

X-선 회절로 얻은 수소결합의 결합거리 보정 방법: 중성자 회절결과와 결합원자가 방법 이용

Correction Method of the Hydrogen Bond-Distance from X-ray Diffraction: Use of Neutron Data and Bond Valence Method

김 신 애 (Shin Ae Kim)

한국원자력연구소 하나로이용기술개발부
(Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. BOX 105, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea,
E-mail: sakim@kaeri.re.kr)

요약: 이 연구에서는 X-선 회절법으로 측정된 수소결합의 거리를 보정하는 두 가지 방법을 제시하였다. O...O 거리가 2.5 Å 이상인 수소결합의 경우는 저온에서 측정된 중성자 회절에 의한 수소결합 데이터를 이용하여 얻은 최적화 곡선 식 $d(O-H)=\exp((2.173-d(O\cdots O))/0.138)+0.958$ 을 이용하여 수소결합 거리를 보정한다. O...O 거리가 2.5 Å 이하의 짧은 수소결합의 경우는 결합원자가 최적화 방법(valence-least-squares)을 이용하는 것이 효과적이다. X-선 회절분석으로 얻은 긴 O...O 거리를 갖는 분자간 수소결합의 경우는 수소결합의 거리보정을 해주어야 한다.

주요어: 수소결합, X-선 회절, 중성자 회절, 결합원자가 방법

ABSTRACT: In this study we have derived the two correction methods of hydrogen bonding distance. In case of the intermediate or long hydrogen bond (>2.5 Å), hydrogen bonding distances can be corrected by using the function $d(O-H)=\exp((2.173-d(O\cdots O))/0.138)+0.958$ obtained by least-squares fit to the data from the neutron diffraction at low temperatures. The valence-least-squares method is effective for the distance correction of very short hydrogen bond (<2.5 Å). The distance correction is necessary for the long intermolecular hydrogen bond obtained from X-ray diffraction analysis.

Key words: hydrogen bond, X-ray diffraction, neutron diffraction, bond valence method

서 언

수소원자는 광물에서부터 합성 무기/유기결정 뿐 아니라 생체 고분자에 이르기까지 포함되어 있다. 수소결합은 우리 주위에서 가장 흔하게 접할 수 있는 화학결합의 하나로, 수소결합이 없이는 생명체가 존재하지 못한다고 해도 과언

이 아니다. 물과 얼음 그리고 단백질이 수소결합에 의해 3차원적 구조를 유지하고 있으며, DNA의 염기 결합에 기본적인 역할을 한다.

수소결합을 포함하는 결정의 구조 연구는 X-선 회절법이 그 주된 방법이었으며, X-선의 회절에 의해 얻어지는 전자밀도분포에서 수소원자는 “볼 수 없다”고 오랫동안 여겨왔다. 1960년

대 중반 이후 장치의 지속적인 발전과 프로그램의 개발로 X-선 회절실험을 통해서도 수소원자의 위치를 알아낼 수 있게 되었다. 그러나 전자에 의해 산란되는 X-선의 산란특성상 원자구조 인자가 원자번호에 따라 증가하므로, 상대적으로 무거운 원자가 가벼운 원자들과 섞여있는 경우, 가벼운 원자에 대한 정확한 해석을 하기가 어렵다. 특히, 하나의 전자를 가지고 있는 수소원자의 경우는 전자밀도분포가 이와 결합된 다른 원자(X) 쪽으로 치우쳐 나타나므로 X-H 결합거리가 실제보다 항상 짧게 측정되며, 수소원자의 위치를 전혀 찾을 수 없는 경우도 많다. 또한 X-선의 원자구조인자는 산란각도에 따라 급격히 감소하므로, 산란강도가 작은 수소원자의 경우는 대략 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 가 0.4 \AA^{-1} 이상의 산란각에서는 정보를 거의 얻을 수 없다. 이러한 이유로 X-선 회절에 의해서는 아직까지 수소원자의 위치를 정확히 측정할 수 없을 뿐 아니라, 비등방성 온도인자를 적용하여 정밀화할 수 없다.

이에 반해 중성자는 원자핵과의 상호작용에 의해 산란이 일어나므로 원자번호와 상관없이 해당 원자핵의 특성에 따라 독특한 값을 갖는다. 수소원자의 핵산란길이가 다른 원자들과 비슷한 절대값을 가지므로 충분히 분별할 수 있으며, 동위원소인 중수소원자의 경우도 수소원자와 구별되는 핵산란길이를 가지므로 중성자 회절에 의해서는 수소원자와 중수소원자의 구별도 가능하다. 또한 산란각에 따라 산란강도가 크게 변하지 않으므로 높은 회절각까지 회절피크의 측정이 가능하여, 보다 정밀한 결정구조해석에 필요한 정보를 얻을 수 있다.

