

## XRD study of the layered structure compounds $[Zn(H_2O)_6] (C_nH_{2n+1}SO_3)_2$

Yong-Joon Park, Yang-Soon Park, Jong-Gyu Lee\*, Seoung-Hun Park\*\*, Tae-Hyun Jun\*\*\* and Young-Duk Huh\*\*\*

Korea Atomic Energy Research Institute, NCRT, Taejon 305-600, Korea

\*Research Center, Oriental Chemical Industries, Incheon 402-040, Korea

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

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

(Received April 7, 2000)

**Abstract** The intercalated compounds of alkylsulfonates into hydrated zinc were synthesized. From the high temperature powder X-ray diffraction (HTXRD), FT-IR, and molecular size, the temperature dependence of orientation for the intercalated alkylsulfonates were determined. In the temperatures range 1, alkylsulfonates were intercalated into hexa aqua zinc layer with the bilayer structure of  $32.9^\circ$  angle for  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}[C_nH_{2n+1}SO_3]_2^-$ . In the temperatures range 2, alkylsulfonates were intercalated into tetra aqua zinc layer with the bilayer structure of  $55.2^\circ$  angle for  $[Zn(H_2O)_4]^{2+}[C_nH_{2n+1}SO_3]_2^-$ . In the temperatures range 3, alkylsulfonates were directly bonded to zinc ion with the bilayer structure of  $76.5^\circ$  angle for  $Zn(C_nH_{2n+1}SO_3)_2$ .

## 층상구조인 $[Zn(H_2O)_6] (C_nH_{2n+1}SO_3)_2$ 화합물에 대한 X-선 회절 연구

박용준, 박양순, 이종규\*, 박성훈\*\*, 전태현\*\*\*, 허영덕\*\*\*

한국원자력연구소 원자력화학연구팀, 대전, 305-600

\*동양화학 중앙연구소, 인천, 402-040

\*\*고려대학교 이과대학 화학전공, 서울, 136-701

\*\*\*단국대학교 자연과학부 화학전공, 서울, 140-714

(2000년 4월 7일 접수)

**요 약** 수화된 아연에 알킬술폰이 층간 삽입된 화합물을 합성하였다. 고온 X-선 회절 데이터와 적외선 스펙트럼, 그리고 분자의 크기로 부터 층간 삽입된 알킬술폰의 공간배열의 온도 의존성을 확인하였다. 온도 구간 1에서는  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}[C_nH_{2n+1}SO_3]_2^-$  구조를 가지며 여섯 개로 수화된 아연층에 알킬술폰이  $32.9^\circ$ 로 경사진 이중층 구조를 가짐을 확인하였다. 온도 구간 2에서는  $[Zn(H_2O)_4]^{2+}[C_nH_{2n+1}SO_3]_2^-$  구조를 가지며 네개로 수화된 아연층에 알킬술폰이  $55.2^\circ$ 로 경사진 이중층 구조를 가짐을 확인하였다. 온도 구간 3에서는 알킬술폰이 아연금속에 직접 결합된  $Zn(C_nH_{2n+1}SO_3)_2$  구조를 가지고 있으며  $76.5^\circ$ 의 큰 경사각을 유지하면서 이중층 구조를 가짐을 확인하였다.

### 1. 서 론

층상 구조를 가지고 있는 화합물은 구조적 특성 때문에 많이 연구되었다[1-2]. 특히 무기화합물의 성질과 유기화합물의 성질을 상호보완 할 수 있는 무기-유기 혼성 층상 화합물은 관심의 대상이 되어 왔다. 층상 무기-유기 혼성 화합물은 평면구조의 무기화합물에 유기 화합물을 층간삽입(intercalation)시키는 방법이 주로 행하여졌다[3-7]. 이때 얻어진 화합물은 주로 무기화합물의 층 자체의 구조는 변함없이 유기화합물이 삽입되어진다. 또한 이들 화합물의 층

간거리는 삽입된 유기화합물의 길이에 주로 의존한다. 즉, 긴 분자의 유기화합물을 넣으면 화합물의 층간거리도 증가하게 된다. 따라서 무기화합물의 층에 분자의 길이가 긴 유기화합물을 층간 삽입시키고자 하는 노력이 많이 시도되었다. 특히 소수성의 알킬기가 긴 사슬에 친수성이 끝 부분에 붙어 있는 화합물은 생체막(bio-membrane)과 같은 성질을 가지고 있기 때문에 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 또한 층 안에 삽입된 알킬기가 긴 사슬의 화합물의 구조적 변화에 의해서 생기는 상전이 현상은 액정(liquid crystal) 현상을 이해하는데 중요한 자료가 되었다[8-9].

