

Structural change of cobalt dodecanesulfate

Young Duk Huh[†], Seok Soon Kweon and Ji Hyun Kim

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

(Received February 23, 2004)

(Accepted March 8, 2004)

Abstract The layered structure of cobalt dodecanesulfate was synthesized. A phase transition takes place at various temperature ranges and results in a drastic change of the layer distance. A monolayer structure of cobalt dodecanesulfate at room temperature transformed to a bilayer structure as a dehydrated form at high temperature.

Key words Layered structure, Monolayer/bilayer phase transition

Cobalt dodecanesulfate의 구조 변화

허영덕[†], 권석순, 김지현

단국대학교 화학과, 서울, 140-714

(2004년 2월 23일 접수)

(2004년 3월 8일 심사완료)

요 약 층상 구조의 cobalt dedecanesulfate 화합물을 합성하였다. 여러 온도 영역에서 상 전이가 일어나면서 층간 거리의 큰 변화가 생겼다. 상온에서 단일 층 구조의 cobalt dodecanesulfate 화합물이 고온에서 탈수된 화합물의 이중층의 구조로 변화되었다.

1. 서 론

판상 구조를 가지고 있는 고체 화합물은 2차원의 구조적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다. 특히 무기 화합물에 유기 화합물이 층간 삽입된 혼성 무기-유기 (hybrid inorganic/organic) 화합물에 대한 연구를 많이 진행하였다[1-7]. 유기음이온을 무기화합물 층에 삽입되어서 얻어진 혼성 무기-유기 화합물은 무기화합물의 층 자체의 구조에는 큰 변화가 없이 유기화합물이 삽입된다. 이들 화합물의 층간 거리는 삽입된 유기화합물의 길이에 주로 의존한다. 또한, 염기성 전이금속에 카르복실 유기 화합물이 삽입된 혼성 무기-유기 화합물은 분자자성체로 작용한다[8-12]. 이 같은 화합물의 장점은 유기화합물을 변화시켜서 층간 거리를 조절하는 것이다. 또한 유기 화합물의 구조의 변화가 무기화합물의 금속사이의 거리를 약간씩 변화를 주면서 서로 다른 자기적 현상이 나오기도 한다. 대부분 혼성 무기-유기 화합물의 층 거리는 분

자 길이가 다른 유기화합물을 삽입하면서 조절하지만, 외부의 조건(온도, pH 등)을 조절하여 층간 거리를 변화시키기도 한다. 무기 화합물의 구조를 유지하면서 유기 화합물의 상 전이(phase transition)에 의해서 화합물의 층간 거리를 변화시키는 것은 매우 중요하다. Tolbert 등은 계면활성제가 삽입된 철산화물을 산화반응으로 층 거리를 변화시켰다[13]. Awaga 등은 염기성 구리에 아조벤젠 유도체를 삽입시킨 혼성 무기-유기 화합물이 2개의 다른 용매에서 화합물의 구조가 단일층(monolayer)에서 이중층(bilayer)로 가역적으로 변함을 확인하였다[14]. 이러한 구조적 변화는 염기성 구리 무기물의 자기적 성질에 크게 영향을 미침을 확인하였다. 이와 같이 화학적이거나 물리적인 외부 조건에 의한 층상구조의 혼성 무기-유기 화합물의 층간 거리의 변화는 무기화합물 층 사이에 있는 유기화합물의 공간 배열의 변화를 유발한다. 따라서 기존의 알킬 사슬의 길이가 다른 유기화합물들을 무기화합물의 층에 삽입시켜서 층간 거리의 변화를 보는 것 보다 외부적인 조건을 변화시키면서 하나의 혼성 무기-유기 화합물의 구조 변화를 관찰하는 것은 매우 중요하다.

본 연구에서는 수화된 코발트에 dodecanesulfate를 층

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-709-2409

Fax: +82-2-792-9269

E-mail: ydhuh@donkook.ac.kr

간 삽입시킨 화합물을 합성하고, 온도에 따른 화합물의 구조의 변화를 살펴보고자 하였다.

