

도데칸술폰이 삽입된 금속 화합물, $[M(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$ ($M=Co, Cu$)의 층상 구조의 열적 성질

허영덕, 박성훈*, 전태현

단국대학교 화학과, *고려대학교 화학과

Thermal Behavior of the Layered Structure in Metal- dodecanesulfonate intercalation compounds, $[M(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$ ($M=Co, Cu$)

Y. D. Huh, S. H. Park* and T. H. Jun

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

* Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

Abstract

The synthesis and characterization of intercalated compound of dodecanesulfonate into hydrated metal, $[M(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$ ($M=Co, Cu$) was presented. The compounds shows a layered structure which was determined by powder X-ray diffraction. Thermal behavior of the layered structure was investigated using thermal analysis, and FT-IR spectroscopy by varying the temperature. The increase in layer spacing of the products by increasing the temperature is also checked by X-ray diffraction. We can suggest three kinds of layered structure by varying the temperature, which is accompanied by changing the intercalated dodecanesulfonate from the monolayer to the bilayer structure or changing the tilt angle.

1. 서 론

고체 화합물중 판상구조의 층상화합물은 구조적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다¹⁻³⁾. 최근에는 무기 화합물의 성질과 유기 화합물의 성질을 상호 보완 할 수 있는 무기-유기 혼성물질에 대한 관심이 높아지고 있다. 대부분의 2차원 층상 무기-유기 혼성화합물은 2차원의 무기화합물에 유기화합물을 층간삽입 시키는 방법으로 주로 행하여졌

다⁴⁻⁷⁾. 이들 화합물의 층간거리는 층간 삽입된 유기 화합물의 길이에 주로 의존한다⁸⁻¹⁰⁾. 그러나 하나의 유기화합물을 무기 층상화합물에 층간 삽입시킨 후 외부의 조건(온도, 압력, pH 등)을 변화시키면서 층간 거리를 조절하는 연구는 거의 진행되지 않았다. 진정한 의미에서의 층간거리의 조절을 하려면 화학적이나 물리적인 변화를 화합물에 가해서 층간거리를 변하게 해야 할 것이다.

본 연구에서는 수화된 금속화합물에 유기화합물

인 도데칸술폰을 층간 삽입시킨 무기-유기 혼성화합물을 합성한 후, 이 화합물에 외부 온도를 변화시키면서 무기-유기 혼성화합물의 층 거리를 측정하였다. 대부분의 화합물은 온도를 올리면 층 사이에 있는 물분자가 빠지면서 층 거리가 감소하는 경향을 보이지만, 본 연구에서 합성한 화합물은 층 거리가 반대로 증가함을 확인하였다. 따라서 온도가 증가함에 따라서 단순히 층 사이에 있는 물분자가 빠져서 층 거리가 변하는 것이 아니며, 무기화합물의 표면 층의 구조가 변하면서 층 사이에 있는 유기화합물인 알킬술폰의 구조적 변화가 생겨서 층 거리가 변한다고 판단된다. 이와 같이 온도에 따라서 표면 층의 구조가 변함과 동시에 층 거리의 조절이 가능한 화합물에 대한 연구는 거의 없으므로 이러한 성질을 이해하는 것은 향후 이와 유사한 화합물의 합성 및 이들의 고유한 성질을 이해하는데 중요한 자료가 되리라 생각된다.

2. 실험방법

무기-유기 혼성 층상화합물은 0.1M $MCl_2 \cdot nH_2O$ ($M=Co$ 의 경우 $n=6$ 이고 $M=Cu$ 의 경우 $n=2$) 수용액에 0.2M $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 수용액을 천천히 첨가하여 60°C 정도로 가열하며 3일간 자기교반을 한 후 다시 상온에서 2일간 자기교반을 하였다. 이때 Co 의 경우 핑크빛, Cu 의 경우 청자색의 분말 형태의 시료를 얻었다. 얻어진 고체를 탈이온수로 충분히 씻어주면서 여과기로 거른후 상온에서 24시간 동안 건조시킨다. 마지막으로 고체를 막자사발로 곱게 갈아준다

구조분석은 LiF 단색화장치가 달린 SIMENS Diffraktometer D5000 분광기를 이용하여 얻었다. 사용된 조사광은 $Cu K\alpha$ 선이고, 측정 범위는 $2\theta = 2 \sim 20^\circ$ 로 하였다. 온도에 따른 층상구조의 변화를 확인하기 위해 각 온도에서 10분 정도의 열적 평형시간을 두고 X-선 회절스펙트럼을 측정하였