그러나, 중성자 회절장치는 중성자빔을 얻을 수 있는 원자로나 파쇄중성자원 등이 있어야 하며, 이들 시설은 국가적 시설로서 장치 및 중성자빔 이용 비용이 비싸다. 무엇보다, 중성자빔은 X-선, 특히 방사광에 비해 강도가 약하여, 결정구조해석을 위한 실험에 상대적으로 큰 단결정(2~3 mm)이 필요하다. 수소원자와 같은 가벼운 원자를 제외한 나머지 원자들의 위치 또는 결합거리는 X-선 회절법과 중성자 회절법으로 얻은 결과가 거의 같다. 그러나 X-선 회절로 얻은 수소원자의 결합거리는 그렇지 않으므로 보정이 필요하다.

이 연구는 중성자 회절결과와 결합원자가

(bond valence) 모델 및 계산을 통해 X-선 회절 실험으로 얻은 수소원자의 결합거리를 보정하는 방법을 제시하고, 중성자 회절 결과와 비교하여 결합거리 보정 방법의 타당성을 입증하였다.

연구방법

연구대상 결정

연구 대상으로는 카르복실그룹을 포함하며 O-H...O 수소결합을 갖는 결정을 선택하였다. 표 1에 선택한 결정구조와 저자를 나타내었다. 같은 결정구조에 대한 중성자 회절과 X-선 회절 데이터는 각각 (n)과 (x)로 나타내었다. (n)과 (x)로 표시하지 않은 것은 X-선 회절분석만 이루어진 것이다. 같은 결정 내에서 결정학적으로 서로 다른 분자가 있을 경우는 A와 B로 표시하였고(예; No. 1과 2), 하나의 분자에 두 개의 분자간 수소결합이 존재하는 경우는 I과 II로 표시하였다(예; No. 13과 14).

결합원자가(Bond Valence) 모델

결합거리와 결합력 또는 결합원자가에 대한 개념과 논의는 1929년 L. Pauling부터 시작되었다. 1973년에 Brown and Shannon은 각각의 결합원자가(v_{ij})는 결합한 원자 사이의 결합력과 같으며, 한 원자의 모든 결합원자가의 합은 그 원자의 원자가(V_i)와 같다고 정의하였다. 이 관계는 "valence-sum-rule"이라 불리며, 수식으로는 다음과 같이 나타낸다.

$$\sum_j v_{ij} = V_i \quad (1)$$

또 이들은 결합거리와 결합원자가 사이의 관계를 다음과 같이 나타냈다.

$$v_{ij} = \left(\frac{R_{ij}}{d_{ij}}\right)^{N_{ij}} \quad (2)$$

여기서 d_{ij} 는 측정된 결합거리이며, R_{ij} 와 N_{ij} 는 원자 i 와 j 에 대한 결합원자가 상수이다. 그 후 Brown (1981)은 결합거리와 결합원자가 사이에 좀더 일반적으로 적용할 수 있는 수식을 이끌어

냈으며 다양한 원자 i 와 j 에 대한 결합원자가 상수를 구하였다. 그가 제시한 식은 다음과 같으며, 이번 연구에서도 결합원자가 계산에 다음의 식을 사용하였다.

$$v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b_{ij}] \quad (3)$$

많은 연구자들이 실험데이터에 기초한 상수 R_{ij} 와 b_{ij} 를 구하였다. 이번 연구에 사용한 결합원자가 상수는 C-O 결합에 대해서는 Brown (1981), O-H 결합에 대해서는 Steiner and Saenger (1994), 이 외에 다른 결합에 대해서는 Brese and O'Keeffe (1991)의 결과를 사용하였다.

정말 수소원자가 문제일까?

일반적으로 수소원자와 같이 가벼운 원자들 외에는 X-선 회절에 의해서도 그 위치를 정확히 측정할 수 있다고 알려져 있다. 정말 수소원자가 문제인지, X-선 회절 데이터를 얻은 후 수소

원자의 위치보정 또는 결합거리 보정이 필요한지 알아보았다.