2. 실험 방법

수화된 코발트에 dodecanesulfate가 층간 삽입된 화합물은 0.1 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 0.2 M $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ 수용액을 천천히 첨가하면서 합성을 하였다. 40°C에서 2시간 교반 한 후 다시 상온에서 10시간 교반하였다. 얻어진 고체는 증류수로 씻어주면서 여과기로 거른 후 상온에서 건조시켰다.

X선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사광은 Cu $K\alpha$ 이고, 측정 범위는 $2\theta = 4\sim 15^\circ$ 로 하였다. 측정온도는 20°C에서 170°C까지 10°C 간격으로 측정하였다. 일정한 온도를 유지하기 위해서 5분 정도 기다린 후에 측정하였다. 적외선 스펙트럼은 Bomem DA8-12 FT-IR을 사용하였다. 고온의 적외선 스펙트럼은 80°C와 140°C에서 화합물을 2시간 진공 건조 시킨 후에 얻은 시료를 상온에서 측정하였다. 화합물의 조성식은 원소 분석(CHNS, CE Instrument EA 1112 series)과 열 분석(TA Instruments TGA 2050)을 사용하여 구했다.

3. 결과 및 고찰

수화된 코발트에 dodecanesulfate가 층간 삽입된 화합물은 0.1 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 0.2 M $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ 수용액을 천천히 첨가하면서 합성을 하였다. 이 화합물은 코발트 금속이온에 6개의 물이 배위 결합된 상태로 존재하고 이들을 dodecanesulfate 음이온이 결합하고 있는 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 와 같은 구조식을 가지게 되리라 예측된다. 먼저 화합물에 배위 결합되어 있는 물분자의 양을 확인하기 위해서 TGA를 측정하였다. Fig. 1과 같이 40°C와 140°C 사이에 첫 번째의 무게의 감소가 2단계를 거쳐서 일어나고, 200°C 근처에서 두 번째 무게의 감소가 있으며, 그리고 750°C까지 연속적인 무게의 감소가 있다. 140°C까지의 무게의 감소는 15.3% 이므로, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 에서 6개의 물 분자가 빠질 때의 무게의 감소를 계산한 값 15.5%와 일치한다. 따라서 코발트 금속이온에 배위되어 있는 물 분자들이 나가는 단계일 것이다. 그러나 TGA 결과를 자세히 보면 물 분자의 감소는 두 단계를 거쳐서 일어남을 알 수 있다. 70°C와 140°C까지의 각각 무게의 감소는 10.2%, 5.1%이다. 이것은 각각 화합물에서 4개의 물 분자와 2개의 물 분자의 무게에 해당된다. 즉, 화합물

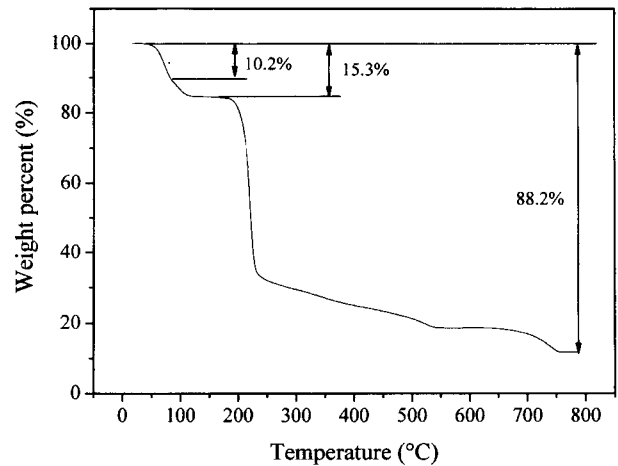


Fig. 1. TGA curve of cobalt dodecanesulfate.

