結果 最終 信賴度는  $R=8.3\%$ 가 되었다.

### 3. 論 議

Table 1과 Table 2에는 各各 三斜晶系와 單斜晶系에서 的 原子들의 最終座標가 보여져 있다. Figure 1는 ORTEP<sup>10)</sup>으로 作圖한 한 分子의 stereoview으로써 原子가 命名되어져 있으며, Figure 2와 Figure 3은 三斜晶系와 單斜晶系 各各의 單位胞內의 分子의 packing의 立體圖로서 검게 칠하여진 部分이 非對稱單位이다.

Figure 2에서 triclinic인 境遇 두個의 vanadium原子들이 特殊位置에 있어 bis(trimetaphosphate)vanadate,  $V(P_3O_9)_2$ , 分子의 分離된 두個의 半分子와 3個의 tetraethylammonium이 非對稱單位이며 이 非對稱單位는 中心對稱에 依하여 完全分子를 만들어 單位胞內에 두 分子가 있다. 單斜晶系인 境遇는 V 原子는 中心對稱位置에 놓여 있고 C21, N2, C25은 2-회回轉對稱位置에 있어서 非對稱單位인 bis(trimetaphosphate)vanadate 半分子와  $3/2$ 個의 tetraethylammonium 分子가 對稱中心에 依하여 한 分子를 이루고있다.

Figures 1, 2, 3에서 보는바와 같이 V 原子와 結合하고 있는 6個의 酸素原子들은 8面體를 이루고 있으며 平均 V-O 길이는  $2.008\text{Å}$ 이고, P1, P2, P3,

Table 1. Fractional atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic thermal parameters for the  $\text{VP}_6\text{N}_3\text{O}_{18}\text{C}_{24}\text{H}_{60}$  in triclinic system.

	x	y	z	U <sub>eq</sub> *
V	5000(0)	0(0)	5000(0)	0.045
P1	6011(3)	-520(3)	3198(3)	0.073
P2	6217(3)	-1879(3)	5209(3)	0.078
P3	7291(2)	279(3)	5036(3)	0.065
O1	5171(6)	-137(6)	3491(6)	0.063
O2	5376(6)	-1477(6)	5491(6)	0.064
O3	6458(5)	670(6)	5325(6)	0.060
O4	6021(8)	-555(9)	2057(7)	0.109
O5	6401(8)	-2962(7)	5654(9)	0.126
O6	8291(6)	839(8)	5330(8)	0.089
O7	6087(6)	-1689(7)	3901(7)	0.080
O8	7215(6)	-977(6)	5503(6)	0.068
O9	7027(6)	190(7)	3756(6)	0.071
V'	0(0)	5000(0)	0(0)	0.049
P1'	2291(3)	5036(3)	286(3)	0.067
P2'	1218(3)	5213(3)	-1879(3)	0.081
P3'	1015(3)	3199(3)	-522(3)	0.078
O1'	1443(5)	5333(6)	667(5)	0.057
O2'	-373(6)	4510(6)	1482(5)	0.066
O3'	160(6)	3500(6)	-145(6)	0.067
O4'	3296(6)	5335(8)	859(8)	0.088
O5'	1391(8)	5646(01)	-2973(8)	0.136
O6'	1008(8)	2052(7)	-564(9)	0.122
O7'	2198(6)	5507(7)	-979(7)	0.079
O8'	1088(7)	3913(7)	-1702(7)	0.085
O9'	2017(6)	3744(6)	193(6)	0.071
N1	-394(8)	651(8)	2398(8)	0.075
C11	827(13)	-316(19)	1818(17)	0.172
C12	640(13)	444(40)	2514(36)	0.228
C12'	-63(19)	229(25)	1521(14)	0.134
C13	315(24)	2152(21)	3574(23)	0.229
C14	-465(28)	1160(24)	3362(21)	0.170
C14'	518(15)	1386(30)	2895(31)	0.161
C15	-1202(19)	-1271(16)	3167(21)	0.210
C16	-1189(20)	-342(17)	2259(21)	0.180
C16'	-596(22)	-171(16)	3365(14)	0.108
C17	-1670(20)	1694(31)	1003(29)	0.263
C18	-646(23)	1432(33)	1395(26)	0.153
C18'	-1286(37)	1191(60)	2137(35)	0.275
N2	2497(7)	-4027(7)	4031(7)	0.061
C21	2502(15)	-2448(15)	2445(15)	0.152
C22'	2196(23)	-3633(15)	2844(8)	0.136
C22	2750(22)	-2832(8)	3642(15)	0.158
C23	895(16)	-3705(20)	4247(17)	0.219
C24'	1996(16)	-3438(20)	4628(20)	0.090
C24	1394(7)	-4377(22)	3736(24)	0.111
C25	2485(25)	-5582(21)	5528(19)	0.165
C26'	2164(19)	-5227(8)	4336(19)	0.157
C26	2786(23)	-4376(21)	5230(8)	0.188
C27	4132(14)	-4218(16)	3686(19)	0.198
C28'	3603(7)	-3742(24)	4356(22)	0.103
C28	3031(14)	-4613(20)	3467(22)	0.113
N3	4619(7)	2393(8)	645(8)	0.075
C31	3770(19)	3103(22)	-1253(15)	0.198