Table 1에 정리한 결정구조 중에서 중성자와 X-선 회절결과가 모두 있는 No. 1A- No. 4까지 다섯 개의 분자에 대해 카르복실그룹의 산소원자에 대한 결합원자가의 합인 V_O 를 구하고, 수소원자와의 결합(BV_{OH})을 제외한 결합원자가의 합 $V_{O-OH}=[V_O-BV_{OH}]$ 을 구하여 비교하였다. Table 1에서 보듯이 No. 1A-No. 4까지는 모두 분자 내 수소결합을 갖는 구조로 Fig. 1에 도식적으로 표시한 왼쪽 그림에 해당된다. Fig. 1에 각각의 산소원자를 표시한 기호를 사용하여 결합원자가의 값을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 산소원자의 V_O 는 중성자 회절데이터를 이용하여 계산한 것과 X-선 회절데이터를 사용한 값이 서로 다르다. 특히, 수소원자와 결합한 내부 산소원자(black circle & triangle)의 값이 큰 편차를 보임을 알 수 있다. 수소원자와의 결합원자를 제외하고 카르복실그룹의 탄소와 다른 양이온들과의 결합원자를 모두 합한

Table 1. Selected molecules with O-H...O hydrogen bond

Intra-molecular Hydrogen bonding		
No	Molecule	Reference
1A	Lithium hydrogen phthalate monohydrate molecule A	(n) a, (x) b
1B	Lithium hydrogen phthalate monohydrate molecule B	
2A	Lithium hydrogen phthalate methanol molecule A	(n) c, (x) d
2B	Lithium hydrogen phthalate methanol molecule B	
3	Lithium hydrogen phthalate dihydrate	(n) e, (x) f
4	Copper dihydrogen diphthalate dihydrate	(n, x) g
5	Tetraethylammonium hydrogen phthalate	h
6	Tetrabutylammonium hydrogen phthalate	h
7	Cobalt dihydrogen diphthalate hexahydrate	i
8	Cobalt dihydrogen pyromellitate hexahydrate	j
9	Nickel dihydrogen pyromellitate hexahydrate	k
10	Tetrabutylammonium trihydrogen pyromellitate	k
Inter-molecular Hydrogen bonding		
11	Phthalic acid	l
12	Nickel dihydrogen dophthalate hexahydrate	m
13	Tetrabutylammonium trihydrogen pyromellitate I, II	k
14	cis-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid I, II	n
15	Potassium hydrogen cis-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylate monohydrate	o

a: Küppers *et al.* (1985), b: Küppers (1978), c: Küppers *et al.* (1981), d: Adiwidjaja and Küppers (1978), e: Küppers and Koetzle (1989), f: Gonschorek and Küppers (1975), g: Bartl and Küppers (1980), h: Jessen and Küppers (1991), i: Küppers (1990), j: Ward and Luehrs (1983), k: Jessen *et al.* (1992), l: Küppers (1981), m: Adiwidjaja and Küppers (1976), n: Küppers and Kim (1993), o: Kim (1995)

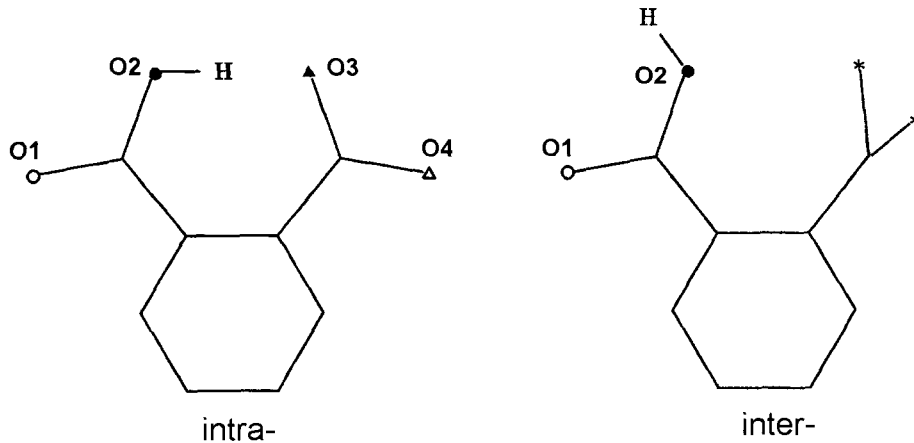


Fig. 1. The symbols for the oxygen atoms in the molecules with intra-/inter-molecular hydrogen bonding.

값($V_{O-OH}=[V_{O-BV_{OH}}]$)은 중성자와 X-선 회절결과가 거의 같다. 따라서, Fig. 2의 상부에 보인 V_O 의 서로 다른 값은 결정구조 내의 수소원자 위치, 즉, 수소원자와의 결합거리 차이에 기인한다고 볼 수 있다. 따라서 수소원자를 포함한 결정의 경우는 중성자 회절을 이용하여 결정구조를 해석하거나, X-선 회절로 결정구조를 해석한 경우는 수소원자의 위치 또는 결합거리를 보정해 줄 필요가 있다.

