

알킬술폰이 삽입된 층상구조의 염기성 초산구리의 합성과 구조

조영식, 허영덕

단국대학교 화학과, 서울, 140-714

The structure and synthesis of intercalation compounds between layered basic copper acetate and alkyl sulfonates

Young-Shik Cho and Young-Duk Huh

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

요약 층상구조를 가진 염기성 초산구리, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 합성하였다. 또한 음이온 치환반응을 통해서 alkyl sulfonate를 염기성 초산구리에 삽입시켰다. X-선 회절 데이터와 alkyl sulfonate의 분자의 크기를 비교하여 층간 삽입된 초산구리의 공간 배열을 확인하였다.

Abstract Layered basic copper acetate, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ was synthesized. Intercalation compounds of alkyl sulfonates into layered basic copper acetate have been synthesized via anionic exchange. From the X-ray diffraction data and the alkyl sulfonate size, the orientation of the intercalated alkyl sulfonate into layered basic copper acetate was determined.

1. 서 론

최근 들어서 고체화합물에 대한 공업적 응용성이 확대됨에 따라서 원하는 기능성 신물질을 합성하려는 시도들이 계속되고 있다. 특히, 고체화합물의 결정구조의 차원(dimension)이 낮은 1차원의 선형이나 2차원의 층상화합물은 구조적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다[1-3]. 또한, 고체 화합물의 물성을 원하는 방향으로 개조하고자 무기-유기 혼성물질에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 2차원 층상 무기-유기 혼성화합물은 2차원의 무기화합물에 유기화합물을 층간삽입(intercalation) 하는 방법으로 주로 행하여졌다[4-7]. 이제까지 주로 사용된 2차원 구조의 화합물은 흑연과 층상규산알루미늄염(layered aluminosilicates; LAS) 그리고 층상이중수산화물(layered double hydroxides; LDH)이다[8-10]. LDH의 이온 층상 구조 물질은 brucite꼴의 수산화물, $\text{M}(\text{OH})_2$ 에서 M^{2+} 의 수산화물의 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.

무기-유기 층간삽입화합물은 LDH 층사이의 무기 음

이온을 유기 음이온으로 교환반응시켜서 주로 합성한다. 반면에 LAS는 과량의 음이온으로 하전된 층을 이루고 있고, 층사이에 있는 무기 양이온을 유기 양이온으로 치환 반응시켜서 무기-유기 층간삽입화합물을 주로 합성한다. 그러나 이와같이 치환반응에 의해서 이루어지는 화합물은 주로 층자체의 구조 변화가 없이 가역적으로 일어나는 삽입반응이다. 반면에 층상물질의 표면의 일부가 외부 물질에 의해 치환되면서 새로운 결합이 일어나는 치환반응은 주로 먼저 층간삽입 반응후 열처리하여 얻는 방법을 사용해왔다. 이와같은 방법으로 polyoxometallate를 LDH에 가교시켜서 촉매반응을 확인하는 연구 등이 많이 진행되어왔다[11, 12]. 그러나, 양전하의 층을 지닌 LDH와 달리 중성의 금속수산화물의 표면을 변형시켜서 유기화합물이 치환반응이 일어나는 층상 무기-유기 혼성화합물은 비교적 연구가 덜 되어왔다. 최근 들어서, Tagaya 등은 무결정성인 금속수산화물의 표면에 oxychloride를 에스테르화 반응을 시켜서 층상 무기-유기 가교화합물을 합성하였다[13].

본 연구에서는 염기성 copper acetate 층상화합물을 표면 변형방법에 의해서 합성하였다. 또한, 층상구조를 유지하는 동시에 음이온 치환 반응을 통해서 copper acetate에 유기 음이온 화합물인 alkyl sulfonate를 가교

시킨 화합물을 합성하고, 이들의 구조를 확인하고자 한다. 이러한 무기화합물에 유기화합물이 가교시킨 화합물의 합성은 무기-유기 혼성 신소재의 개발 및 이들의 고유한 성질을 이해하는데 중요한 자료가 되리라 생각된다.