다. 그리고 여러 온도에서 측정된 적외선 스펙트럼은 Bomem DA8-12 FT-IR을 사용하여 얻었다. 열적 안정성과 열적 변화를 알아보기 위해 25°C에서 500°C까지 Instrument 2050 TGA를 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

무기-유기 혼성 층상화합물인 $[M(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$ 는 $MCl_2 \cdot nH_2O$ ($M=Co, Cu$) 수용액에 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 수용액을 천천히 첨가하여 합성을 하였다. $MCl_2 \cdot nH_2O$ 는 물에 잘 녹으나 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 는 상온에서 잘 녹지 않으므로 60°C로 가열하여 녹인 후에 사용하였다. 합성된 무기-유기 혼성 층상화합물인 $[M(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$ 는 먼저 금속이 수용액 상태로 녹으면서 물이 리간드로 작용하여 착이온, $[M(H_2O)_6]^{2+}$ 을 이루고 이때 수용액중에 녹아있는 유기물의 친수성기인 $-SO_3^-$ 음이온이 금속 착화합물과 자기접합(self-assembly)하여 얻어지는 염(salt) 형태의 화합물이다. 그러나 보통의 경우 층상구조물질을 만들지 않는 것이 일반적이나 이 경우 유기물의 소수성기의 탄소 사슬이 길기 때문에 유기물간의 반데르발스(van der Waals) 결합이 커지기 때문에 유기분자층과 무기분자층이 층층이 쌓인 2차원적인 층상구조를 갖게 된다. 즉 이 화합물의 층상구조를 만드는 요인은 유기물질의 소수성 인력(hydrophobic interaction)과 중심금속의 성질에 따라 달라짐을 알 수 있다. 중심금속의 성질에 따른 변화를 알아보기 위해 Co 와 Cu 를 사용하였다.

3. 1. $[Co(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$ 의 열적 성질

수화된 코발트에 도데칸술폰이 삽입된 화합물의 층상구조를 확인하기 위해 2θ 를 $2 \sim 20^\circ$ 까지 상온에서 분말 X-선 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 전형적인 층상구조를 가진

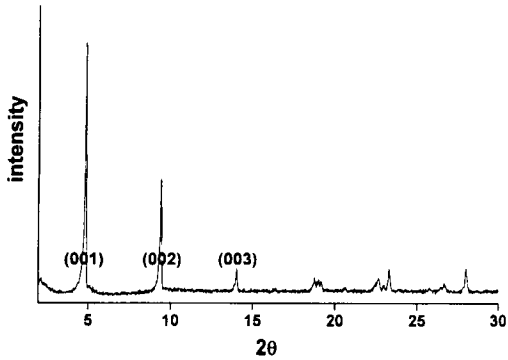


Fig. 1. X-ray diffraction pattern and Miller index of $[Co(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$ at room temperature.

다. 정확한 결정구조는 알 수 없지만 결정상수의 c 값은 정확히 구할 수 있으므로, 본 논문의 결과를 해석하는데 가장 중요한 층간 거리를 계산하고, 데이터를 해석하는데는 전혀 문제가 없다. 온도를 높여가면서 층간 거리가 어떻게 달라지는지를 확인하기 위해 온도를 35, 40, 50, 60, 80, 100, 150, 200, 250°C로 변화시키면서 X-선 회절 패턴을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

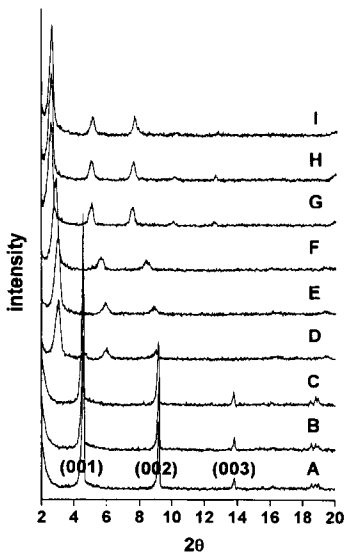


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $[Co(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$ at (A) 35°C, (B) 40°C, (C) 50°C, (D) 60°C, (E) 80°C, (F) 100°C, (G) 150°C, (H) 200°C, and (I) 250°C.