최근에 Squattrito 등은 수화된 금속염에 술포기를 가진 방향족 유기화합물을 층간 삽입시킨 화합물을 합성하였다 [10-11]. 이들 화합물은 여섯 개의 물이 금속에 배위결합되었으며,  $M(H_2O)_6^{2+}$  이 것이 수소결합에 의해서 술포기를 가진 유기화합물과 결합되면서 층상구조의 수화된 금속염 층에 유기물이 거의 수직으로 층간 삽입되는 구조를 가짐을 단결정 회절 데이터로 확인하였다. 본 연구팀도 수화된 니켈금속에 데칸술포이 삽입된 화합물을 연구하였다 [12]. 그러나 이 연구는 알킬술포 화합물중 하나의 화합물을 택해서 연구를 하였으므로 알킬기가 다른 여러 알킬술포의 화합물을 연구할 때 얻어지는 경향성을 확인할 수 없었다. 본 연구에서는 이러한 현상을 더 구체적으로 확인하고자 알킬기의 길이가 다른 5개의 알킬술포 화합물을 수화된 아연금속에 삽입시킨 화합물에 대해서 연구하고자 한다. 특히, 온도를 상온에서부터 250°C까지 조절하면서 X선 회절 데이터를 측정하였다. 이것으로부터 4개의 온도 영역에서 각기 다른 알킬술포의 공간적 구조가 있음을 확인하였다. 이중, 온도 구간 4는 층상구조를 가지고 있지 않고, 나머지 구간은 층상 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 본 연구의 결과는 온도 구간이 1에서 3으로 변화하면서 모체의 구조의 변화와 동시에 층간 삽입된 알킬술포의 구조 배열이 변함을 보여준다. 또한, 온도가 증가하면서 층 거리가 증가하는 것을 확인하였다. 이것은 대부분의 층상 무기-유기 혼성 화합물은 무기화합물의 층 자체의 구조에 변함없이 유기화합물이 삽입되어지고 온도가 증가하면서 층간 삽입된 물의 탈수 현상에 의한 층 거리가 감소하는 것과 전혀 다른 결과를 보여준다. 본 연구의 결과는 이와 비슷한 화합물의 상전이 현상과 액정 성질을 이해하는데 중요한 자료가 될 것이다.

## 2. 실험 방법

무기-유기 혼성 층상화합물은 0.1 M  $ZnCl_2$  (Aldrich) 수용액에 0.1 M  $C_nH_{2n+1}SO_3Na$  ( $n = 10, 12, 14, 16, 18$ ) 수용액을 천천히 첨가하여 60°C 정도로 가열하여 3일간 자기교반을 한 후 다시 상온에서 2일간 자기교반을 하였다. 얻어진 고체를 탈 이온수로 충분히 씻어주면서 여과기로 거른 후 상온에서 24시간 동안 건조시킨다. 알킬술포  $[C_nH_{2n+1}SO_3Na$  ( $n = 10, 12, 14, 16, 18$ )]은 TCI용 시약을 사용했다.

구조분석은 LiF 단색화장치가 달린 SIMENS Diffractometer D5000 분광기를 이용하여 XRD 패턴을 얻었다. 사용된 조사광은 Cu  $K\alpha$ 선이고, 측정 범위는  $2\theta = 2\sim 20^\circ$ 로 하였다. 일정한 온도를 유지하기 위해 10분 정도의 열적 평형시간을 두고 X선 회절분석을 하였다. 그리고 적외선 스펙트럼은 Bomem DA8-12 FT-IR을 사용하였다.

열분석은 Instrument 2050 TGA를 사용하였으며, 질소분위기에서 25°C에서 600°C까지 10°C/min의 속도로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$ZnCl_2$  수용액에 데칸술포( $C_{10}H_{21}SO_3Na$ ) 수용액을 천천히 첨가하여 합성한 화합물  $Zn(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 분말 X선 회절 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서 합성한  $Zn(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 결정구조를 정확히 알 수 없으므로 단순 육방결정계 구조로 가정하고 분말 X선 회절 패턴의 Miller index를 (001), (002), (003) 등으로 표현하였다. 본 연구에서는 층상화합물의 층 거리에만 관심을 두고 있으므로, 이와 같이 구한 층의 거리를 해석하는데는 전혀 문제가 없을 것이다. Fig. 1에서 일정 간격의 (001) 회절 패턴이 나타나는 것은 전형적인 층상구조의 X선 회절 패턴이다. Fig. 1에서 확인하듯이 측정된 X선 회절 패턴은 온도가 35~50°C인 구간(구간 1), 60~80°C인 구간(구간 2)과 그리고 100~150°C인 구간(구간 3)과 180°C 이상의 온도 구간(구간 4)으로 크게 구분될 수 있다. 온도를 변화시키면서 고온 X선 회절 패턴을 측정할 결과 150°C까지는 층상구조를 가지고 있으나 180°C 이상에서는 층상구조를 가지지 못함을 알 수 있다. 180°C 이상에서는