수소원자의 결합거리 보정

위에서 계산한 결합원자가 합에서도 볼 수 있듯이, O-H...O 수소결합에서 X-선 회절법으로 얻은 O...O 거리는 오차범위 내에서 중성자 회절법으로 얻은 결과와 일치한다. 그러나 X-선 회절법으로는 O-H 거리가 실제보다 항상 짧게 측정되며, 따라서 H...O 거리는 길어진다. 또한 수소원자의 위치를 전혀 찾을 수 없는 경우도 많다. O-H...O 수소결합에서 수소원자의 위치는 O...O 거리에 따라 달라지므로 Novak (1974), Olovsson and Jönsson (1976) 그리고 Ichikawa (1978) 등이 O...O 거리 ($d(O\cdots O)$)에 따른 O-H 결합거리($d(O-H)$)의 관계를 연구하였다. 이번 연구에서는 1994년에 Steiner and Saenger가 수집한 123K 이하의 저온에서 측정된 중성자 회절데이터를 이용하였다. 37개 결정구조 내의 81개 수소결합 데이터를 이용하여 다음 식에 의한 최적 곡선을 얻었다.

$$d(O-H) = \exp((A - d(O\cdots O))/B) + C \quad (4)$$

이 중에서 상수 C는 매우 긴 $d(O\cdots O)$ 에 대한 $d(O-H)$ 를 의미하므로, Hoy and Bunker (1979)가 microwave spectrometer로 측정된 기체 상태 물분자의 O-H 결합거리 $d(O-H)=0.95781(3)$ Å 을 대입하였다. 변수 A와 B는 least-squares-fit를 통하여 A=2.173, B=0.138을 얻었다. Fig. 3은 $d(O\cdots O)$ 에 대한 $d(O-H)$ 를 점으로 표시하고 최적곡선(상관계수=0.96)을 함께 나타낸 것이다. 이 곡선을 이용하면 X-선 회절실험으로 얻은 $d(O\cdots O)$ 에 따른 $d(O-H)$ 를 구할 수 있다. 그러나, Fig. 3에서 보듯이 O...O 거리가 매우 짧은 경우(약 2.4 Å)는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않으므로 식 (4)를 이용할 수 없다.

O...O 거리가 2.5 Å 이하 영역의 수소원자 결합거리는 프로그램 DVLS (Distance-Valence-Least-Squares) (Kroll *et al.*, 1992)를 이용하여 보정하였다. DVLS는 결합거리를 최적화하는 DLS 부분과 결합원자가를 최적화하는 VLS 부분으로 나뉘는데, 이번 연구에서는 수소원자와 결합한 산소원자의 결합원자가를 최적화하여 수소원자의 위치를 찾아낸 뒤 수소원자와의 결합거리를 보정하는 VLS 방법을 이용하였다.

Table 2에 VLS를 사용하여 수소결합의 결합거리를 보정한 결과를 정리하였다. 분자 내 수소결합의 경우 O...O의 거리가 매우 짧기 때문에 종종 주개(donor: Fig. 1의 O2)와 받개(acceptor: Fig. 1의 O3)가 명확하지 않을 때가 있