Fig. 2의 X-선 회절 패턴을 살펴보면 35°C ~ 50°C (구간 1), 60°C ~ 100°C (구간 2), 150°C ~ 250°C (구간 3)의 3개의 구간으로 그 거동을 구분 할 수 있다. 구간 1에서 구간 2를 거쳐 구간3으로 갈수록 (001) 회절 봉우리와 고차 회절봉우리도 2θ 값이 작은 방향으로 이동했음을 알 수 있다. 이는 구간 1에서 구간 3으로 갈수록 층 거리가 증가함을 의미한다. 온도 구간 1에서 구간 3까지 계산된 격자상수인 c 의 평균값은 각각 19.4 Å, 29.7 Å, 그리고 34.0 Å이다. 따라서 화합물의 층의 거리가 늘어나는 것은 코발트층 사이에 삽입된 도데칸술폰의 구조적 변화가 생기면서 층 거리가 변함을 알 수 있다.

이 물질의 열적 안정성을 확인하기 위해 열무게 분석(TGA)를 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 무게 변화에 있어서 3단계의 변화가 측정되는데 첫 단계는 약 60°C에서, 두 번째는 약 110°C, 마지막은 약 400°C에서 일어난다. 첫 단계는 유기물 사이에 있는 물이 제거되는 단계이며 두 번째 단계는 코발트 이온에 결합된 물이 제거되는 단계로 110°C에서 일어난다. 그리고 마지막은 유기물이 제거되는 단계로 상당한 무게가 없어지는 것을 알 수 있다. 이때가 층상구조가 깨지는 온도라 할 수 있다.

물이 제거되는 과정은 FT-IR 스펙트럼에서 관측할 수 있다. Fig. 4는 온도에 따른 화합물의 적외선 스펙트럼이다. 이것으로부터 화합물에 포함되어 있는 작용기를 알 수 있다. 특히 적외선 스펙

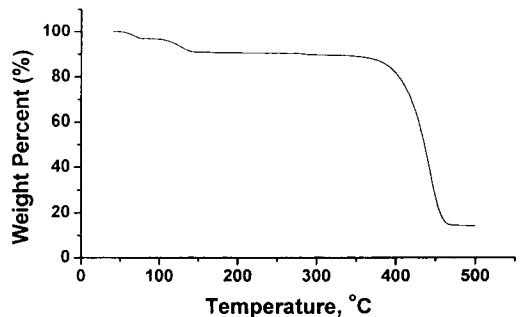


Fig. 3. TGA curve of $[Co(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$.

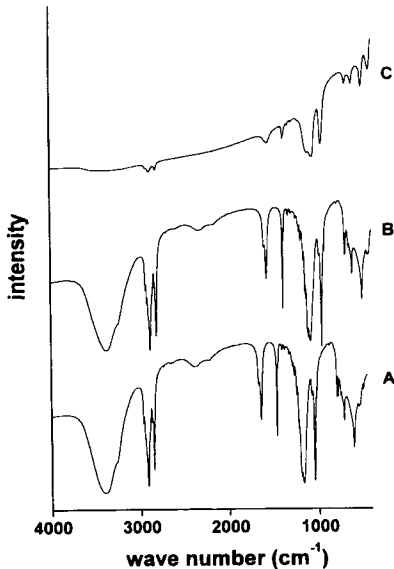


Fig. 4. FT-IR spectra of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ at (A) 30°C, (B) 60°C, and (C) 100°C.

트럼의 $3300\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 영역에서 나타나는 넓은 폭의 봉우리는 물분자의 수산화기의 신축운동 때문에 나타나는 특성 신호이다. 이 신호의 존재로부터 화합물에 물분자가 존재하는지 여부를 확인할 수 있다. 30°C와 60°C에서는 이 신호가 나타나게 되나 온도가 높아질수록 물의 신호가 감소되면서 100°C 근처에서는 이 신호가 완전히 사라진다.

이와 같은 일련의 온도에 대한 XRD 데이터와 TGA 그리고 FT-IR 스펙트럼으로부터 다음과 같은 결론을 도출할 수 있다. 즉 온도구간 1에서는 물분자가 코발트 이온에 리간드로 결합된 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 착이온 형태로 유기물과 자기접합 되어 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 조성식을 갖는 형태로 존재할 것이다. 온도가 높아짐에 따라 약 60°C 근처에서 유기물 사이에 포함되어 있는 물분자가 빠져나가 유기물의 배열이 달라지게 되며 이때 X-선 회절 패턴에 변화(온도구간 2)를 가져오게 한다. 온도가 더 높아져 약 100°C 근처에서 금속과 결합된 물이 빠져나감에 따라 금속층과 유기물간의 결합에 변화가 오게 된다. 즉 탈수화된 금

속이온과 도데칸술폰 이온간의 직접결합된 형태인 $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2$ 이 생기게 됨을 알 수 있다. 이것이 온도구간 3에서의 X-선 회절 패턴의 변화를 가져온다. Fig. 2에서 측정된 데이터로부터 온도에 따라 층간 거리의 계산치를 나타내면 Fig. 5와 같다. Fig. 5로부터 3가지 형태의 구조가 있음을 알 수 있다. Fig. 5로부터 앞에서 내린 결론에 입각하여 각 온도구간에 대한 유기물층의 배열을 예상할 수 있다.