2. 실험

염기성 copper acetate 층상화합물, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{-COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 은 0.1 M copper acetate 수용액을 0.1 M NaOH로 OH와 CH_3COO 의 양의 비가 1:1이 되도록 적가하여 합성을 하였다. 얻어진 고체의 결정성을 좋게 해주기 위해 60°C로 가열하며 72시간 이상 자기교반을 한다. 흰색 고체를 탈이온수로 충분히 씻어주면서 여과기로 거른 후 상온에서 48시간 동안 건조시킨다. 마지막으로 고체를 막자사발로 곱게 갈아준다. Alkyl sulfonate를 층상화합물인 copper acetate에 삽입시킨 화합물은 0.05 M copper acetate를 넣어 자기교반한 수용액에 0.05 M alkyl sulfonic acid sodium salt를 첨가하여 음이온 치환반응을 통해서 합성을 하였다. 반응을 충분히 유도하기 위해 상온에서 2주일 정도 자기교반을 한다. 갈색고체를 탈이온수로 충분히 씻어주면서 여과기로 거른 후 상온에서 48시간 동안 건조시킨다. 얻어진 고체를 막자사발로 곱게 갈아준다. Alkyl sulfonate로 사용된 hexane sulfonate(1-hexanesulfonic acid sodium salt; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3\text{Na}$), octane sulfonate(1-octanesulfonic acid sodium salt; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3\text{Na}$), decane sulfonate(1-decanesulfonic acid sodium salt; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SO}_3\text{Na}$), 그리고 dodecane sulfonate(1-dodecanesulfonic acid sodium salt; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$)는 Aldrich용 시약을 사용했다.

X-선 회절분석은 LiF 단색화장치가 달린 SIMENS Diffraktometer D5000 분광기를 이용하여 얻었다. 사용된 조사광은 Cu $K\alpha$ 선이고, 측정 범위는 (0 0 l)선의 변화를 관찰하기 위해 $2\theta = 2\text{--}30^\circ$ 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

층상구조의 염기성 copper acetate, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{-COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물은 copper acetate, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 Cu양과 OH양이 1:1이 되도록 NaOH를 가하여 합성하였다. 비록 copper acetate는 2차원의 층상구조를 가지지는 않지만 NaOH로 치환하여 얻어진 염기성 copper acetate, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물은 전형적인 2차원의 층상구조를 가짐을 확인하였다. 또한,

염기성 copper acetate 화합물의 acetate를 alkyl sulfonate로 치환 반응시킨 화합물, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 은 acetate와 동일한 몰수의 alkyl sulfonic acid를 가하여 합성하여 얻었으며, 이들도 또한 전형적인 층상구조를 가지고 있음을 확인하였다. 층상구조의 염기성 copper acetate, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 염기성 copper acetate 화합물의 acetate를 alkyl sulfonate로 치환 반응시킨 화합물, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 분말 X-선 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 염기성 copper acetate, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 결정구조는 정확히 알 수 없지만 최근에 밝혀진 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{-COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 단사 결정계(monoclinic system)인 $P2_1/m$ 과 유사한 구조를 가지리라 예측된다[14]. 본 연구에서 합성한 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 결정구조를 정확히 알 수 없으므로 단순히 육방결정계(hexagonal system) 구조로 가정하고 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 분말 X-선 스펙트럼의 Miller index를 (001), (002), (003) 등으로 표현하였다. 본 연구에서는 층상화합물의 거리에만 관심을 두고 있으므로 이와같이 구한 층간거리를 해석하는데는 문제가 없을 것이다.

Fig. 1(A)는 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 X-선 회절 스펙트럼으로 전형적인 층상구조의 X-선 회절 스펙트럼을 보여주고 있다. X-선 회절분석의 결과를 육방 결정계에 의해서 계산된 격자상수는 $c = 9.4 \text{ \AA}$ 이다. 대부분의 2가 금속의 수산화물의 층높이는 4.6~4.8 \AA 이므로, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 금속수산화물의 층높이를 4.7 \AA 로 택하였다. $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 구조는 Fig. 2의 위쪽 그림처럼 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 평면 구조의 OH위치에 CH_3COO 가 치환되면서 평면구조는 유지하고 층사이의 거리는 $\text{CH}_3\text{-COO}$ 의 분자의 크기 때문에 늘어나서 9.4 \AA 이 될 것이다. Fig. 1(B)는 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 hexane sulfonate가 치환반응하여 합성된 삽입된 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 분말 X-선 스펙트럼이다. Fig. 1(B)의 X-선 회절 스펙트럼을 alkyl sulfonate가 삽입되지 않은 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 X-선 회절 스펙트럼과 비교해보면 (001) 회절 봉우리 뿐만 아니라 나머지 봉우리도 2θ 값이 작은 방향으로 이동했음을 확인할 수 있다. 또한 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 X-선 회절 스펙트럼을 분석한 결과 (001)부터 (002), (003), (004), (005)까지의 회절 봉우리가 나타남을 확인하였다. 이것은 전형적인 평면 결정체에서 나타나는 X-선 회절 스펙트럼의 모양새임을 알 수 있다. Fig. 1(B)의 X-선 회절 봉우리로부터 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 한 층의 높이는 17.0 \AA 임을 확인하였다. 또한, Fig. 1(B)에서 확인 하듯이 X-선 회절 봉우리는 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

에 의해서 생긴 것이며 치환반응전의 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 의해서 나오던 X-선 회절 봉우리는 거의 없어짐을 확인할 수 있다. 단지 반응물인 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 (001) 회절 봉우리만 약하게 나타남을 확인하였다. Fig. 1에서 이 위치의 회절 봉우리에 별표를 하였다. 따라서, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 acetate는 쉽게 hexane sulfonate에 의해서 거의 대부분이 치환됨을 알 수 있다. 이것은 hexane sulfonate가 copper layer에 결합하는 정도가 acetate보다 강함을 의미한다.

