

## 유기화합물이 삽입된 층상이중수산화물의 합성과 구조

우은경, 허영덕

단국대학교 화학과, 서울, 140-714

### The structure and synthesis of intercalation compound between a layered double hydroxide and an organic compound

Eun-Kyoung Woo and Young-Duk Huh

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

요 약 유기화합물인 alkyl sulfonate를 층상이중수산화물에 삽입시킨 화합물을 합성하였다. X-선 회절 데이터와 alkyl sulfonate의 분자의 크기를 비교하여 층간 삽입된 alkyl sulfonate의 공간 배열을 확인하였다. 층간 삽입된 alkyl sulfonate의 분자 사슬이 이중수산화물의 층에 수직되며 서로 반대 방향으로 배열되어 있음을 확인하였다.

Abstract Intercalation compounds of alkyl sulfonates into layered double hydroxides (LDH) have been directly synthesized. From the X-ray diffraction data and the alkyl sulfonates size, the orientation of the intercalated alkyl sulfonate into the layered double hydroxide was determined. The intercalated alkyl sulfonate is arranged with the molecular chain perpendicular to the hydroxide layer with an antiparallel pattern.

#### 1. 서 론

층상이중수산화물(layered double hydroxides; LDH)은 층 사이에 무기물 음이온이 있는 2차원 층상 구조 물질이다. LDH의 이온

층상 구조 물질은 천연 광물질인 하이드로탈사이트(hydrotalcite,  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3] \cdot 4H_2O$ )와 구조적으로 매우 유사하기 때문에 하이드로탈사이트류 화합물이라고도 불리며, 또한 aluminosilicates 층과 같이 음전

하를 가지며 층사이에 양이온을 포함하는 양이온성점토(cationic clays)와 거울상 이미지라 하여 음이온성점토(anionic clays)라고도 불리운다. LDH는 다음과 같은 일반식을 가진다.  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(A^n)_{x/n}H_2O]^{x-}$  여기서  $M^{2+}$ 은  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ 와 같은 2가의 양이온 금속이고,  $M^{3+}$ 는  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ 와 같은 3가의 양이온 금속이며,  $A^n$ 는 층사이에 있는 n가의 음이온으로 주로  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  등이다. 그리고  $x = [M^{3+}] / ([M^{2+}] + [M^{3+}])$ 이며,  $0.2 \leq x \leq 0.33$ 이다. 이 물질의 결정구조는  $CdI_2$  구조를 가지고 있으며, 정팔면체층을 형성하고 있는  $M^{2+}$ 의 수산화물에서 일부가  $M^{3+}$  양이온으로 치환되면서 과량의 양이온으로 하전된 층을 이루며, 이들 층 사이의 공간에 이동 가능한 수화된 음이온의 존재로 전하 균형을 이룬다. 층 사이의 음이온은 교환이 가능하며, 나머지의 공간은 물분자로 채워져 있다.

LDH는 촉매, 음이온 교환제, 흡착제로 널리 응용되고 있으므로 LDH의 합성 및 물리 화학적 성질에 관한 연구가 많이 이루어져왔다[1,2]. 촉매로서의 응용은 메탄올 제조과정의 촉매, thiol의 산화반응에 대한 촉매 등이 있고, 가교물질(pillared material)의 촉매로서의 활용에 관한 연구도 진행되었다[3-5]. 이온 교환제로서의 응용은 폐수에 존재하는 불필요한 음이온이나 방사성 물질들을 잡을 수 있는 음이온 교환제와 흡수제로 사용된다. 점토광물의 의학적인 응용은 제산제(antacids)나 의학물질의 합성의 촉매나 선행자로 활용되고 있다[6,7]. LDH의 또 다른 응용으로 변형된 전극(modified electrodes)과 용액에서와는 다른 환경의 매트릭스 효과에 의한 광학적 성질의 변화에 관한 연구도 수행되었다[8-10]. 국내에서는 Moon 등이 LDH의 기억효과를 이용한 재수화반응 등의