화합물의 구조는 도데칸술폰의 크기와 X-선 회절 스펙트럼에서 얻은 층의 거리를 비교하면 쉽게 규명될 것이다. 도데칸술폰의 길이는 Alchemy 프로그램을 통해서 구했다¹¹⁾. 도데칸술폰의 SO_3^- 치환기의 산소원자에서 반대편의 메틸그룹의 수소원자 사이의 길이는 17.5Å임을 확인하였다. 따라서 산소원자의 반데르발스 반경 1.4Å와 수소원자의 반데르발스 반경 1.2Å을 더하면 20.1Å가 된다¹²⁾. 이때 계산된 도데칸술폰의 길이는 탄소와 탄소와의 결합이 모두 트랜스 상태로 존재한다고 가정하고 계산한 값이다. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3]_2^-$ 의 구조에서 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층의 크기는 정확히 알 수가 없다. 그러나 Tolbert 등은 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 크기가 6.5Å임을 실험으로 구했다¹³⁾. 이때 Fe^{2+} 이온의 지름 1.48Å이고 Co^{2+} 이온의 지름 1.44Å이므로, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 크기는 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 크기와 거의 같은 6.5Å이 될 것이다¹⁴⁾. Fig. 5에서 얻은 층의 거리는 온도 구간 1 (35~50°C), 구간 2 (60

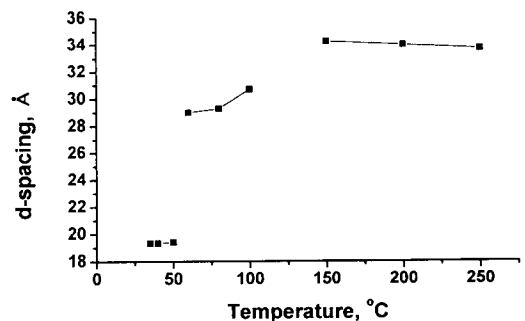


Fig. 5. Change in d spacing for $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with temperature.

~100°C), 구간 3 (150~250°C)에서 각각 19.4Å, 29.7Å, 그리고 34.0Å의 값을 갖는다.

적외선 스펙트럼으로부터 확인했듯이, 구간 1과 2에서는 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 무기층에 도데칸솔폰 이온이 이온 결합되고, 온도 구간 3에서는 Co^{2+} 에 직접 도데칸솔폰이 결합을 하고 있다. 온도 구간 1과 2에서는 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 층에 도데칸솔폰 이온이 이온 결합되어 있으므로, 실험에서 구한 층 거리에서 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 층의 크기인 6.5Å를 빼면 층간 거리가 된다. 온도 구간 1과 2에서 각각 층간 거리는 12.9Å과 23.2Å이 된다. 도데칸솔폰의 길이는 20.1Å이다. 구간 1에서는 층간거리가 도데칸솔폰의 길이보다 훨씬 작으나, 구간 2에서는 층간거리가 도데칸솔폰의 길이보다 약간 큼을 알 수 있다. 만약에 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 층 안에 있는 도데칸솔폰이 이중 층(bilayer) 구조를 하고 있다면, 구간 1과 2에서 도데칸솔폰의 분자축은 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 층의 평면구조에서 $18.7^\circ [\sin^{-1}(12.9/40.2)]$ 와 $35.2^\circ [\sin^{-1}(23.2/40.2)]$ 로 각각 세워져 있게 된다. 그러나, 구간 1에서 도데칸솔폰의 분자축이 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 층의 평면구조에서 18.7° 로 세워져 있다는 것은 도데칸솔폰의 분자축이 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 층의 평면구조에서 거의 붙어서 누워있는 상태를 의미한다. 이것은 도데칸솔폰의 소수성의 알킬기가 수화된 코발트층(친수성)에 붙어 있는 상태이므로 사실상 불가능하다. 따라서 구간 1에서는 도데칸솔폰이 단일 층(monolayer)으로 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 층에 삽입되는 형태로 존재하리라 예측된다. 만약 단일 층 구조를 가진다면 구간 1에서 도데칸솔폰의 분자축은 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 층에 $39.9^\circ [\sin^{-1}(12.9/20.1)]$ 로 세워져 있게 된다.