C32	3753(20)	2247(23)	-277(20)	0.186
C32'	4438(21)	3351(14)	-197(16)	0.115
C33	5803(14)	1848(18)	-364(18)	0.173
C34	5662(9)	2485(33)	475(30)	0.157
C34'	4930(20)	1511(15)	208(23)	0.113
C35	3409(20)	1041(31)	1600(30)	0.305
C36	4477(21)	1419(28)	1492(33)	0.300
C36'	3754(29)	2222(31)	1218(44)	0.395
C37	5270(23)	3571(20)	2106(21)	0.220
C38	4513(27)	3380(20)	1092(23)	0.144
C38'	5514(16)	2813(30)	1448(24)	0.139

$$U_{eq}^* = [ 1/3 (1 - \cos 2\alpha - \cos 2\beta - \cos 2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma) ] \\ (U_{11}\sin^2\alpha + U_{22}\sin^2\beta + U_{33}\sin^2\gamma + 2U_{12}\sin\alpha \sin\beta \cos\gamma \\ + 2U_{13}\sin\alpha \sin\gamma \cos\beta + 2U_{23}\sin\beta \sin\gamma \cos\alpha)$$

Table 2. Fractional atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic thermal parameters for the  $\text{VP}_6\text{N}_3\text{O}_{18}\text{C}_{24}\text{H}_{60}$  in monoclinic system.

	x	y	z	U <sub>eq</sub> *
V	2500(0)	2500(0)	5000(0)	0.042
P1	1340(2)	1858(2)	6012(2)	0.064
P2	1666(2)	3543(2)	6215(2)	0.067
P3	2659(2)	2375(2)	7290(2)	0.058
O1	1681(3)	1824(4)	5163(5)	0.057
O2	2006(3)	3476(4)	5384(5)	0.056
O3	3004(3)	2339(4)	6450(5)	0.054
O4	746(5)	1316(6)	6019(8)	0.100
O5	1351(5)	4301(6)	6394(8)	0.104
O6	3094(5)	2242(5)	8296(6)	0.082
O7	1107(4)	2804(5)	6089(6)	0.068
O8	2256(4)	3246(5)	7201(5)	0.063
O9	1968(4)	1786(5)	7015(5)	0.060
N1	1518(5)	868(5)	-404(7)	0.064
C11	744(10)	1076(16)	824(13)	0.148
C12	1467(11)	1041(34)	625(12)	0.174
C12'	855(10)	660(16)	-70(18)	0.103
C13	2865(12)	751(16)	282(23)	0.237
C14	2246(8)	1124(20)	-486(27)	0.133
C14'	2142(10)	700(27)	483(16)	0.223
C15	937(13)	2185(17)	-1243(21)	0.205
C16	930(15)	1267(17)	-1196(24)	0.165
C16'	1583(14)	1768(7)	-577(20)	0.097
C17	1335(20)	-343(18)	-1635(19)	0.215
C18	1435(29)	-36(7)	-598(23)	0.167
C18'	1620(35)	501(24)	-1337(28)	0.197
N2	0(0)	4027(7)	2500(0)	0.058
C21	0(0)	2435(13)	2500(0)	0.122
C22	398(10)	3231(8)	2741(24)	0.128
C23	297(11)	3935(16)	886(14)	0.173
C24	-289(9)	4033(25)	1391(1)	0.149
C24'	587(8)	4032(23)	1988(14)	0.102
C25	0(0)	5534(17)	2500(0)	0.226
C26	453(11)	4781(10)	2798(25)	0.200

$$U_{eq}^* = \frac{1}{3} [ U_{22} + \frac{1}{\sin^2\beta} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta) ]$$