은 140°C까지 전체 6개의 물 분자가 탈수되는 과정이 70°C까지는 4개의 물 분자가 탈수되고, 그 후에 140°C까지 나머지 2개의 물 분자가 탈수된다고 예측된다. 그리고 200°C 근처에서 두 번째 무게의 감소는 유기화합물인 dodecanesulfate가 일부 분해 되어서 많은 무게의 감소가 생김을 알 수 있다. 마지막으로 750°C에서는 코발트와 결합된 유기 분자인 dodecanesulfate가 완전히 타서 없어지고 산화코발트(Co_3O_4)가 생성되는 단계로 예측된다. 산화코발트(Co_3O_4)가 생성되었다고 가정하고 무게 감소를 계산하면 88.5%가 되는데, 이것은 실험 결과 88.2%와 거의 일치한다. 열 분석 결과를 정리하면 상온에서 합성된 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물은 70°C에서는 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물이 되었다가, 140°C에서는 물분자가 완전히 빠진 $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물이 생기고, 200°C에서는 유기물이 일부 없어진 후에, 750°C에서는 최종적으로 산화코발트(Co_3O_4)가 생성된다. 상온에서 합성된 화합물의 화학적 구조식은 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 와 같을 것이다. 구조식을 좀 더 정확히 확인하고자 원소 분석(C, H, N, S)을 하였다. 화합물의 원소 분석 실험값과 이론값은 다음과 같다. C(실험): 41.6%, C(이론): 41.3%, H(실험): 8.3%, H(이론): 9.0%, N(실험): 0.0%, N(이론): 0.0%, S(실험): 9.8%, S(이론): 9.2%이다. 따라서 원소 분석과 열 분석 결과를 종합하면 합성된 화합물이 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 의 구조식을 가짐을 확인하였다.

여러 온도에서 측정된 화합물의 분말 X선 회절 스펙트럼과 Miller index를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2와 같이 일정한 간격의 일련의(00l) 회절선이 나타나는 것은 화합물이 전형적인 층상구조를 가지고 있음을 의미한다. 따라서 화합물은 층상 구조를 유지하면서 온도가 증가함에 따라서 층간 거리의 변화가 생김을 알 수 있다. 20°C에서 측정된 Fig. 2(A)의 X선 회절 패턴으로부터

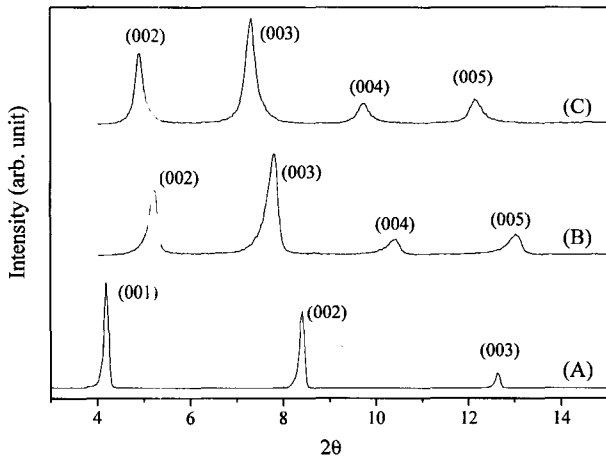


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of cobalt dodecanesulfate at various temperatures; (A) 20°C, (B) 80°C, and (C) 140°C.

구한 층간 거리는 20.9 Å이다. Fig. 2(B)는 80°C에서 측정된 X-선 회절 패턴이다. Fig. 2(B)는 Fig. 2(A)와 달리 Miller index가 (002)부터 시작한다. 본 실험의 X-선 회절 측정 범위는 $2\theta = 4\sim 15^\circ$ 로 하였다. 따라서 Fig. 2(B)에서는 (001)이 $2\theta = 2.59^\circ$ 에서 나오므로 측정할 수 없었다. 80°C에서 측정된 X-선 회절 패턴으로부터 구한 층간 거리는 34.1 Å이다. 마찬가지로 140°C에서 측정된 X-선 회절 패턴을 Fig. 2(C)에 나타내었다. $2\theta = 2.44^\circ$ 에서 나오는 (001) 봉우리는 측정하지 못했으나, X-선 회절 패턴으로부터 구한 층간 거리는 36.2 Å이다.