구간 2에서는 층간거리가 도데칸솔폰의 길이보다 약간 크므로 층 사이에 삽입된 도데칸솔폰이 이중 층 구조도 가능하게 될 것이다. 유기물 사이의 물이 제거되면서 도데칸솔폰의 배열을 이중 층 구조로 변형시킨 결과로 예상된다. 따라서 위의 계산 결과와 같이 구간 2에서는 도데칸솔폰의 분자축은

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 층의 평면구조에서 $35.2^\circ [\sin^{-1}(23.2/40.2)]$ 로 각각 세워져 있는 이중 층 구조를 가지게 될 것이다.

구간 3에서는 Co^{2+} 에 직접 도데칸솔폰이 직접 결합을 하고 있으므로, Co^{2+} 의 지름 1.4Å에 도데칸솔폰의 길이 20.1Å를 더하면 21.5Å이 된다. 실험에서 구한 층 거리는 34.0Å이다. 이것은 Co^{2+} 의 지름에 도데칸솔폰의 길이를 더한 21.5Å보다 훨씬 크다. 만약에 Co^{2+} 에 결합된 도데칸솔폰이 완전히 퍼져서 층에 수직으로 결합된다고 해도 실험에서 얻은 층의 거리보다 훨씬 작다는 것을 알 수 있다. 따라서 Co^{2+} 에 결합된 도데칸솔폰이 이중 층으로 존재함을 의미한다. 도데칸솔폰이 서로 마주보는 이중 층 구조를 가지면서 완전히 층에 수직으로 있다면 층간거리가 41.6Å ($1.4Å + 2 \times 20.1Å$)이 된다. 따라서 실험에서 구한 층 거리인 34.0Å은 41.6Å보다 작으므로 이중 층의 도데칸솔폰이 코발트층에 대해서 완전히 수직으로 존재할 수가 없다. 즉, 코발트 이온층에 도데칸솔폰이 이중 층 구조를 유지하면서 약간 누워있는 상태가 될 것이다. 온도 구간 3에서 도데칸솔폰의 분자축은 화합물의 평면구조에서 $54.8^\circ [\sin^{-1}(34.0/41.6)]$ 의 경사각(tilt angle)으로 세워져 있게 된다.

3. 2. $[Cu(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$ 의 열적 성질

수화된 구리에 도데칸솔폰이 삽입된 화합물의 온도에 대한 구조를 확인하기 위해 온도를 35, 40, 50, 60, 80, 100, 150, 200°C로 변화시키면서 X-선 회절 패턴을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서도 35°C~50°C (구간 1), 60°C~100°C (구간 2), 150°C~200°C (구간 3)의 3개의 구간으로 그 거동을 구분 할 수 있다. 이 경우에도 역시 구간 1에서 구간 3으로 갈수록 층 거리가 증가함을 알 수 있다. 온도 구간 1에서 구간 3까지 계산된 격자상수인 c 의 평균값은 각각 22.8Å, 31.2Å, 그리고 39.0Å이다. 코발트의 경우보다 더

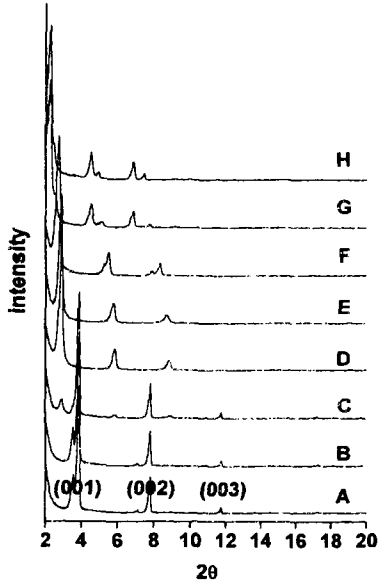


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ at (A) 35°C, (B) 40°C, (C) 50°C, (D) 60°C, (E) 80°C, (F) 100°C, (G) 150°C, and (H) 200°C.

큰 격자상수 값을 갖는다.