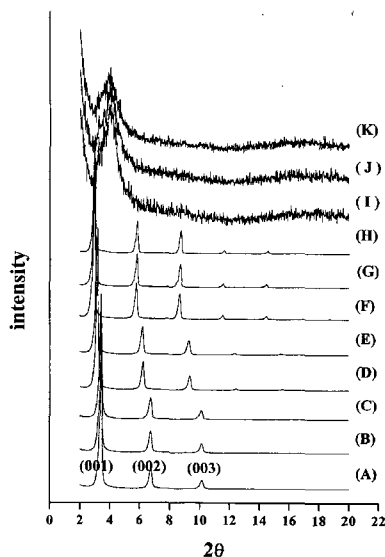


Fig. 1. X-ray diffraction patterns and Miller indices of  $[Zn(H_2O)_6](C_{10}H_{21}SO_3)_2$  at temperatures range 1; (A) 35°C, (B) 40°C, (C) 50°C, range 2; (D) 60°C, (E) 80°C, range 3; (F) 100°C, (G) 120°C, (H) 150°C, and range 4; (I) 180°C, (J) 200°C, (K) 250°C.

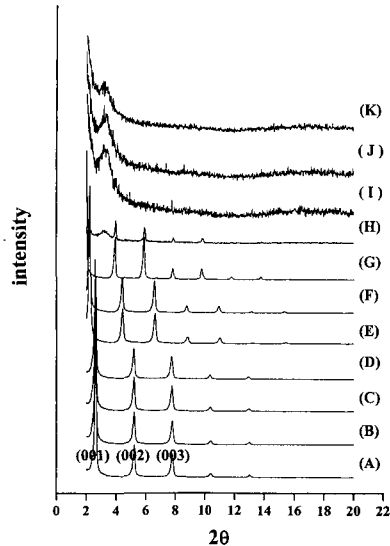


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3)_2$  at temperatures range 1; (A) 35°C, (B) 40°C, (C) 50°C, (D) 60°C, range 2; (E) 80°C, (F) 100°C, range 3; (G) 120°C, (H) 150°C, and range 4; (I) 180°C, (J) 200°C, (K) 250°C.

일정 간격의 (001) 회절 패턴이 나타나지 않을 뿐만 아니라  $2\theta = 5^\circ$ 의 넓은 폭의 봉우리 만 있는 것은 비결정성의 구조를 가짐을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 층상구조에 관심이 있으므로 온도 구간 1, 2, 3의 X선 회절 패턴을 분석하고자 한다. 또한, 본 연구에서 가장 관심이 있는 층 거리는 결정 구조의 c축에서의 평면의 무기층과 바로 위에 있는 평면의 무기층 사이의 거리를 의미한다. 구간 1에서는 층의 평균 거리가 26.0 Å이고, 구간 2에서는 28.1 Å이며 구간 3에서는 30.2 Å으로 증가했다.

hexanetrisulfonate가 삽입된  $\text{Zn}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 분말 X선 회절 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 온도를 변화시키면서 X선 회절 패턴을 측정된 결과 150°C까지는 전형적인 층상 구조를 가지고 있음을 확인하였다. Fig. 2에서 확인하듯이 측정된 X선 회절 패턴은 온도가 35~60°C인 구간(구간 1), 80~100°C인 구간(구간 2)과 그리고 120~150°C인 구간(구간 3)으로 크게 구분될 수 있다. 이것은 Fig. 1에서 설정한 온도 구간과 약간의 차이는 있으나 경향성에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 그리고 각 온도구간에서의 층의 평균 거리가 33.8 Å, 39.9 Å, 44.8 Å이다.  $\text{Zn}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 각 구간에서의 층의 거리는  $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 각 구간의 층 거리보다 증가했음을 확인하였다. 이것은 알킬술폰의 길이가 증가할수록 층간삽입된 화합물의 층 거리가 증가함을 의미한다. 나머지의 알킬술폰이 삽입된 층상화합물의 온도를 변화시키면서 X선 회절 패턴을 측정된 결과도 비슷한 결과를 얻었다. X선 회절 패턴의 결과를 정리하면

온도 구간 1에서 알킬술폰의 탄소 원자의 갯수인 n 값이 각각 10, 12, 14, 16, 18 임에 따라서  $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  화합물의 층 거리가 각각 26.0 Å, 28.6 Å, 30.6 Å, 33.8 Å, 37.1 Å 임을 확인하였다. 온도 구간 2에서는 층 거리가 각각 28.1 Å, 31.4 Å, 36.0 Å, 39.9 Å, 44.5 Å이다. 온도 구간 3에서는 층 거리가 각각 30.2 Å, 34.3 Å, 39.5 Å, 44.8 Å이고, n = 18에서는 층상구조를 가지지 않아서 층 거리를 구할 수가 없었다.