07, 08, 09으로된 6 membered ring은 chair form을 이루고 있다. Phosphorus와 vanadium을 bridge하는 酸素에 對한 P-O bond의 平均은 1.5027Å으로 terminal P-O double bond길이 1.4423Å보다 若干 길고 2個의 phosphorus를 bridge하는 酸素에 對한 P-O의 平均距離 1.6037Å보다 훨씬 짧다. 또한 tetraethylammonium 分子에서 N 原子에 結合된 4個의 炭素原子들은 모두 disorder되어 있어서 N 原子 周圍에 8個의 炭素原子들이 12面體를 形成하고 있는데 N-C와 C-C길이들은 構

造精密化時 1.50Å로 固定하였다.

分子間的 最小距離는 三斜晶系에서  $C22-O3(1-x, -y, 1-z)=3.117\text{Å}$ 과 單斜晶系에서  $C22-O3(0.5-x, 0.5-y, 1-z)=3.108\text{Å}$ 로 分子들은 van der Waals力으로 結合되어 있다.

本 實驗에서 얻어진 모든 分子의 conformation은 novel iron complex of mixed  $\kappa^3N^-$ - and  $\kappa^3O$ -tripod ligands<sup>11)</sup> 과 novel hafnium porphyrins<sup>12)</sup>에서와 매우 類似하다.

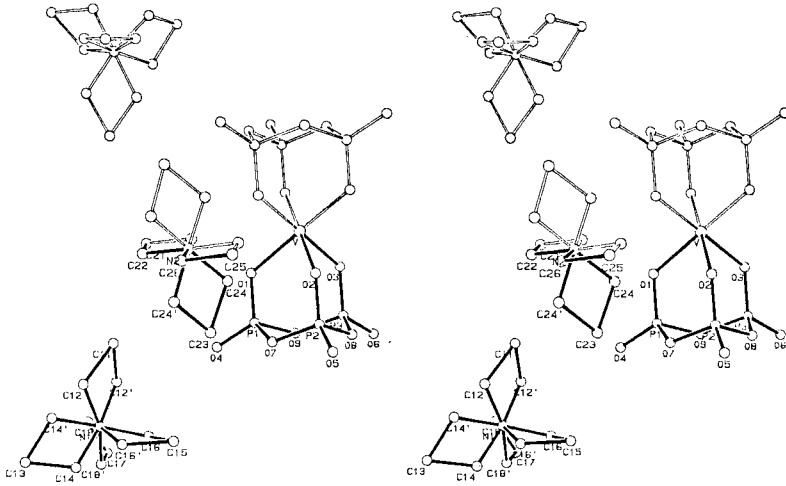


Figure 1. Stereoscopic view of the title molecule, including atomic numbering scheme. The asymmetric unit of the molecule is indicated with shaded bonds.

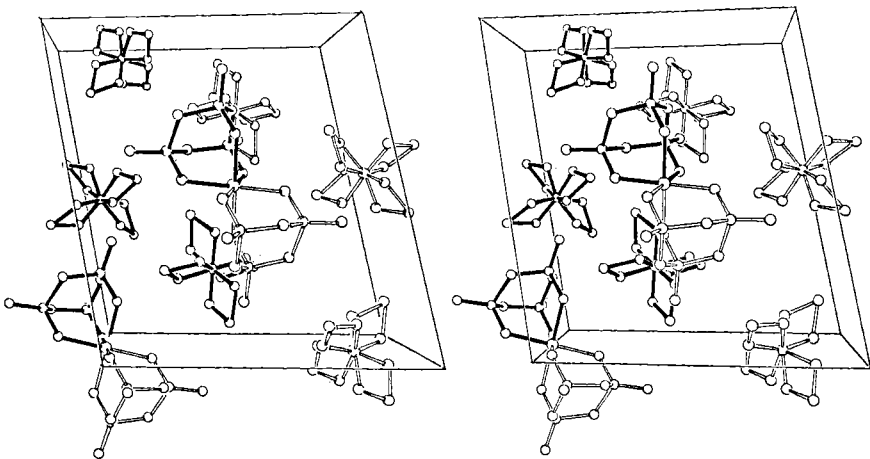


Figure 2. Stereoview of a triclinic unit cell packing for the title compound. Origin, lower left; c-axis, horizontal; a-axis, vertical. The asymmetric unit of the molecule is indicated with shaded bonds.