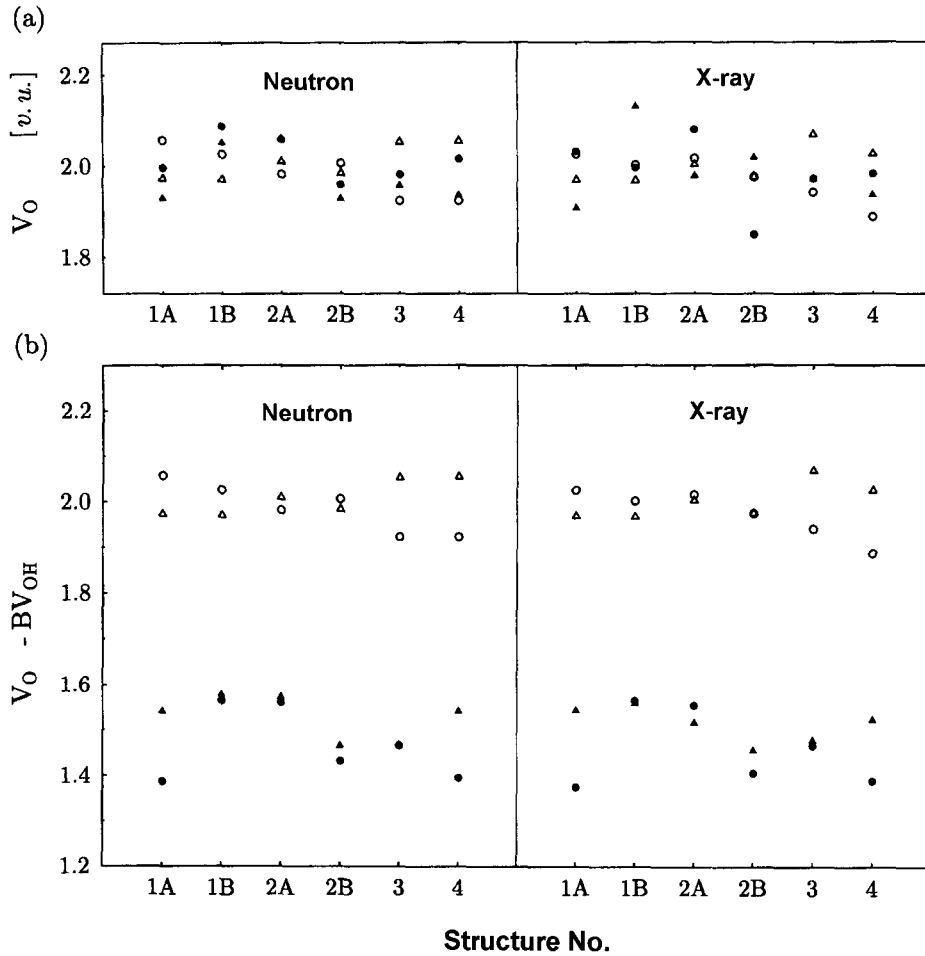


Fig. 2. The valence of (a) oxygen V_O and (b) without $BV(O-H)$ or $BV(O\cdots H)$, $V_{O-OH}=[V_O-BV_{OH}]$. The symbols are the same as shown in Fig. 1. Open circle and triangle: outer oxygen, black circle and triangle: inner oxygen.

Table 2. The bond distances [\AA] of O2-H and H-O3 after the correction (x') with VLS-method from X-ray (x) and neutron data (n)

No.	O2-H			H-O3		
	x	x'	n	x	x'	n
1A	1.084	1.113	1.115	1.323	1.287	1.296
1B	1.255	1.201	1.181	1.141	1.208	1.216
2B	1.243	1.176	1.173	1.146	1.207	1.226
3	1.190	1.184	1.182	1.200	1.199	1.202
4	1.125	1.114	1.107	1.272	1.280	1.290

다. 분자 번호 1B와 2B의 경우도 Table 2에서 보듯이 X-선 회절결과에서는 O3가 주개, O2가 받개로 측정되었으나, VLS를 이용하여 결합거리 보정을 수행한 결과 중성자 회절결과와 일치하는 값을 얻었다.

결과와 토론

위에서 제시한 수소결합 거리보정 방법의 타당성을 알아보기 위하여, 보정 전의 X-선 회절 데이터, 결합거리 보정 후, 그리고 중성자 회절 데이터를 이용하여 산소원자의 결합원자가 합

V_O 를 구하여 서로 비교하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 수소결합 거리를 보정한 데이터로 계산한 산소원자의 결합원자가 합은 중성자 데이터를 이용한 값과 잘 일치하며 산소의 원자가인 2에 수렴하는 것을 볼 수 있다.

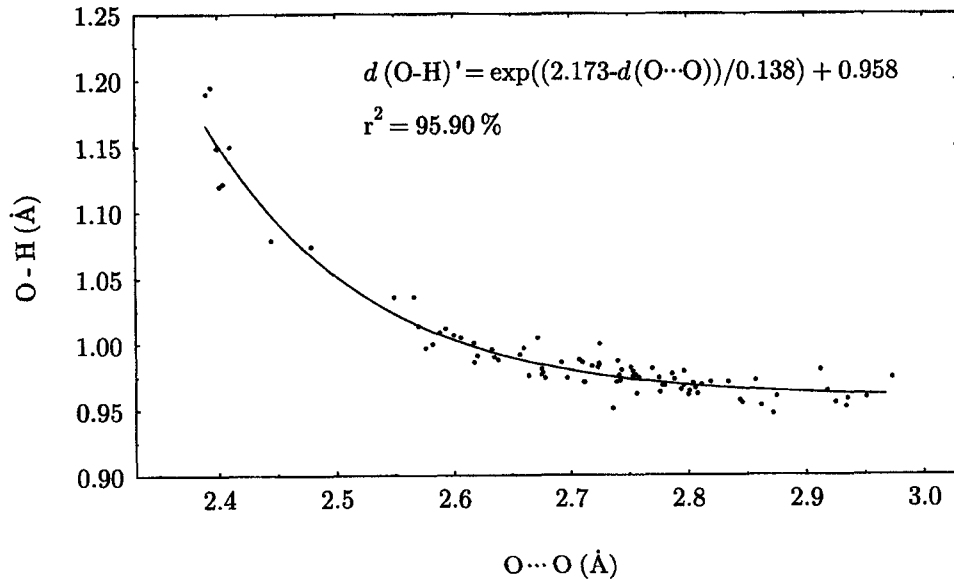


Fig. 3. The plot of O-H against the O...O distance. The solid curve represents the function obtained by least-squares fit to the data.