이 물질의 열무게분석(TGA)를 측정한 결과(Fig. 7)와 FT-IR 스펙트럼의 결과(Fig. 8) 모두 코발트와 모두 같은 결과와 같은 경향을 보임을 알 수 있다. 즉 온도구간 1에서는 물분자가 코발트 이온에 리간드로 결합된 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 착이온 형태로 유기물과 자기결합되어 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 조성식을 갖는 형태로 존재할 것이다. 온도가 높아짐에 따라 약 60°C 근처에서 유기물 사이

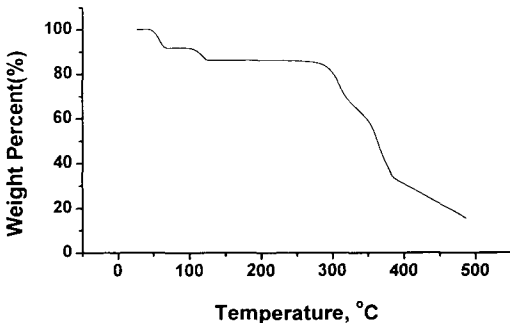


Fig. 7. TGA curve of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

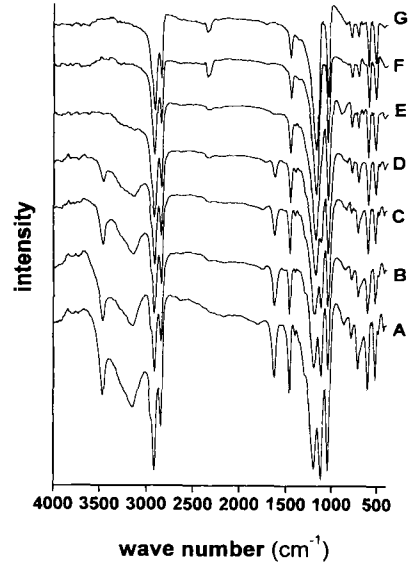


Fig. 8. FT-IR spectra of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ at (A) 40°C, (B) 60°C, (C) 80°C, (D) 100°C, (E) 120°C, (F) 160°C, and (G) 200°C.

에 포함되어있는 물분자가 빠져나가 유기물의 배열이 달라지게 되며 이때 X-선 회절 패턴에 변화(온도구간 2)를 가져오게 한다. 온도가 더 높아져 약 100°C 이상에서 금속과 리간드로 작용하는 물이 빠져나감에 따라 금속층과 유기물간의 결합에 변화가 오게 된다. 즉 금속이온과 도데칸술폰 이온간의 직접결합된 형태인 $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2$ 이 생기게 됨을 알 수 있다. 이것이 온도구간 3에서의 X-선 회절 패턴의 변화를 가져온다. Fig. 6에서 측정된 데이터로부터 온도에 따라 층간 거리의 계산치를 나타내면 Fig. 9와 같다. Fig. 9로부터 3가지 형태의 구조가 있음을 알 수 있다. 앞에서 내린 결론에 입각하여 각 온도구간에 대한 유기물의 배열을 예상할 수 있다.

앞에서 구한 것처럼 Cu^{2+} 이온의 지름도 1.4Å으로 Fe^{2+} 와 같으므로 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 크기도 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 크기와 거의 같은 6.5Å이 될 것이다¹⁴⁾. 온도 구간 1과 2에서는 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층에 도데칸술폰 이온이 이온 결합되어 있으므로, 실험에서 구한 층 거리에서 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층의 크기인

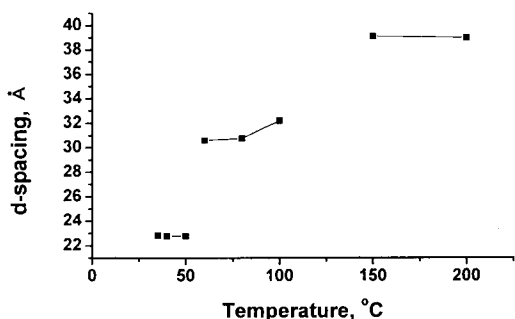


Fig. 9. Change in d spacing for $[Cu(H_2O)_6](C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot xH_2O$ with temperature.