특성을 이해하기 위하여 Mg-Al- $CO_3$  체계의 LDH의 물리, 화학적 및 분광학적 특성을 규명하였다[11]. LDH의 유기 음이온의 층간 삽입에 관한 연구는 진행되어왔으나 주로 음이온 교환반응에 의해서 이루어져왔다[12-14]. 본 연구에서는 LDH에 음이온성 유기화합물인 alkyl sulfonate를 공침전에 의한 직접 합성법(direct synthesis)에 의해서 층간 삽입 화합물을 합성하였고, 그 화합물의 구조를 규명하였다. 이러한 무기화합물에 유기화합물이 삽입된 복합재료의 합성은 나노기술(nano-technique)를 기초를 두고 있으므로 복합 신소재의 개발 및 고유한 성질을 이해하는데 중요한 자료가 되리라 생각된다.

## 2. 실험

Zn-Al-Cl 층상이중수산화물(이하, Zn-Al-Cl LDH)은 공침전법으로 합성하였다. 시약은 Aldrich 98 %  $ZnCl_2$ 와 Fluka 98 %  $AlCl_3$ 를 사용하였다. 전체 양이온의 농도는 0.5 M로 맞추고, 알루미늄의 몰분율( $x = [Al^{3+}] / ([Al^{3+}] + [Zn^{2+}])$ )은 0.25가 되도록  $ZnCl_2$ 와  $AlCl_3$ 의 적절한 양을 2구 둥근바닥 플라스크를 사용하여 3차 증류수 200 ml에 완전히 녹인다. 합성단계에서 물에 녹아 있는 이산화탄소나 공기중의 이산화탄소를 잡아 안정한 층상이중수산화물(Zn-Al- $CO_3$  LDH)을 이루므로 이러한 이산화탄소를 배제시키기 위해 용기내부에 있는 공기를 질소 가스로 치환시킨다. 외부와 완전히 차단시킨 후 자기교반하면서 금속 혼합 수용액에 1 M NaOH를 적가한다. NaOH의 적가시간은 1시간 정도로 하여  $pH = 7.5 \pm 0.2$ 로 맞춘다. 얻어진 흰색 고체의 결정성을 좋게 해주기 위해  $60^\circ C$ 로 가열하며 24시간 이상 자기교반

을 한다. 흰색 고체를 탈이온수로 충분히 씻어주면서 여과기로 거른 후 80°C에서 18시간 동안 건조시킨다. 마지막으로 고체를 막자사발로 곱게 갈아준다.

Alkyl sulfonate가 층간 삽입된 화합물의 합성은 공침전에 의한 직접 합성법으로 진행하였다. 직접 합성법에서 전체 양이온의 농도는 0.1 M로 맞추고, 알루미늄의 몰분율은 0.25이 되도록  $ZnCl_2$ 와  $AlCl_3$ 의 양을 3차 증류수 200 ml에 완전히 녹인다. Alkyl sulfonate의 농도는 알루미늄 농도의 2배 정도로 가하여 금속 혼합 수용액에 혼합한다. 용기 내부를 질소가스로 치환시킨 후 자기교반하면서 alkyl sulfonate와 금속 혼합 수용액에 1 M NaOH를 적가하여  $pH = 7.5 \pm 0.2$ 로 맞춘다. 반응을 충분히 유도하기 위해 70°C로 가열하면서 1주일 정도 자기교반을 한다. 흰색 고체를 탈이온수로 충분히 씻어주면서 여과기로 거른 후 80°C에서 18시간 동안 건조시킨다. 얻어진 고체를 막자사발로 곱게 갈아준다. Alkyl sulfonate로 사용된 hexane sulfonate (1-hexanesulfonic acid sodium salt;  $CH_3(CH_2)_5SO_3Na$ ), octane sulfonate (1-octanesulfonic acid sodium salt;  $CH_3(CH_2)_7SO_3Na$ ), decane sulfonate (1-decanesulfonic acid sodium salt;  $CH_3(CH_2)_9SO_3Na$ ), 그리고 dodecane sulfonate (1-dodecanesulfonic acid sodium salt;  $CH_3(CH_2)_{11}SO_3Na$ )는 Aldrich용 시약을 사용했다.