층상 화합물에서의 유기물의 배열은 알킬술폰의 크기와 X선 회절 스펙트럼에서 얻은 층 거리를 비교하면 쉽게 규명될 수 있다. 알킬술폰의 크기는 Alchemy 프로그램을 통해서 구했다[13]. 알킬술폰의 분자의 크기는 n 값이 각각 10, 12, 14, 16, 18 일 때 층 거리가 각각 15.2 Å, 17.7 Å, 20.2 Å, 22.8 Å, 25.2 Å이다. 모든 알킬 사슬들은 트랜스 형태를 갖고 있으며, 탄소원자 당 1.26 Å의 크기를 갖고 SO<sub>3</sub> 기의 크기는 2.65 Å 정도의 값을 갖는다. 따라서 탄소 원자가 한 개씩 증가함에 따라서 층 거리가 일 만큼 증가하는가는 층 안에 있는 알킬 사슬의 공간 배열을 예측하는데 중요한 자료가 된다. 알킬사슬 길이의 변화에 따른 층간거리의 증가하는 기울기가 1.26(Å/탄소)를 갖는 화합물은 층 사이에 모든 탄소 원자 사슬이 층과 수직으로 배열하는 단분자층(monolayer)으로 생각할 수 있고, 기울기가 2.52(Å/탄소)를 갖는 화합물은 완전한 이분자층(bilayer)으로 생각할 수 있다. 만약 1.26(Å/탄소)와 2.52(Å/탄소) 사이의 값을 가질 경우 알킬사슬이 층 사이에 기울어져 있는 이분자층 구조로 생각할 수 있다. 같은 논리로 화합물의 층 거리(y축)를 알킬술폰의 n 값(x축)으로 도시했을 때 y축 접점을 통해서 무기물 층과 유기물 층의 머리부분(여기서는 SO<sub>3</sub>)의 길이의 합을 예상할 수 있다.

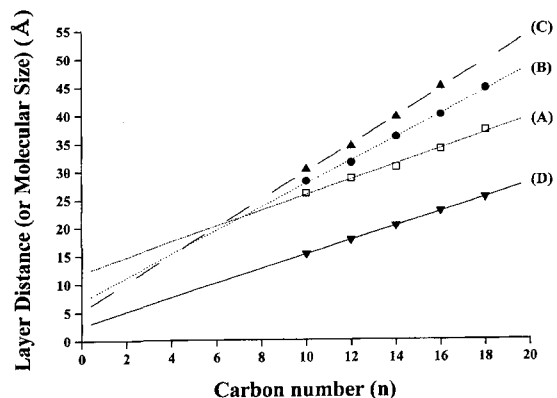


Fig. 3. Layer distances of compounds at different temperatures (A) range 1, (B) range 2, (C) range 3, and (D) molecular size of alkylsulfonates versus carbon number (n) of  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3$ .

$Zn(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$  화합물의 3개의 온도 구간에서의 층 거리와 Alchemy 프로그램으로 구한 알킬술폰의 길이를 Fig. 3에 나타내었다. Alchemy 프로그램으로 구한 알킬술폰의 길이는 Fig. 3에서 1.26(Å/탄소)의 기울기를 가짐을 확인하였다. 온도 구간 1에서의 화합물의 층 거리도 알킬술폰의  $n = 10$ 에서 18까지 점차 늘어감에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이것은 알킬술폰의 알킬 사슬에 관계없이 알킬술폰의 구조적 배열이 동일함을 의미한다. 이때의 기울기는 1.37(Å/탄소)이며  $y$ 축 절점은 12.0 Å이다. 또한 온도 구간 2에서의 화합물의 층 거리도 알킬술폰의  $n = 10$ 에서 18까지 점차 늘어감에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이때의 기울기는 2.07(Å/탄소)이며  $y$ 축 절점은 7.1 Å이다. 마지막으로 온도 구간 3에서도 알킬술폰의 길이가 증가함에 따라 층 거리도 선형적으로 증가하며, 이때의 기울기는 2.45(Å/탄소)이며  $y$ 축 절점은 5.4 Å임을 확인하였다. 즉, 온도 구간이 1에서 3으로 갈수록 Fig. 3에서의 기울기 값은 증가하고  $y$ 축 절점 값은 감소함을 알 수 있다. 따라서 화합물은 이중층 구조를 가지고 있으나 무기층 안에 삽입된 알킬술폰이 기울어져 있는 형태의 공간배열을 가지며 온도 구간이 1에서 3으로 갈수록 알킬술폰이 더 가파르게 무기층에 삽입됨을 알 수 있다. 또한 온도 구간이 1에서 3으로 갈수록  $y$ 축 절점 값은 감소하는 것은 무기층의 두께가 감소함을 의미한다.