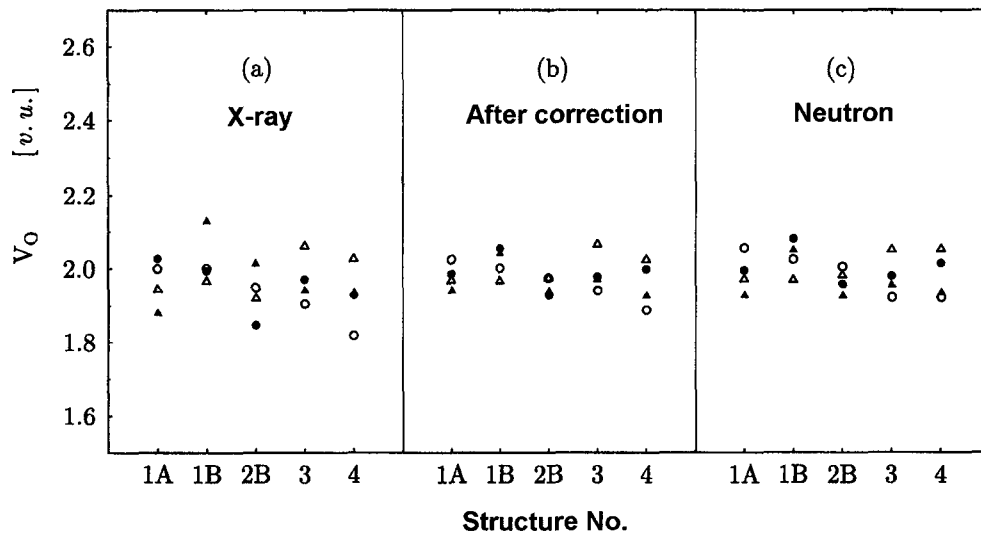


Fig. 4. The valence of oxygen atoms (a) with X-ray data, (b) with corrected O-H and O...H bond distances from X-ray data and (c) with neutron data.