X-선 회절분석은  $Cu-K\alpha$ 를 광원으로 하는 Rigaku diffractometer를 사용하였다. Zn-Al-Cl LDH의 측정 조사속도는  $2\theta = 2.4 \text{ min}^{-1}$  이고, 측정 범위는  $2\theta = 5 \sim 70^\circ$  이고, alkyl sulfonate가 삽입된 층상이중수산화물의 측정 조사속도는  $2\theta = 1.2 \text{ min}^{-1}$  이고, 측정 범위는 (00 $\ell$ )선의 변화를 관찰하기 위해  $2\theta = 2 \sim 30^\circ$ 로 하였다.

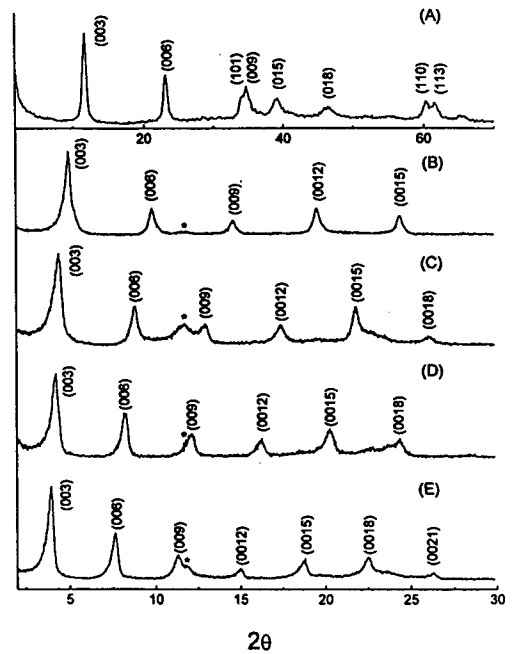


Fig. 1. X-ray power diffraction patterns and Miller indices of (A) Zn-Al-Cl LDH, (B) Zn-Al-HS LDH, (C) Zn-Al-OS LDH, (D) Zn-Al-DS LDH, and (E) Zn-Al-DDS LDH. \* represents (003) peak of unreacted Zn-Al-Cl LDH.

### 3. 결과 및 고찰

Zn-Al-Cl LDH와 alkyl sulfonate가 층간 삽입된 화합물의 분말 X-선 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. LDH의 각 층이 A, B, C라고 하면 LDH는 ABCABCA...의 마름모 결정계(rhombohedral system)로 채워진다. Fig. 1(A)의 분말 X-선 회절분석의 결과를 육방 결정계(hexagonal system)에 의해서 계산된 격자상수는  $a = 3.08 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.43 \text{ \AA}$ 이다. Fig. 1(A)에서 LDH의 첫 번째층인 A층과 두 번째층인 B층 사이에서 생기는 X-선 스펙트럼인 (003)회절 봉우리를 분석하면 Zn-Al-Cl LDH는 한 층의 거리가

7.81 Å인 층상구조 화합물이다. 또한 수산화아연의 층높이는 4.80 Å이므로 Zn-Al-Cl LDH의 층간거리는 3.01 Å가 된다[15].

Fig. 1(B)는 hexane sulfonate가 LDH에 삽입된 Zn-Al-HS LDH의 X-선 회절 스펙트럼이다. Fig. 1(B)의 Zn-Al-HS LDH의 X-선 회절 스펙트럼을 alkyl sulfonate가 삽입되지 않은 Zn-Al-Cl LDH의 X-선 회절 스펙트럼과 비교해보면 (003)회절 봉우리 뿐만 아니라 나머지 봉우리도  $2\theta$ 값이 작은 방향으로 이동했음을 확인할 수 있다. 또한 Zn-Al-HS LDH의 X-선 회절 스펙트럼을 분석한 결과 (003)부터 (003)의 고차(higher-order)인 (006), (009), (0012), (0015)까지의 회절 봉우리가 나타남을 확인하였다. 이것은 전형적인 평면 결정체에서 나타나는 X-선 회절 스펙트럼의 모양새임을 알 수 있다. Fig. 1(B)의 (003)회절 봉우리로부터 Zn-Al-HS LDH의 한 층의 높이는 18.26 Å임을 확인되었다. 이 때 LDH 층의 자체 높이는 4.80 Å이므로 LDH의 Cl<sup>-</sup>이온과 H<sub>2</sub>O가 hexane sulfonate로 치환되면서 층간거리는 3.01 Å에서 13.46 Å로 증가했음을 알 수 있다.