알킬술폰의 알킬기의 크기에 관계없이 각각의 FT-IR 스펙트럼은 거의 동일한 모양세를 보여준다. 따라서 Fig. 4에서는 대표적으로  $Zn(C_{16}H_{33}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 FT-IR 스펙트럼을 수록하였다. 35°C에서 측정된 Fig. 4(A)의 3300~3600  $cm^{-1}$  영역에서 나타나는 넓은 폭의 봉우리는 수화된 물분자의 신축운동(stretching mode)에서 나타나는 봉우리임을 확인시켜준다. 따라서 물분자가 아연 이온에 배위결합된  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ 이 무기층으로 존재한다고 판단된다. 그리고 층간 삽입된 알킬술폰 음이온과의 결합에 의해서 화합물의 구조는  $[Zn(H_2O)_6](C_nH_{2n+1}SO_3)_2$ 와 같을 것이다. 그러나 80°C에서 측정된 Fig. 4(B)에서는 3300~3600  $cm^{-1}$  영역의 봉우리가 약간 감소하였다. 이것은 무기층에 결합된 물분자나 표면에 붙어 있는 물분자가 일부 빠져나감을 의미한다. 마지막으로 120°C에서 측정된 Fig. 4(C)에서는 3300~3600  $cm^{-1}$  영역의 봉우리가 완전히 사라졌다. 이것은 아연에 수화된 물분자가 완전히 없어지고 아연 이온과 알킬술폰 이온이 직접 결합된 화합물인  $Zn(C_nH_{2n+1}SO_3)_2$ 이 생기게 됨을 의미한다. 마찬가지로 Fig. 4(A)와 4(B)에서는 1630  $cm^{-1}$  영역에서 나타나는 좁은 폭의 봉우리는 수화된 물분자의 굽힘운동(bending mode)에서 나타나는 봉우리임을 확인시켜준다. 반면에 Fig. 4(C)에서는 1630  $cm^{-1}$  영역의 봉우리가 완전히 사라졌다. 따라서 앞에서 설명한 것과 같이 온도 구간 3에서는 물분자가 존재하지 않

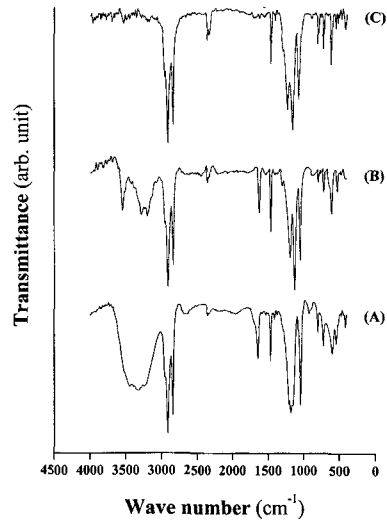


Fig. 4. FT-IR spectra of  $[Zn(H_2O)_6](C_{16}H_{33}SO_3)_2$  at different temperatures (A) range 1 (35°C), (B) range 2 (80°C), (C) range 3 (120°C).

는 형태이므로, 아연 이온과 알킬술폰 이온이 직접 결합된 화합물인  $Zn(C_nH_{2n+1}SO_3)_2$ 이 생김을 재확인 시켜준다. 반면에 Fig. 4(A), 4(B), 4(C) 모두 1500  $cm^{-1}$  이하 영역에서는 거의 동일한 위치에서 여러 봉우리들이 나오는데 이것은 층 안에 삽입된 알킬술폰의 진동 운동에 의해서 나오는 것으로 알킬술폰이 계속 존재함을 의미한다. 이와 같은 FT-IR 데이터를 정리하면, 앞에서 X-선 회절 패턴의 결과로부터 설명한 것과 같이 온도 구간이 1에서 3으로 갈수록 모체인 무기층의 구조가 변함과 동시에 무기층의 두께도 감소함을 알 수 있다.