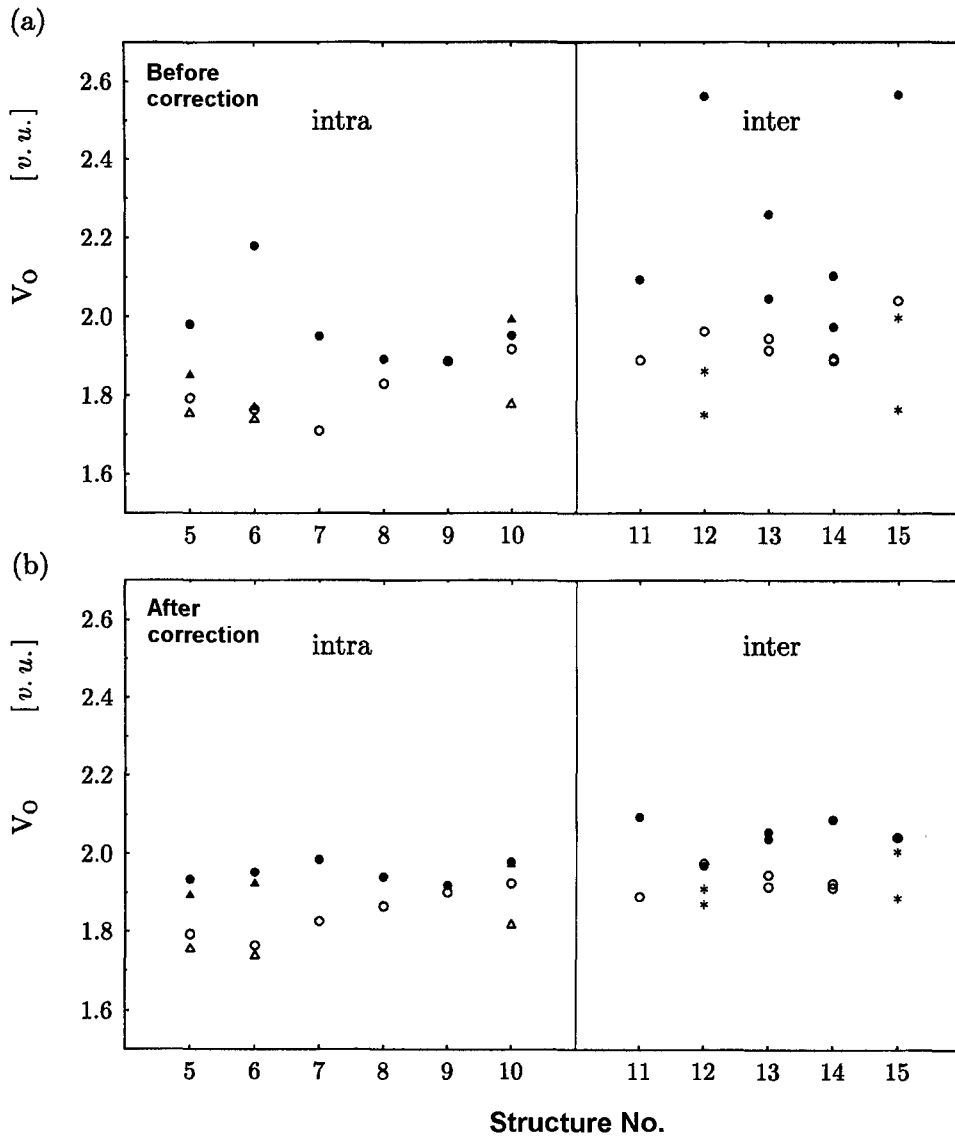


Fig 5. The valence of oxygen atoms (a) with X-ray data, (b) after the correction of O-H and O...H bond distances from X-ray data.

X-선 회절데이터만 있는 결정구조 No. 5 - 15에 대해서도 수소결합 거리를 보정하여 산소원자의 결합원자가 합 V_O 를 구하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 수소결합 거리보정 전의 값을 보면, 수소원자와 공유결합을 이루는 주개 산소 O2의 원자가가 이론값인 2에서 크게 벗어나는 것을 볼 수 있다. 특히, 분자간 수소결합의 경우가 더 심하다. 이번 연구의 대상 결정 중 분자

내(intra) 수소결합을 갖는 경우는 O...O의 거리가 약 2.4 Å으로 매우 짧기 때문에 두 산소원자 사이에 존재하는 수소원자의 위치가 크게 벗어날 수 없다. 그러나 분자간(inter) 수소결합을 갖는 경우는 O...O의 거리가 상대적으로 길고 결합력이 약하므로 수소원자의 전자밀도분포가 주개인 산소원자 쪽으로 이끌림이 심하게 되며, 큰 riding motion을 하게 된다. 따라서 O2-H 결

합거리가 짧게 측정이 되고, 결합원자가는 실제보다 더 크게 계산되게 된다. 수소결합 거리를 보정한 후의 결합원자가는 산소원자의 이론원자가인 2에 합리적으로 수렴함을 볼 수 있다. 이상의 결과로 볼 때, X-선 회절 측정으로 얻은 O-H...O 수소결합의 거리 $d(\text{O}\cdots\text{O})$ 가 2.5 Å 이상이며 분자간 수소결합을 이루고 있을 경우는 수소원자의 결합거리를 반드시 보정해 주어야 한다. 이때는 중성자 회절데이터로부터 얻은 $d(\text{O}\cdots\text{O})$ 에 대한 $d(\text{O-H})$ 와의 관계식 (4)를 이용하여 보정할 수 있으며, $d(\text{O}\cdots\text{O})$ 가 2.5 Å 이하의 짧은 수소결합을 갖는 경우는 결합원자가 최적화를 통하여 수소결합 거리를 보정하는 것이 효과적이다. 이번 연구에서는 O-H...O 수소결합의 경우에 한정하여 결합거리 보정 방법을 적용하였으나, 결합원자가 최적화 방법(VLS-method)은 적절한 결합원자가상수(bond valence parameter)를 선택하면 C-O, N-O 등의 수소결합에도 적용할 수 있다.

사 사

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었다. 이 논문을 심사하고 교열해 주신 충북대학교 안중호 교수와 경상대학교 최진범 교수에게 사의를 표한다.