온도에 따른 화합물의 X-선 회절 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 측정 온도 범위는 20°C에서 170°C까지 10°C 간격으로 측정하였다. X-선 회절 패턴으로부터 화합물이 3개의 구조를 가짐을 확인할 수 있다. 온도 영역이 20~50°C(구간 1), 40~130°C(구간 2), 110~170°C(구간 3)으로 크게 구분된다. 따라서 40°C와 50°C는 Fig. 2(A)와 Fig. 2(B)의 X-선 회절 패턴이 중복되어서 나오므로 온도 구간 1과 온도 구간 2를 모두 포함하고 있다. 마찬가지로 110°C, 120°C, 130°C에서는 Fig. 2(B)와 Fig. 2(C)

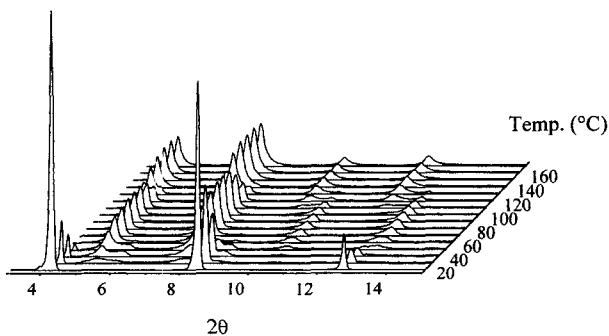


Fig. 3. X-ray diffraction patterns versus temperature (20°C~170°C).

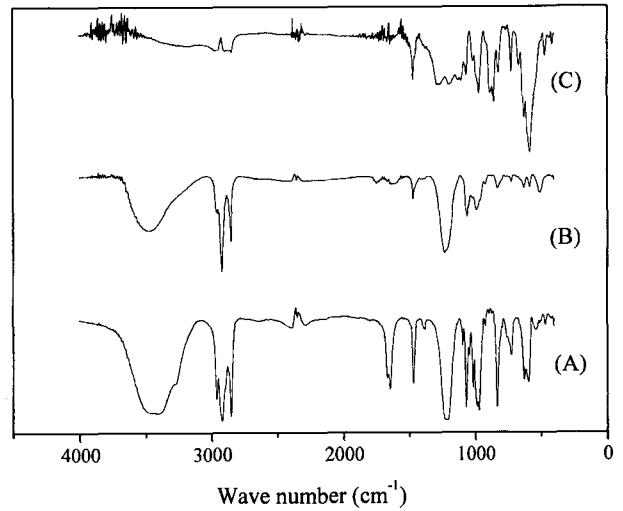


Fig. 4. FT-IR spectra of cobalt dodecanesulfate dried at (A) 20°C, (B) 80°C, and (C) 140°C.

의 X-선 회절 패턴이 중복되어서 나오므로 온도 구간 2와 온도 구간 3을 모두 포함하고 있다. 온도 구간 1, 2, 3 영역에서의 층간 거리는 각각 20.9 Å, 34.1 Å, 36.2 Å이다. 즉, 화합물은 온도가 증가하면 층상구조를 유지하면서 층간 거리가 증가한다. 온도 구간 1에서의 20.9 Å의 층간 거리가 온도 구간 3에서는 36.2 Å으로 크게 변화하였다. 이와 같이 15.3 Å의 층간 거리의 차이는 층 사이에 삽입되어 있는 dodecanesulfate의 공간 배열 구조가 크게 변했기 때문에 일어날 것이다.

Fig. 4는 상온에서 얻은 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물과 80°C와 140°C에서 2시간 동안 진공 오븐 건조시켜 얻은 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 와 $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물의 FT-IR 스펙트럼이다. Fig. 4(A)와 Fig. 4(B)는 거의 비슷하나, Fig. 4(C)는 다른 스펙트럼과 차이가 많음을 확인할 수 있다. Fig. 4(A)의 스펙트럼에서 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 영역의 봉우리와 1640 cm^{-1} 영역의 봉우리는 각각 물 분자의 신축 진동 모드(stretching vibrational mode)와 굽힘 진동 모드(bending vibrational mode)에 해당된다. 이들의 봉우리는 물 분자의 존재를 의미한다. Fig. 4(B)에서도 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 영역의 봉우리와 1640 cm^{-1} 영역의 봉우리는 존재하지만 Fig. 4(A)에 비해서 많이 감소함을 확인할 수 있었다. 이것은 열 분석 결과에서 해석한 것과 같이 물 분자가 일부 빠져 나감을 의미한다. 이에 반하여 Fig. 4(C)에서는 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 영역의 봉우리와 1640 cm^{-1} 영역의 봉우리가 완전히 사라졌다. 이것은 화합물에 물 분자가 존재하지 않는 $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물이 만들어 짐을 의미한다. 열 분석 결과와 일치한다. 따라서 상온에서 합성한 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 의 구조, 식의 화합물은 140°C 이상의 고온에서는 $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 으로 변하게 될 것이다.