$[Zn(H_2O)_6](C_nH_{2n+1}SO_3)_2$ 는 유기물들이 포함되어 있기 때문에 고온에서는 유기물이 분해될 것이므로 이 물질의 대략적인 조성과 열적 안정성을 관찰하기 위해 TGA를 측정하였다.  $n = 16$ 인 화합물의 TGA 결과를 Fig. 5에 나

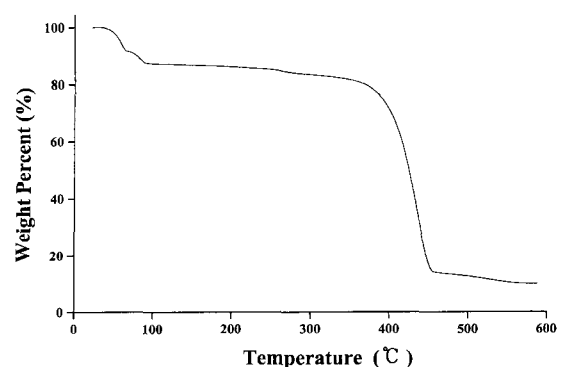


Fig. 5. TGA curve of  $[Zn(H_2O)_6](C_{16}H_{33}SO_3)_2$ .

타내었다. 다른  $n$  값의 화합물의 경우도 거의 비슷한 경향을 보인다. 처음 35~100°C 사이에서 2단계의 감소를 보여주며, 100~400°C까지 약간의 무게의 감소가 있다가 400~500°C 사이에서 상당한 무게 감소가 나타난다. 60°C 까지 일어나는 첫 번째의 무게 감소는 무기물 층 안에 있는 물 분자의 일부가 빠져나가는 단계이고, 100°C까지 일어나는 두 번째 단계의 무게 감소는 무기물 층 안에 있는 물 분자의 모두 빠져나가는 단계일 것이다. 이것은 Fig. 2에서 보듯이 60°C까지는 온도 구간 1, 100°C까지는 온도 구간 2, 그리고 150°C까지는 온도 구간 3에 해당되는 결과와 일치한다. 다만 온도구간이 3에서 4로 변하는 180°C 근처에서는 무게의 감소가 거의 없는데 이것은 화합물의 결정구조가 층상 구조에서 비결정성 구조로 바뀔 뿐 화합물의 무게의 감소는 없는 것으로 판단된다. 그리고 400~500°C 사이에서 일어나는 상당한 무게 감소는 알킬술폰이 완전히 타서 분해되는 것임을 알 수 있다.

앞의 결과를 살펴보면 온도 구간이 1에서 3으로 변하면서 무기층의 구조가 변할 뿐만 아니라 무기층에 삽입된 알킬술폰의 공간적 배열도 크게 변함을 알 수 있다. 이러한 사실을 좀 더 구체적으로 제시하려면 수화된 아연층의 두께와 아연 이온의 지름을 정확히 알아야 한다.  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3]_2$ 의 구조에서  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층의 크기는 정확히 알 수가 없다. 그러나 Tolbert 등은  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 층의 두께가 6.5 Å 임을 실험으로 구했다[14]. 이때  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 지름 1.5 Å이고,  $\text{Zn}^{2+}$  이온의 지름도 1.5 Å 이므로  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 두께는 6.5 Å으로 예측된다[15]. 먼저 온도 구간 1에서의 화합물을 결과를 살펴보면 이때의 기울기는 1.37(Å/탄소)이고  $y$ 축 접점은 12.0 Å이었다. 기울기 1.37(Å/탄소)는 단분자층(monolayer)의 기울기인 1.26(Å/탄소) 보다 크고, 완전한 이분자층(bilayer)의 기울기인 2.52(Å/탄소) 보다 작음을 알 수 있다. 따라서 화합물은 이중층 구조를 가지고 있으나 무기층안에 삽입된 알킬술폰이 완전히 수직인 형태가 아닌 기울어져 있는 형태의 공간 배열을 가질 것이다. 알칸술폰의 분자축은 화합물의 평면구조에서  $32.9^\circ[\sin^{-1}(1.37/2.52)]$  각도로 세워져 있게 된다. 또한  $y$ 축 접점은 무기물층과 유기물층의  $\text{SO}_3$ 의 길이의 합을 의미한다. 알킬술폰이 이분자층으로 존재하므로 무기물의 한 층 안에 두 개의  $\text{SO}_3$  기의 길이를 고려해야 하므로,  $y$ 축 접점은  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 두께인 6.5 Å와  $\text{SO}_3$  기의 길이인 2.65 Å를 두개 합한 11.8 Å(6.5 Å + 2×2.65 Å) 이 된다. 이것은 실험에서 구한 12.0 Å과 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있다.