Hexane sulfonate가 LDH에 삽입된 Zn-Al-HS LDH의 구조는 hexane sulfonate의 분자의 크기와 Zn-Al-HS LDH의 X-선 회절 스펙트럼에서 얻은 층간의 거리를 비교하면 쉽게 규명될 것이다. Hexane sulfonate의 분자의 길이는 Alchemy 프로그램을 통해서 구했다[16]. Hexane sulfonate의 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 치환기의 산소원자에서 반대편의 메틸그룹의 수소원자 사이의 길이는 10.0 Å임을 확인하였다. 따라서 산소원자의 반데르발스 반경 1.4 Å와 수소원자의 반데르발스 반경 1.2 Å을 더하면 12.6 Å가 된다[17]. Hexane sulfonate의 분자의 길이는 Zn-Al-HS LDH의

층 사이의 높이 13.46 Å보다 약 0.86 Å정도 작으나 거의 일치함을 확인할 수 있다. 따라서 hexane sulfonate는 LDH의 층 사이에 수직으로 결합되어 있으리라 생각된다. 또한 LDH층은 위와 아래층에 양이온이 있고 양이온의 간격은 결정상수의 a값에 의해서 알 수 있다. LDH(x=0.25)인 경우 각 층에서의 양이온 사이의 거리는 약 12.3 Å이다. 아래층의 양이온은 위층의 두개의 양이온의 대략적으로 1/3의 위치에 있음을 알 수 있다. 따라서 LDH의 위와 아래 양층에 여분의 양이온이 존재하고 hexane sulfonate는 음이온이 분자의 한쪽에만 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 치환기가 있으므로 hexane sulfonate의 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 치환기가 LDH의 양쪽층의 양이온과 번갈아가면서 결합을 하고 있으리라 생각된다. 그리고 hexane sulfonate는 LDH의 양쪽층에 수직되게 배열하고 있을 것이다. 이와같은 결과를 정리하면 hexane sulfonate가 층간 삽입된 Zn-Al-HS LDH의 구조는 Fig. 2와 같으리라 생각된다.

Fig. 1(C), 1(D)와 1(E)는 각각 octane sulfonate, decane sulfonate, dodecane sulfonate가 LDH에 삽입된 Zn-Al-OS LDH, Zn-Al-DS LDH와 Zn-Al-DDS LDH의 X-선 회절 스펙트럼이다. Zn-Al-OS LDH, Zn-Al-DS LDH와 Zn-Al-DDS LDH의 X-선 회절 스펙트럼은 Zn-Al-HS LDH의 X-선 회절 스펙트럼과 매우 비슷함을 알 수 있다. 단지 alkyl sulfonate의 분자의 길이가 hexane에서 dodecane으로 증가함에 따라서 (003)회절 봉우리 뿐만 아니라 나머지 봉우리도  $2\theta$ 값이 작은 방향으로 약간씩 이동했음을 확인할 수 있다. Zn-Al-DDS LDH의 X-선 회절 스펙트럼의 봉우리를 분석한 결과 (003)부터 (0021)까지의 회절 봉우리가 나타남을 확인하였다. Fig. 1(C), 1(D)와 1

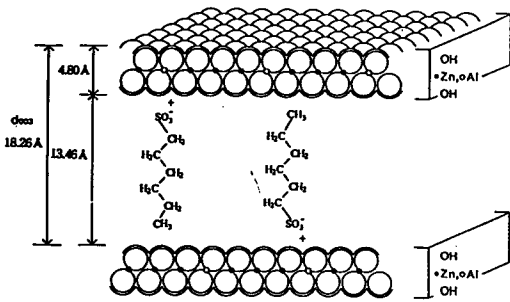


Fig. 2. Schematic illustration of the orientation of Zn-Al-HS LDH.