층상화합물에서의 유기화합물의 배열은 유기화합물의 분자의 크기와 X선 회절 스펙트럼에서 얻은 층간 거리를 비교하면 쉽게 규명할 수 있다. Dodecanesulfate 이온의 길이는 Alchemy 프로그램을 이용하여 구하였다. Dodecanesulfate의 SO_4^- 그룹의 산소 원자에서 반대편 메틸 그룹의 수소 원자 사이의 길이는 18.7 Å이다. 이때 계산된 dodecanesulfate의 길이는 탄소와 탄소의 결합은 모두 트랜스 형태로 존재한다고 가정하였다. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물은 코발트 이온에 6개의 물 분자가 배위 결합되어 있고 이들 사이에 dodecanesulfate 이온이 삽입되어 있다. 따라서 층 거리는 코발트 이온에 물분자가 배위 결합된 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층 사이에 삽입된 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4]^-$ 분자의 배열에 영향을 받을 것이다. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층의 길이는 정확히 알 수 없다. 그러나 Tolbert는 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층의 크기가 6.5 Å임을 구하였다 [13]. Fe^{2+} 이온의 지름은 1.5 Å이고 Co^{2+} 이온의 지름은 1.4 Å 이므로 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층의 길이는 6.4 Å이 될 것이다 [15]. X선 회절 스펙트럼으로 구한 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물의 층간 거리는 20.9 Å이다. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층의 길이는 6.4 Å이다. 따라서 층 사이의 공간의 길이는 14.5 Å이다. Dodecanesulfate 분자의 길이는 18.7 Å이므로 층 사이의 공간의 길이보다 약간 길다. 따라서 dodecanesulfate은 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층 사이에 단일 층(monolayer) 구조로 완전히 수직으로 있을 수 없다. 예상되는 구조는 약간 누워져 있는 단일 층(monolayer) 구조가 될 것이다. 또한 dodecanesulfate의 SO_4^- 그룹은 위에 있는 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층과 아래에 있는 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

층에 번갈아가면서 결합되어 있을 것이다. 개략적인 그림을 Fig. 5(A)에 나타내었다.

40~130°C의 온도 구간 2에서는 화합물의 층간 거리는 34.1 Å이다. 온도 구간 1에서의 20.9 Å의 층간 거리가 온도 구간 2에서는 34.1 Å으로 크게 변하였다. TGA와 FT-IR의 결과 온도 구간 2에서는 화합물이 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 는 구조식을 가짐을 확인하였다. 코발트 이온에 물 분자가 2개만 배위되어 있는 것에 유기 카르복실 산 이온이 결합된 화합물들도 층상 구조를 하고 있다[8]. 본 연구의 화합물의 결정 구조를 정확히 알 수는 없지만 이와 유사한 구조를 가지리라 추측된다. 이 경우 2개의 dodecanesulfate의 SO_4^- 의 4개의 산소가 코발트 이온을 직접 결합하게 되고 나머지는 2개의 물 분자의 산소가 결합하게 되리라 추측된다. 따라서 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층과 달리 실질적으로 무기화합물의 층이 없어진다. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물에서는 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ 가 직접 코발트 이온에 결합하므로 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 구조의 화합물이 단일층 구조로 완전히 수직으로 결합되어 있다면 층간의 거리는 코발트 이온의 반지름과 dodecanesulfate 분자의 길이를 더한 20.1 Å(1.4 Å + 18.7 Å)이 될 것이다. 그리고 이중층 구조로 완전히 수직으로 결합되어 있다면 층간의 거리는 38.8 Å(1.4 Å + 2 × 18.7 Å)이 될 것이다. 실험에서 구한 34.1 Å는 완전한 수직의 단일층 구조의 길이보다는 매우 크고, 완전한 수직의 이중층 구조의 길이보다는 작다. 따라서 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 구조는 dodecanesulfate이 약간 기울어진 이중층 구조를 하고 있으리라 생각된다. 온도 구간 2에서의 화합물의