Fig. 3의 온도 구간 2에서는 기울기가 2.07(Å/탄소)이며  $y$ 축 접점은 7.1 Å이다. 기울기 2.07(Å/탄소)는 단분자층의 기울기인 1.26(Å/탄소)와 이분자층의 기울기인 2.52(Å/탄소)의 중간 값이므로 기울어진 형태의 이분자층 구조를 가

질 것이다. 알칸술폰의 분자축은 화합물의 평면구조에서  $55.2^\circ[\sin^{-1}(2.07/2.52)]$  각도로 세워져 있게 된다. 이것은 온도 구간 1의 경우보다 훨씬 가파르게 세워져 있음을 의미한다. 또한  $y$ 축 접점은 7.1 Å 이므로 온도 구간 1와 같이  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 두께인 6.5 Å와  $\text{SO}_3$  기의 길이인 2.65 Å를 두개 합한 11.8 Å(6.5 Å + 2×2.65 Å) 보다 훨씬 작음을 알 수 있다. 따라서 육배위된 아연과 다른 형태의 무기층을 가지리라 판단된다. Fig. 4(B)에서는 3300~3600  $\text{cm}^{-1}$  영역의 봉우리가 약간 감소하였다. 이것은 무기층에 결합된 물분자가 일부 빠져나감을 의미한다. 일반적으로 Jahn-Teller 효과에 의해서 육배위 화합물에서  $c$ 축에 따라서 있는 위와 아래의 물 분자는 층 평면의  $a$ 축과  $b$ 축에 있는 물분자보다 결합이 약하게 되어 있다. 따라서 아연에 위와 아래에 배워된 물분자가 빠지고 그 위치에 알킬 술폰의  $\text{SO}_3$ 의 산소가 차지하게 될것으로 판단된다. 이 경우의  $y$ 축 접점은 무기물층의 아연이온의 크기와 유기물층의 두개의  $\text{SO}_3$  길이의 합을 의미하므로 6.8 Å (1.5 Å 2×2.65 Å) 이 될 것이다. 그러나 실험에서 구한  $y$ 축 접점은 7.1 Å 이므로 실험오차 범위에서 거의 일치한다. 따라서 온도 구간 2에서의 화합물의 구조는  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3]_2$ 와 같이 될 것이다.

Fig. 3의 온도 구간 3에서는 기울기가 2.45(Å/탄소)이며  $y$ 축 접점은 5.4 Å이다. 기울기 2.45(Å/탄소)는 이분자층의 기울기인 2.52(Å/탄소)에 거의 근접된 값이다. 알칸술폰의 분자축은 화합물의 평면구조에서  $76.5^\circ[\sin^{-1}(2.45/2.52)]$  각도로 세워져 있게 된다. 이것은 온도 구간 1과 2의 경우보다 훨씬 가파르게 세워져 있음을 의미한다. 또한, Fig. 4(C)에서 확인하듯이 온도 구간 3에서는 알킬술폰이 아연에 직접 공유 결합되어 있으므로,  $y$ 축 접점은 무기물층의 아연이온의 크기와 유기물층의 두개의  $\text{SO}_3$  길이의 합을 의미하므로 6.8 Å(1.5 Å + 2×2.65 Å)이 될 것이다. 실험 결과는 5.4 Å이다. 즉 아연 이온과 옆의 아연 이온을  $\text{SO}_3$ 가 양쪽으로 붙잡으면서 완전히  $\text{SO}_3$ 가 수직으로 결합되지 못한 상태가 될 것이다. 따라서 온도 구간 3에서의 화합물의 구조는  $\text{Zn}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3)_2$ 와 같이 될 것이다.

본 연구에서의 결과는 대부분의 층상 무기-유기 혼성 화합물의 층상구조의 상전이 현상과 전혀 다른 결과를 보여준다. 본 연구의 결과는 온도 구간이 1에서 3으로 변화하면서 모체의 구조의 변화와 동시에 층상 삽입된 알킬술폰의 구조 배열이 변한다. 또한, 온도가 증가하면서 층 거리가 증가하는 것을 확인하였다. 이것은 대부분의 층상 무기-유기 혼성화합물이 온도가 증가하면서 층간 삽입된 물의 탈수 현상에 의한 층 거리가 감소하는 것과 전혀 다른 결과를 보여준다. 또한 본 연구의 결과에 의하면 온도 구간에 따라서 무기 층의 구조가 변함을 확인하였다. 이것은 대부분의 무기-유기 혼성 화합물에서는 온도의 변화에 따라