참 고 문 헌

- Adiwidjaja, G. and Küppers, H. (1976) Nickel dihydrogen diphthalate hexahydrate. Acta Cryst. B32, 1571-1574.
- Adiwidjaja, G. and Küppers, H. (1978) Nithium hydrogen phthalate methanol. Acta Cryst. B34, 2003-2005.
- Bartl, H. and Küppers, H. (1980) Neutronenbeugungsuntersuchung der extrem kurzen Wasserstoffbrücke im Kupfer-Dihydrogen-Diphthalat-Dihydrat. Z. Krist. 152, 161-167.
- Brese, N.E. and O'Keeffe, M. (1991) Bond-valence parameters for solids. Acta Cryst. B47, 192-197.
- Brown I.D. (1981) The bond-valence method: An empirical approach to chemical structure and bonding. In: M. O'Keeffe and A. Navrotsky (eds.), Structure and bonding in crystals. Vol. II, Academic Press, New York, 1-30.
- Brown I.D. and Shannon, R.D. (1973) Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides. Acta Cryst. A29, 266-282.
- Gonschorek, W. and Küppers, H. (1975) The crystal structure of lithium hydrogen phthalate dihydrate, containing a very short hydrogen bond. Acta Cryst. B31, 1068-1072.
- Hoy, A.R. and Bunker, P.R. (1979) A precise solution of the rotation bending Schrödinger equation for a triatomic molecule with application to the water molecule. J. Mol. Spectroscopy 74, 1-8.
- Ichikawa, M. (1978) The O-H vs O...O distance correlation, the geometric isotopic effect in OHO bonds, and its application to symmetric bonds. Acta Cryst. B34, 2074-2080.
- Jessen, S.M. and Küppers, H. (1991) Crystal and molecular structure and infrared spectra of tetraethylammonium hydrogen phthalate and tetrabutylammonium hydrogen phthalate. J. Mol. Struct. 263, 247-265.
- Jessen, S.M., Küppers, H., and Luehrs, D.C. (1992) Hydrogen bonding in acid Li-, Ni-, tetrabutylammonium, and ammonium salts of benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid(pyromellitic acid). Z. Naturforsch. 47b, 1141-1153.
- Kim, S.A. (1995) Potassium hydrogen *cis*-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylate monohydrate. Acta Cryst. C51, 1486-1488.
- Kroll, H., Maurer, H., Stöckelmann, D., Beckers, W., Fulst, J., Krüsemann, R., Stutenbäumer, T., and Zingel, A. (1992) Simulation of crystal structures by a combined distance-least-squares/valence-rule method. Z. Krist. 199, 49-66.
- Küppers, H. (1978) Lithium hydrogen phthalate monohydrate. Acta Cryst. B34, 3763-3765.
- Küppers, H. (1981) Refinement of the structure of phthalic acid, C₈H₆O₄. Cryst. Struct. Comm. 10, 989-991.
- Küppers, H. (1990) The structure of a second modification of cobalt(II) dihydrogen diphthalate hexahydrate. Z. Krist. 192, 97-102.
- Küppers, H. and Kim, S.A. (1993) Structure of *cis*-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid. Acta Cryst. C49, 1218-1220.
- Küppers, H. and Koetzle, T.F. (1989) Neutron diffraction study of the very short hydrogen bond in lithium hydrogen phthalate dihydrate. Z. Krist. Suppl. No.2, Vol.2, 263.
- Küppers, H., Kvik, Å., and Olovsson, I. (1981) Hydrogen bond studies. CXLII. Neutron diffraction study of the two very short hydrogen bonds in lithium hydrogen phthalate methanol. Acta Cryst. B37, 1203-1207.

- Küppers, H., Takusagawa, F., and Koetzle, T.F. (1985) Neutron diffraction study of lithium hydrogen phthalate monohydrate: A material with two very short intramolecular O···H···O hydrogen bonds. *J. Chem. Phys.* 82, 5636-5647.
- Novak, A. (1974) Hydrogen bonding in solid. Correlation of spectroscopic and crystallographic data. *Struc. and Bonding (Berlin)* 18, 177-216.
- Olovsson, I. and Jönsson, P.-G. (1976) X-ray and neutron diffraction studies of hydrogen bonded systems. In: P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy (eds.), *The hydrogen bond-recent developments in theory and experiments*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 393-456.
- Pauling, L. (1929) The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1010-1026.
- Steiner, Th. and Saenger, W. (1994) Lengthening of the covalent O-H bond in O-H···O hydrogen bonds. Re-examined from low-temperature neutron diffraction data of organic compounds. *Acta Cryst.* B50, 348-357.
- Ward, D.L and Luehrs, D.C. (1983) Hexaaquacobalt (II) dihydrogen 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylate, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8]$. *Acta Cryst.* C39, 1370-1372.

2003년 2월 25일 원고접수, 2003년 3월 14일 게재승인.