Hexane sulfonate가 삽입된 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 구조는 hexane sulfonate의 분자의 크기와 X-선 회절 스펙트럼에서 얻은 층의 높이를 비교하면 쉽게 규명될 것이다. Hexane sulfonate의 분자의 길이는 Alchemy 프로그램을 통해서 구했다[15]. Hexane sulfonate의 SO_3^- 치환기의 산소원자에서 반대편의 메틸 그룹의 수소원자 사이의 길이는 10.0 Å임을 확인하였다. 따라서 산소원자의 반데르발스 반경 1.4 Å와 수소원자의 반데르발스 반경 1.2 Å를 더하면 12.6 Å가 된다 [16]. $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 구조에서 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3$ 의 산소 원자가 copper layer에 결합되어 있으므로 정확히

copper 층에 산소원자의 어느 부분까지 들어갔으리라 계산하는 것은 어렵다. 그러나 copper hydroxide 층은 copper에 결합된 OH의 크기에 의해서 결정되므로 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3$ 의 산소 원자가 완전히 파묻혀 있다고 가정하는 것이 적절하다고 판단된다. 따라서 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 구조에서 층의 거리는 hexane sulfonate의 길이에서 산소원자의 반경인 1.4 Å를 제외한 값에 copper hydroxide 층 자체 높이인 4.7 Å를 더해서 계산하였다. 이와같이 계산한 층의 높이는 15.9 Å이고, X-선 회절 스펙트럼에서 얻은 층의 높이는 17.0 Å으로 거의 일치함을 확인하였다. 따라서 hexane sulfonate는 copper hydroxide 층 사이에 수직으로 결합되어 있으리라 생각된다. 위의 결과를 정리하여 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이 hexane sulfonate와 반응해서 생긴 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 구조와 반응과정을 Fig. 2에 개략적으로 나타내었다.

Fig. 1(C), 1(D)와 1(E)는 각각 octane sulfonate, decane sulfonate, dodecane sulfonate를 치환반응하여 얻은 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 X-선 회절 스펙트럼이다. 이들의 X-선 회절 스펙트럼은 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 X-선 회절 스펙트럼과 매우 비슷함을 알 수 있다. 단지 alkyl sulfonate의 분자의 길이가 hexane에서 dodecane으로 증가함에 따라서 (001) 회절

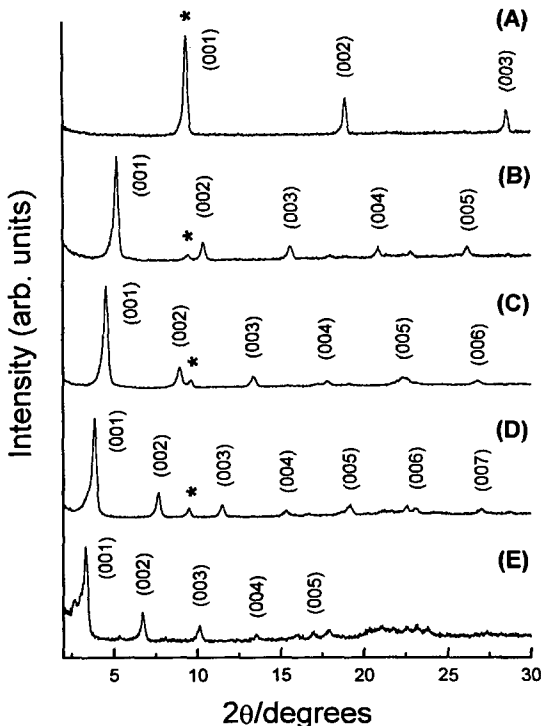


Fig. 1. X-ray power diffraction patterns and Miller indices of (A) $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, (B) $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, (C) $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, (D) $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ and (E) $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