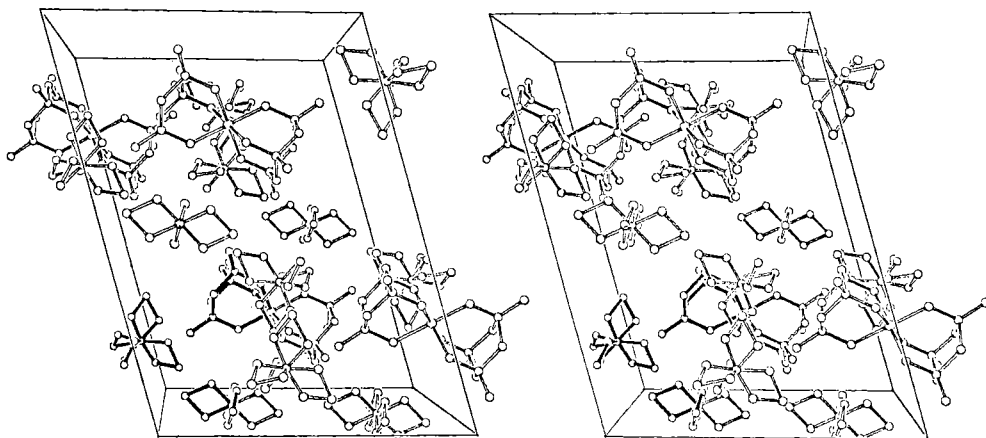


Figure 3. Stereoview of a monoclinic unit cell packing for the title compound. Origin, lower left; c-axis, horizontal; a-axis, vertical. The asymmetric unit of the molecule is indicated with shaded bonds.

### 感謝의 말

本 研究는 韓國科學財團 優秀研究센터 支援研究費에 依한것임

### 참고 문헌

1. Details of synthesis, molecular structure and properties will be published elsewhere: H.-J. Lee, J.H. Lee, I.H. Suh & Y. Do.
2. Enraf-Nonius (1985), Structure Determination Package, Enraf-Nonius, delft, The Netherlands.
3. Sheldrick, G. M.(1986), SHELXS86, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, England.
4. Sheldrick, G. M.(1976), SHELXS76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, England.
5. Lawton, S. L. and Jacobson, R. A. (1965). The Reduced Cell and its Crystallographic Application, IS-1141, Ames Laboratory, Ames, Iowa 50010.
6. J. H. Lee, G. H. Choo, I. H. Suh, S. S. Lim, B.

- Y. Ryu & J. R. Park (1993), *Chungnam J. of Sciences*, Vol. 20, No. 1, pp. 117-123.
7. I. H. Suh, J. H. Lee, G. H. Choo, et al (1993), *Korean J. of Crystallography*, Vol. 4, No. 1, pp. c1-c3.
8. I. H. Suh, I. K. Oh, Y. K. Yoon & M. J. Kim (1986), *J. of Korean Phy. Soc.*, Vol. 19, No. 4, pp. 280-286.
9. (a) International Tables for X-ray Crystallography Vol. 1, Brimingham, Kynoch Press. (1969).
- (b) International Tables for X-ray Crystallography Vol. A, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland. (1983).
10. C. K. Johnson (1975), ORTEP, Report-3794, Oak Ridge National Lab. Tennessee, U. S. A.
11. K. N. Han, D. Whang, H.-J. Lee, Y. Do and K. Lim (1993), *Inorganic Chemistry*, Vol. 32, No. 11, pp. 2597-2599.
12. S. Ryu, D. Whang, J. Kim, W. Yeo and K. Kim (1993), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* Vol. pp. 205-209.