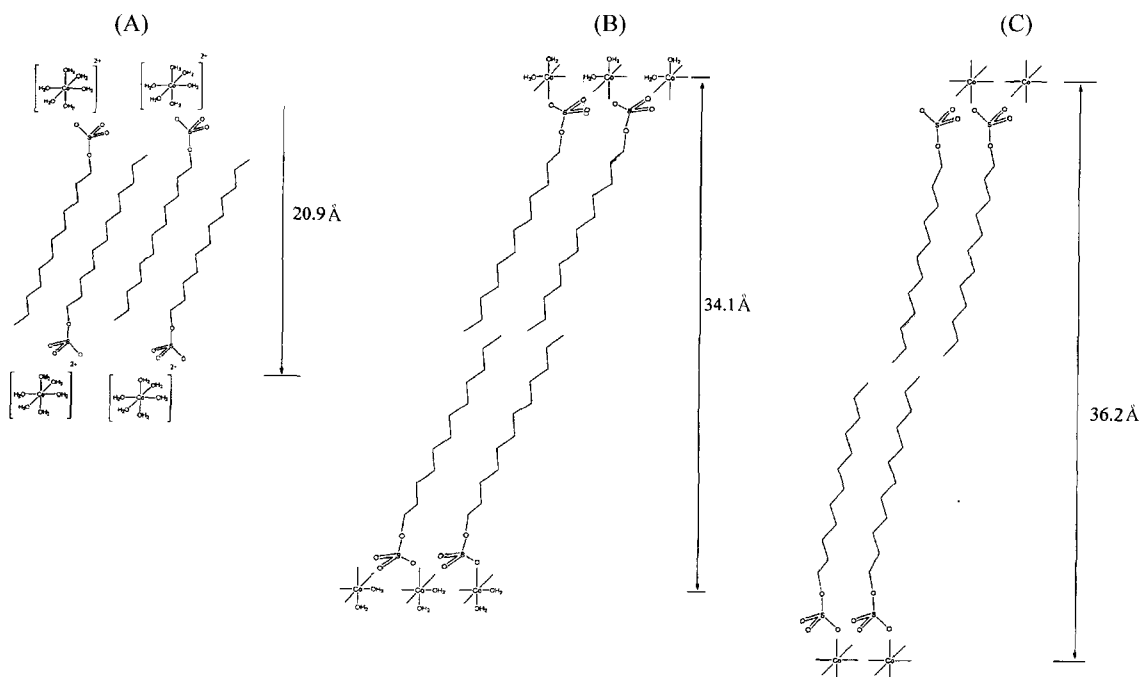


Fig. 5. Schematic presentation of structural change for cobalt dodecanesulfate in temperature (A) range 1, (B) range 2, and (C) range 3.

개략적인 구조는 Fig. 5(B)와 같이 표현하였다.

화합물을 140°C에서 탈수 시킨 후 합성한 $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물은 층간 거리가 36.2 Å이다. 이것은 온도 구간 1영역과 2영역의 층간거리인 20.9 Å, 34.1 Å보다 큰 값이다. 또한 코발트 이온에 dodecanesulfate의 SO_4 그룹의 산소 원자가 직접 결합되어 있다. $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물의 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ 이온이 코발트 이온에 직접 결합하면서 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ 이온이 단일층 구조와 이중층 구조로 완전히 수직으로 결합되어 있다면 층간의 거리는 각각 20.1 Å와 38.8 Å이 될 것이다. 실험에서 구한 36.2 Å는 완전한 수직의 이중층 구조의 길이와 거의 일치한다. 따라서 $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물의 구조는 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ 이온이 코발트 이온에 직접 결합되어 있으면서 이중층 구조를 유지하고 있는 Fig. 5(C)와 같은 개략적인 구조를 가질 것이다. 특히 이 경우는 코발트 이온이 물분자로 배워져 있어 있지 않으므로 코발트 이온과 그 옆에 있는 다른 코발트 이온 사이의 거리가 좁아진다. 따라서 코발트 이온에 공유 결합되어 있는 dodecanesulfate의 알킬 사슬이 움직일 수 있는 공간이 줄어들면서 서로 촘촘하게 놓이게 되므로 이중층 구조를 유지하게 될 것이다.