(E)의 X-선 회절 스펙트럼의 (003) 회절 봉우리로 부터 Zn-Al-OS LDH, Zn-Al-DS LDH 와 Zn-Al-DDS LDH의 한 층의 높이는 각각 19.90 Å, 20.83 Å, 22.31 Å임을 확인하였다. 이 때 LDH 층의 자체 높이는 4.80 Å 이므로 Zn-Al-OS LDH, Zn-Al-DS LDH와 Zn-Al-DDS LDH의 층간거리는 각각 15.10 Å, 16.03 Å, 17.51 Å임을 확인할 수 있다. 또한 Alchemy 프로그램을 통해서 얻은 octane sulfonate, decane sulfonate, 그리고 dodecane sulfonate의 분자의 길이는 각각 15.1 Å, 17.6 Å, 20.1 Å임을 확인하였다. Dodecane sulfonate의 경우처럼 분자의 길이가 증가할수록 분자의 길이보다도 LDH의 층간거리가 약간씩 작아짐을 알 수 있다. 따라서 분자가 정확히 LDH층에 수직될 수가 없으므로 약간씩 수직 각도에서 휘어진 상태로 결합되었으리라 생각된다. Alkyl sulfonate의 분자의 구조는 탄소와 탄소의 단일 결합으로 이루어져 있기 때문에 분자의 자유로운 회전이 가능하므로 분자가 약간 휘어지는 상태로 존재하는 것은 가능하다. 그러나 LDH에 alkyl sulfonate가 층간 삽입된 화합물의 층간거리는 alkyl sulfonate의 길이가 증가하는 정도에 비례해서 증가함을 알 수 있다. 따라서 alkyl sulfonate가 층

간 삽입된 LDH의 구조는 Fig. 2와 거의 비슷하며 alkyl sulfonate의 길이에 비례해서 층간거리만 증가하는 모양을 가지리라 예측된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 유기화합물인 alkyl sulfonate를 촉매로 널리 응용되고 있는 층상화합물 LDH에 삽입한 유기-무기 복합재료를 합성하였다. 합성된 화합물의 X-선 회절 스펙트럼의 분석결과로 부터 alkyl sulfonate가 서로 반대방향으로 배열하면서 LDH층에 수직되게 결합하고 있음을 확인하였다. 그리고 LDH의 층간거리는 alkyl sulfonate가 삽입되지 않은 LDH의 3.01 Å에서 alkyl sulfonate가 삽입되면서 hexane sulfonate부터 dodecane sulfonate로 분자의 크기가 증가함에 따라서 13.46 Å에서부터 17.51 Å까지 증가함을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 논문은 교육부 기초과학연구소 학술조성연구비(BSRI-96-3404)에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] M. Orgawa and K. Kuroda, Chem. Rev. 95 (1995) 399.
- [ 2 ] W.T. Reichle, Chemtech. (1986) 58.
- [ 3 ] C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, F. Trifiro and A. Vaccari, J. Catal.

- 85 (1984) 260.
- [ 4 ] A. Cervilla, A. Corma, V. Fornes, E. Llopis, P. Palanca, F. Rey and A. Ribera, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 1595.
- [ 5 ] T.G. Kwon, G.A. Tsigdinos and T.L. Pinnavaia *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3653.
- [ 6 ] C.J. Serna, J.L. White and S.L. Hem, *J. Pharma. Sci.* 67 (1978) 324.
- [ 7 ] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra and J. Primo, *J. Catal.* 151 (1995) 60.
- [ 8 ] K. Itaya, H.C. Chang and I. Uchida, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 624.
- [ 9 ] S. Cooper and P.K. Dutta, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 114.
- [10] M.D. Newsham, E.P. Giannelis, T.J. Pinnavaia and D.G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3885.
- [11] S.W. Rhee, M.J. Kang and H.C. Moon, *J. Korean Chem. Soc.* 39 (1995) 627.
- [12] S. Carlino and M.j. Hudson, 5 (1995) 1433.
- [13] K. Chibwe and W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 926.
- [14] H.P. Boehm, J. Steinle and C. Vieweger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 265.
- [15] S. Miyata and A. Okada, *Clays Clay Miner.* 25 (1977) 14.
- [16] 최종인, 이명진, 김범모, 오원석, *화학 교육* 21 (1994) 41.
- [17] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., p. D-190.