6.5Å를 빼면 층간거리는 각각 16.3Å과 24.7Å이 된다. 도데칸술폰의 길이는 20.1Å이다. 구간 1에서는 층간거리가 도데칸술폰의 길이보다 훨씬 작으나, 구간 2에서는 층간거리가 도데칸술폰의 길이보다 약간 큼을 알 수 있다. 만약에 $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 층 안에 있는 도데칸술폰이 이중 층 구조를 하고 있다면, 구간 1에서 도데칸술폰의 분자축은 $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 층의 평면구조에서 23.9° [$\sin^{-1}(16.3/40.2)$]로 세워져 있게 된다. 구간 1에서 도데칸술폰의 분자축이 $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 층의 평면구조에서 23.9° 로 세워져 있다는 것은 도데칸술폰의 분자축이 $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 층의 평면구조에 거의 붙어서 누워있는 상태를 의미한다. 이것은 도데칸술폰의 소수성의 알킬기가 수화된 구리층(친수성)에 붙어 있는 상태이므로 사실상 불가능하다. 따라서 구간 1에서는 도데칸술폰이 단일 층으로 $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 층에 삽입되는 형태로 존재하리라 예측된다. 만약 단일 층 구조를 가진다면 구간 1에서 도데칸술폰의 분자축은 $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 층에 54.2° [$\sin^{-1}(16.3/20.1)$]로 세워져 있게 된다. 코발트의 경우와 비교할 때 보다 유기물이 경사각이 더 크다. 구간 2에서는 층간거리가 도데칸의 길이보다 4.6Å 크므로 층 사이에 삽입된 도데칸술폰이 이중 층 구조가 가능할 것이다. 유기물 속의 물이 제거되면서 도데칸술폰의 배열을 이중 층 구조로 변형시킨 결과로 예상된다. 따라서 위의 계산결과와 같이 구간 2에서는 도데칸

술폰의 분자축은 $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 층의 평면구조에서 37.9° [$\sin^{-1}(24.7/40.2)$]로 세워져 있는 이중 층 구조를 가지게 될 것이다.

구간 3에서는 Cu^{2+} 에 직접 도데칸술폰이 직접 결합을 하고 있으므로, Cu^{2+} 의 지름 1.4Å에 도데칸술폰의 길이 20.1Å를 더하면 21.5Å이 된다. 실험에서 구한 층 거리는 39.0Å이다. 이것은 Cu^{2+} 의 지름에 도데칸술폰의 길이를 더한 21.5Å보다 훨씬 크다. 따라서 Cu^{2+} 에 결합된 도데칸술폰이 이중 층으로 존재함을 의미한다. 도데칸술폰이 서로 마주보는 이중 층 구조를 가지면서 완전히 층에 수직으로 있다면 층간거리가 41.6Å ($1.4\text{Å} + 2 \times 20.1\text{Å}$)이 된다. 따라서 구리이온 층에 도데칸술폰이 이중 층 구조를 유지하면서 약간 누워있는 상태가 될 것이다. 온도 구간 3에서 도데칸술폰의 분자축은 화합물의 평면구조에서 69.6° [$\sin^{-1}(39.0/41.6)$]의 경사각으로 세워져 있게 된다. 따라서 온도구간 2에서 3으로의 전이는 리간드 물이 제거되면서 같은 이중 층 구조에서 경사각만을 증가시킨 변화로 예상할 수 있다.

위 실험에서처럼 동일한 유기물이 같은 이온크기의 Co와 Cu에 삽입된 화합물의 두 경우를 비교하면, Cu가 더 큰 층간거리를 갖으며 경사각도 더 큰 값을 갖는다. 그 이유는 금속의 서로 다른 특성에 의한 것으로 보통 Co^{2+} 나 Cu^{2+} 와 같은 금속은 여섯자리 배위결합에서 Jahn-Teller 효과 때문에 4개의 층상결합은 보다 단단히, 그리고 위와 아래에서 배위결합되는 2개는 느슨히 결합하는 4+2 배위결합을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서도 Co와 비교할 때 c 축으로의 길이가 더 느슨하게 결합되어 층상길이가 증가하고 경사각 또한 증가하는 특성을 보여주고 있다. 본 연구의 결과를 개략적으로 그리면 Fig. 10과 같이 되고, 이것을 요약하여 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서는 친수성과 소수성을 갖는 긴 사슬이 있는 유기물질의 특성을 이용하여 유기물-무기물의 혼성 층상구조물질을 합성할 수 있었다. 이

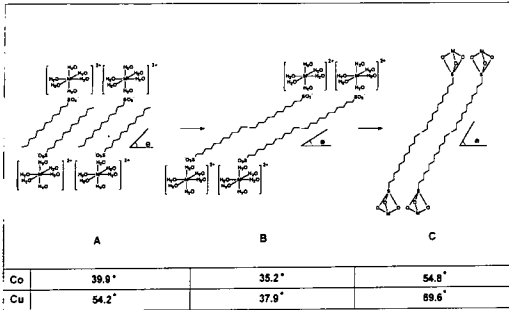


Fig. 10. Schematic illustrations of the products at (A) stage 1 (35°C ~ 50°C), (B) stage 2 (60°C ~ 100°C), and (C) stage 3 (150°C ~ 250°C).