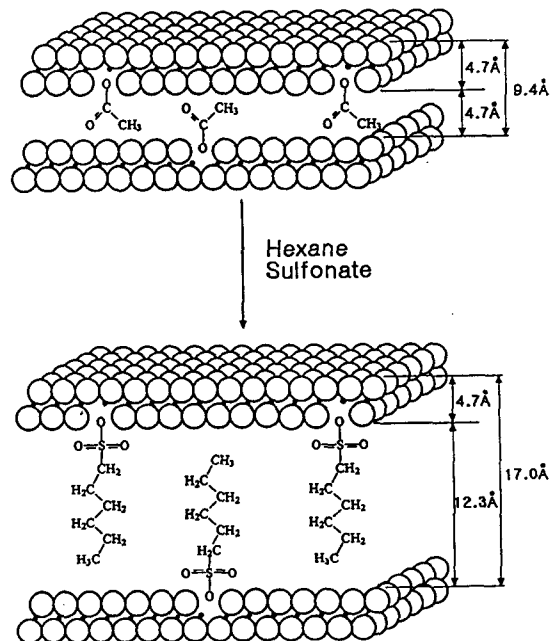


Fig. 2. Schematic illustration of reaction process and the orientation of $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$. (○; OH layers, ●; Cu atoms).

붕우리 뿐만 아니라 나머지 붕우리도 2θ값이 작은 방향으로 약간씩 이동했음을 확인할 수 있다. 예상한 바와 같이 alkyl sulfonate의 크기가 증가할수록 층의 높이도 증가함을 알 수 있다. Fig. 1(C), 1(D)와 1(E)의 X-선 회절 스펙트럼의 회절 붕우리로부터 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 층의 높이는 각각 19.6 Å, 23.0 Å, 26.5 Å임을 확인하였다. 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. 앞에서 사용한 방법으로 계산하여 얻은 층의 높이는 각각 18.4 Å, 20.9 Å, 23.4 Å으로 X-선 회절 스펙트럼의 회절 붕우리로부터 얻은 층의 높이인 19.6 Å, 23.0 Å, 26.5 Å와 거의 일치함을 확인하였다. 따라서 octane sulfonate, decane sulfonate, dodecane sulfonate를 치환반응하여 얻은 염기성 copper 층상화합물의 구조도 Fig. 2와 거의 비슷하며 alkyl sulfonate의 길이에 비례해서 층간거리만 증가하는 모양을 가지리라 예측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 층상화합물인 염기성 copper acetate, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물을 합성하였다. 또한, 염기성 copper acetate 화합물의 acetate를 alkyl sulfonate로 치환 반응시킨 화합물, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 합성하여 얻었다. 이들도 전형적인 층상구조를 가지고 있음을 확인하였으며 층의 높이는 alkyl sulfonate가 삽입될 때 hexane sulfonate부터 dodecane sulfonate로 분자의 크기가 증가함에 따라서 17.0 Å에서부터 26.5 Å까지 증가함을 확인하였다. 본 연구에서 진행된 층상구조의 염기성 copper acetate, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 기존에 널리 알려진 층상화합물인 LDH와 거의 비슷한 형태를 유지하나, 양전하를 가진 LDH와 달리 중성의 copper 층을 유지하면서 유기화합물이 금속층에 직접 결합되어있는 가교 화합물이다. 또한 금속층에 결합된 유기화합물이 치환반응으로 또 다른 유기화합물로 치환할 수 있는 기능을 가짐을 확인하였다. 따라서 기존의 촉매로 널리 사용된 LDH와 비슷

한 성질을 가지면서 유기화합물을 직접 금속에 결합하여 견고한 무기-유기 혼성 신소재를 얻었다.

감사의 글

본 논문은 단국대학교 교내연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Ogawa and K. Kuroda, *Chem. Rev.* 95 (1995) 399.
- [2] C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, F. Trifiro and A. Vaccari, *J. Catal.* 85 (1984) 260.
- [3] T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (1983) 4595.
- [4] S. Carlino and M.J. Hudson, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1433.
- [5] P. Gendraud, L. Bigey, C. Gueho, M.E. de Roy and J.P. Besse, *Chem. Mater.* 9 (1997) 539.
- [6] K. Chibwe, W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 926.
- [7] T. Sato and A. Okuwaki, *Solid State Ionics* 45 (1991) 43.
- [8] M.S. Whittingham and A.J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Ch. 2 (Academic Press: New York, 1982).
- [9] S.S. Cady and T.J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1501.
- [10] V.R.L. Constantino and T.J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 883.
- [11] J. Evans, M. Pillinger and J. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 2963.
- [12] H. Kopka, K. Beneke and G. Lagaly, *J. Colloid Interface Sci.* 123 (1988) 427.
- [13] H. Tagaya, S. Ogata, H. Morioka, J. Kadokawa, M. Karasu and K. Chiba, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1235.
- [14] N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Minelli and P. Porta, *J. Solid State Chem.* 131 (1997) 252.
- [15] 최종인, 이명진, 김범모, 오원석, *화학교육* 21 (1994) 41.
- [16] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., p. D-190.