4. 결 론

코발트 이온에 dodecanesulfate가 층간 삽입된 화합물은 온도 영역에 따라서 3개의 층상 구조를 가질 수 있음을 확인했다. 층간 거리가 20.9 Å인 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물은 코발트 이온에 6개의 물분자가 배워 결합된 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층 사이에 삽입된 dodecanesulfate은 단일층(monolayer) 구조로 존재하면서 SO_4 그룹은 위에 있는 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층과 아래에 있는 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층에 번갈아가면서 결합되었다. 온도 구간 2 영역에서는 34.1 Å의 층간거리는 4개의 물 분자가 빠져 나간 화합물은 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 구조를 가지고 있다. 이 경우는 dodecanesulfate의 산소가 코발트 이온에 일부 결합되면서 기울어진 이중층 구조를 하고 있다. 140°C 이상에서는 6개의 물분자가 모두 빠지면서 코발트 이온은 완전히 dodecanesulfate의 산소들과 결합을 하게 된다. $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ 화합물은 층간 거리가 36.2 Å이며, dodecanesulfate이 거의 수직형태를 유지하면서 이중층 구조를 하고 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2002학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] A.I. Khan and D. O'Hare, "Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications", *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3191.
- [2] J.H. Choy, S.Y. Kwak, Y.J. Jeong and J.S. Park, "Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors", *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 4042.
- [3] S.H. Hwang, Y.S. Han and J.H. Choy, "Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmetic and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts", *Bull. Kor. Chem. Soc.* 22 (2001) 1019.
- [4] H. Kopka, K. Beneke and G. Lagaly, "Anionic surfactants between double metal hydroxide layers", *J. Colloid Interface Sci.* 123 (1988) 427.
- [5] V. Laget, C. Hornick, P. Rabu and M. Drillon, "Hybrid organic-inorganic layered compounds prepared by anion exchange reaction: correlation between structure and magnetic properties", *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 169.
- [6] W.K. Kuk and Y.D. Huh, "Preferential intercalation of isomers of anthraquinone sulfonate ions into layered double hydroxides", *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1933.
- [7] M. Ogawa and K. Kuroda, "Photofunctions of intercalation compounds", *Chem. Rev.* 95 (1995) 399.
- [8] J.M. Rueff, N. Masciocchi, P. Rabu, A. Sironi and A. Skoulios, "Structure and magnetism of a polycrystalline transition metal soap - $\text{Co}[\text{OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}](\text{H}_2\text{O})_2$ ", *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2843.
- [9] J.M. Rueff, N. Masciocchi, P. Rabu, A. Sironi and A. Skoulios, "Synthesis, structure and magnetism of homologous series of polycrystalline cobalt alkane mono- and dicarboxylate soaps", *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 1813.
- [10] Y.J. Kim, E.W. Lee and D.Y. Jung, " $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2]_2$ ($n = 3-12$): replication of an inorganic monolayer in three-dimensional (dicarboxylate) manganese (II)", *Chem. Mater.* 13 (2001) 2684.
- [11] W. Fujita and K. Awaga, "Magnetic properties of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{alkanecarboxylate})$ compounds: drastic modification with extension of the alkyl chain", *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1915.
- [12] W. Fujita, K. Awaga and T. Yokoyama, "EXAFS study of two-dimensional organic/inorganic hybrid nanocomposites, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(n-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{COO})$ ($m = 0, 1, 7, 8, 9$): structural modification in the inorganic layer induced by the interlayer organic molecule", *Inorg. Chem.* 36 (1997) 196.
- [13] S.H. Tolbert, P. Sieger, G.D. Stucky, S.M.J. Aubin, C.C. Wu and D.N. Hendrickson, "Control of inorganic layer thickness in self-assembled iron oxide/surfactant composites", *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8652.
- [14] W. Fujita and K. Awaga, "Reversible structural transformation and drastic magnetic change in a copper hydroxides intercalation compound", *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4563.
- [15] R.C. Weast, "Handbook of chemistry and physics, 70th ed." (1989) F-189.