Table 1. Experimental results for the products

		Co	Cu
stage1 [Cu(H ₂ O) ₆](C ₁₂ H ₂₅ SO ₃) ₂ ·xH ₂ O	공간배열	단일층	단일층
	경사각	39.9°	54.2°
stage2 [Cu(H ₂ O) ₆](C ₁₂ H ₂₅ SO ₃) ₂	공간배열	이중층	이중층
	경사각	35.2°	37.9°
stage3 M(C ₁₂ H ₂₅ SO ₃) ₂	공간배열	이중층	이중층
	경사각	54.8°	69.6°

때 층상구조물질을 갖게 하는 두 가지 큰 요인은 유기물간의 소수성 인력과 금속과 유기물간의 자기접합 능력에 의함을 알 수 있었다. 또한 온도를 변화시키면서 층상화합물의 층 거리를 조절 가능함을 확인하였다. 이는 층상화합물의 층 거리를 조절할 때 유기물의 길이를 조절하여 층 거리를 변화시키는 종래의 방법과는 전혀 다른 시도이다. 또한 주 요인은 유기물 사이의 물 제거와 금속과 결합된 물의 제거 과정에서의 유기물의 배열이 달라진 것으로, 종래의 삽입화합물에서는 별로 관측할 수 없었던 실험 사실이다. 또한 유기물의 배열이 단일 층에서 이중 층으로, 그리고 동일한 이중 층에서도 경사각이 더 커진 다른 형태의 이중 층의 변화를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 수화된 전이금속에 도데칸술폰이 자기접합으로 결합하면서 층상구조를 이루는 층상화합물을 합성하였다. 또한 이 물질들의 온도에 따른 층상 구조변화를 XRD, TGA와 FT-IR을 이용하여 3구간으로 나누어 다음과 같이 설명할 수 있었다. 온도구간 1에서는 화합물이 [M(H₂O)₆](C₁₂H₂₅SO₃)₂·xH₂O (M=Co, Cu)의 조성을 가지며, [M(H₂O)₆]²⁺ 층에 삽입된 도데칸술폰은 단일층 구조를 한다. 온도구간 2에서는 유기물 사이의 물이 제거되면서 [M(H₂O)₆](C₁₂H₂₅SO₃)₂의 조성을 가지며 삽입된 도데칸술폰은 이중층 구조를 한다. 온도구간 3에서 금속에 결합된 물이 제거되면서 M²⁺에 직접 도데칸술폰이 결합된 M(C₁₂H₂₅SO₃)₂의 조성을 가지며 도데칸술폰의 경사각이 증가된 이중층 구조를 하고 있다.

본 연구에서는 온도가 변하면서 층 안에 있는 도데칸술폰이 각기 다른 공간 배열에 하게 되고, 화합물의 층 거리가 크게 변함을 확인하였다. 금속의 종류에 따라 그 길이가 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 똑같은 크기의 유기물을 삽입한 Co와 Cu의 두 경우를 비교하면, Cu가 더 큰 층상거리를 갖으며 경사각도 더 큰 값을 갖는다. 본 연구의 결과와 같이 무기층의 평면구조의 변화에 따른 도데칸술폰의 공간 배열을 임의적으로 조절하는 것은 향후 새로운 성질의 층상화합물의 합성에 매우 중요한 자료를 제공할 것이다.

참 고 문 헌

1. M. Ogawa and K. Kuroda, Chem. Rev. 95 (1995) 399.
2. T.J. Pinnavaia, Science 220 (1983) 4595.
3. S. Carlino and M.J. Hudson, J. Mater. Chem. 5 (1995) 1433.
4. K. Chibwe, W. Jones, J. Chem. Soc. Chem.

- Commun. (1989) 926.
5. M.A. Drezdon, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4628
 6. M.S. Whittingham and A.J. Jacobson, *Interca-
lation Chemistry*; Academic Press: New
York, Ch. 2 (1982).
 7. S.S. Cady and T.J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 17
(1978) 1501.
 8. M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly, *Inorg.
Chem.* 29 (1990) 5201.
 9. H.P. Boehm, J. Steinle, and C. Vieweger,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 265.
 10. H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J.I. Kado-
kawa, and K. Chiba, *J. Mater. Res.* 13 (1998)
848.
 11. 최종인, 이명진, 김범모, 오원석, *화학교육*, 21,
(1994) 41.
 12. R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and
Physics", 70th ed., p. D-190, (1989).
 13. S.H. Tolbert, P.S. Sieger, G.D. Stucky, S.M.J.
Aubin, C.C. Wu, and D.N. Hendrickson, *J. Am.
Chem. Soc.*, 119, (1997) 8653.
 14. R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and
Physics", 70th ed., p. F-187 (1989).