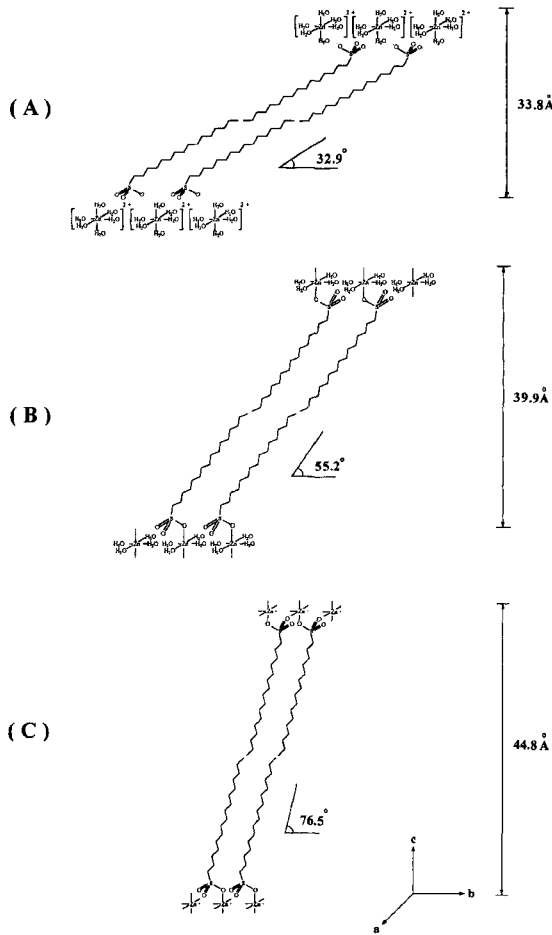


Fig. 6. Schematic illustration of  $[Zn(H_2O)_6](C_{16}H_{33}SO_3)_2$  at different temperatures (A) range 1, (B) range 2, and (C) range 3.

서 무기물의 구조에는 변함없이 층간 삽입된 유기화합물의 공간 배열의 변화만 일어나는 것과는 매우 대조적인 결과이다. 본 연구의 결과를 개략적으로 그리면 Fig. 6과 같을 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 긴 알킬 사슬의 알킬술폰이 수화된 아연

금속에 층간 삽입된 화합물을 합성하였다. 온도의 변화에 따른 화합물의 구조와 알킬술폰의 공간적 배열을 확인하고자 HTXRD, FT-IR, TGA를 측정하였다. 온도 구간 1에서는  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}[C_nH_{2n+1}SO_3]_2^-$  구조를 가지며 여섯 개로 수화된 아연층에 알킬술폰이  $32.9^\circ$ 로 경사진 이중층 구조를 가짐을 확인하였다. 온도 구간 2에서는  $[Zn(H_2O)_4]^{2+}[C_nH_{2n+1}SO_3]_2^-$  구조를 가지며 평면에 네개로 수화된 아연층에 알킬술폰이 수직으로 직접 결합되면서  $55.2^\circ$ 로 경사진 이중층 구조를 가짐을 확인하였다. 온도 구간 3에서는 알킬술폰이 아연금속에 직접 결합된  $Zn(C_nH_{2n+1}SO_3)_2$  구조를 가지고 있으며  $76.5^\circ$ 의 큰 경사각을 유지하면서 이중층 구조를 가짐을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] M. Ogawa and K. Kuroda, Chem. Rev. 95 (1995) 399.
- [ 2 ] T.J. Pinnavaia, Science 220 (1983) 4595.
- [ 3 ] T. Sato and A. Okuwaki, Solid State Ionics 45 (1991) 43.
- [ 4 ] M.A. Drezdon, Inorg. Chem. 27 (1988) 4628.
- [ 5 ] E. Kanekazi, K. Kinugawa and Y. Ishikawa, Chem. Phys. Lett. 226 (1994) 325.
- [ 6 ] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J.I. Kadokawa and K. Chiba J. Mater. Res. 13 (1998) 848.
- [ 7 ] M. Meyn, K. Beneke and G. Lagaly, Inorg. Chem. 29 (1990) 5201.
- [ 8 ] K.J. Schenk and G. Chapuis, J. Phys. Chem. 92 (1988) 7141.
- [ 9 ] L. Ricard, M. Rey-Lafaon and C. Biran, J. Phys. Chem. 88 (1984) 5614.
- [ 10 ] E.J. Kosnic, E.L. McClymont, R.A. Hodder and P.J. Squattrito, Inorg. Chim. Acta 201(1992) 143.
- [ 11 ] B.J. Gunderman, I.D. Kabell, P.J. Squattrito and S.N. Dubey, Inorg. Chim. Acta 258 (1997) 237.
- [ 12 ] 허영덕, 전태현, 박용준, 한국결정성장학회지 9 (1999) 580.
- [ 13 ] 최종인, 이명진, 김범모, 오원석, 화학교육 21 (1994) 41.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed. (1989) F-187.