

수화된 아연과 탈수된 아연에 알킬술폰이 층간 삽입된 화합물의 합성과 구조

허영덕[◆] · 박성훈* · 전태현 · 박용준** · 박양순**

단국대학교 자연과학부 화학전공

*고려대학교 이과대학 화학전공

**한국원자력 연구소 원자력화학 연구팀

(2000. 4. 9 접수)

Synthesis and Characterization of Intercalation Compounds of Alkylsulfonate into Hydrated and Dehydrated Zinc

Young Duk Huh[◆], Sung Hun Park*, Tae Hyun Jun, Yong Jun Park** and Yang Sun Park**

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

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

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

(Received March 9, 2000)

요약: 수화된 아연과 탈수된 아연에 알킬술폰이 층간 삽입된 화합물을 합성하였다. X-선 회절, 적외선 스펙트럼, 열분석 데이터, 원소분석과 분자의 크기로부터 층간 삽입된 알킬술폰의 공간배열을 확인하였다. 수화된 화합물의 경우는 물로 육배워진 아연 층에 알킬술폰이 32.9°의 경사각을 유지하면서 이분자층 형태로 층간 삽입되었다. 탈수된 화합물은 아연이온에 알킬술폰이 직접 결합되면서 51.4°의 큰 경사각을 유지하면서 이분자층 구조를 가짐을 확인하였다.

Abstract: The intercalated compounds of alkylsulfonate into hydrated and dehydrated zinc were synthesized. From the XRD, FT-IR, TGA, elemental analysis data, and the molecular size, the orientation of the intercalated alkylsulfonates was determined. For the hydrated compounds, alkylsulfonates were intercalated into hexaqua zinc layer with the bilayer structure of 32.9° angle of inclination. For the dehydrated compounds, alkylsulfonates were directly bonded to zinc ion with the bilayer structure of 51.4° angle of inclination.

Key words: Alkylsulfonate, Intercalation, Layered structure

1. 서 론

고체화합물에 대한 공업적 응용성이 확대됨에 따라 원하는 기능성 신물질 합성하려는 시도들이 활발히 진행되고 있다. 특히 층상 구조를 가지고 있는 2차원

의 층상화합물은 구조적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다.^{1,2} 또한 무기화합물의 성질과 유기화합물의 성질을 상호보완 할 수 있는 무기-유기 혼성물질에 대한 연구는 많이 진행되어 왔다. 대부분의 2차원 층상 무기-유기 혼성화합물은 2차원의 무기화합물에 유기 화합물을 층간삽입(intercalation)시키는 방법이 주로 행하여졌다.^{3,8} 이때 얻어진 화합물은 주로 무기화합물의 층 자체의 구조는 변함없이 유기화합물이 삽

◆ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-709-2409 Fax : +82-(0)2-792-9269

E-mail : ydhuh@dankook.ac.kr

입된다. 이들 화합물의 층간거리는 삽입된 유기화합물의 길이에 주로 의존한다. 따라서 긴 분자의 유기화합물을 넣으면 화합물의 층간거리도 증가하게 된다. 대부분의 알킬기가 긴 사슬의 화합물은 생체막 (biomembrane)과 같은 성질을 가지고 있기 때문에 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 층 사이에 삽입된 알킬기가 긴 사슬의 화합물의 구조적 변화에 의해서 생기는 상전이 현상은 액정 (liquid crystal) 현상을 이해하는데 중요한 자료가 되었다. 특히, 층상구조의 페로브스카이트형의 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MX_4$ 의 화합물에 대한 연구는 매우 활발하게 진행되었다.⁹⁻¹² 대부분은 금속층에 삽입된 알킬 암모늄의 공간 배열과 온도에 따른 공간 배열의 변화에 대해서 연구하였다. 그러나 모체인 MX_4^{2-} 은 비교적 높은 온도에서도 안정하므로 이들 화합물의 상전이 현상은 단순히 층간 삽입된 알킬 암모늄의 알킬 사슬의 공간 배열 형태에 전적으로 의존한다.

최근에 Squattrito 등은 수화된 금속염에 술폰기를 가진 방향족 유기화합물을 층간 삽입시킨 화합물을 합성하였다.^{13,14} 이들 화합물은 여섯 개의 물이 금속에 배위결합 되었으며, $M(H_2O)_6^{2+}$ 이 수소결합에 의해서 술폰기를 가진 유기화합물과 결합되면서 층상구조의 수화된 금속염 층에 유기물이 거의 수직으로 층간 삽입되는 구조를 가짐을 단결정 회절 데이터로 확인하였다. 또한 Tolbert 등은 비교적 낮은 온도에서 모체인 수화된 금속염, $M(H_2O)_6^{2+}$ 의 구조가 변함을 확인하였다.¹⁵ 따라서 본 연구에서는 수화된 금속염, $M(H_2O)_6^{2+}$ 의 모체에 알킬기가 긴 사슬의 화합물을 층간 삽입시킨 화합물을 합성하고자 한다. 또한 탈수현상을 일으켜서 모체의 구조가 변함과 동시에 생기는 층간 삽입된 알킬기가 긴 사슬의 화합물의 구조적 변화를 확인하고자 한다. 이런 현상은 기존의 모체의 구조는 변함없이 단순히 층간 삽입된 화합물의 구조적 변화에 의해서 생기는 상전이 현상과 다른 결과를 얻을 것으로 예측된다.

2. 실험방법

무기-유기 혼성 층상화합물은 0.1 M $ZnCl_2$ (Aldrich 사) 수용액에 0.1 M $C_nH_{2n+1}SO_3Na$ ($n = 10, 12, 14, 16, 18$) 수용액을 천천히 첨가하여 60°C 정도로 가열하여 3일간 자기 교반을 한 후 다시 상온에서 2일간 자기

교반을 하였다. 이때 모두 흰색의 분말 형태의 시료를 얻었다. 얻어진 고체를 탈 이온수로 충분히 씻어주면서 여과기로 거른 후 상온에서 24시간 동안 건조시킨다. 그리고 앞에서 구한 화합물을 110°C의 진공오븐에서 10시간 동안 건조하여 탈수된 화합물을 얻었다. 알킬술폰 [$C_nH_{2n+1}SO_3Na$ ($n = 10, 12, 14, 16, 18$)]은 Tokyo Chemical Industry (TCI)사 시약을 사용했다.

구조분석은 LiF 단색화장치가 달린 SIMENS Diffractometer D5000 분광기를 이용하여 측정실의 온도를 35°C로 유지하면서 X-ray diffraction (XRD) 패턴을 얻었다. 사용된 조사광은 Cu $K\alpha$ 선이고, 측정 범위는 $2\theta = 2-20^\circ$ 로 하였다. 일정한 온도를 유지하기 위해 10분 정도의 열적 평형시간을 두고 X-선 회절분석을 하였다. 그리고 적외선 스펙트럼은 Bomem DA8-12 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)를 사용하였다. 열분석은 Instrument 2050 thermogravimetric analysis (TGA)를 사용하였으며, 질소분위기에서 25°C에서 600°C까지 10°C/min의 속도로 측정하였다. 화합물의 원소분석 (C, H, N, S)은 Elementar Analysensysteme GmbH Vario EL을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

무기-유기 혼성 층상화합물인 $Zn(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($n = 10, 12, 14, 16, 18$)는 $ZnCl_2$ 수용액에 알킬술폰 ($C_nH_{2n+1}SO_3Na$) 수용액을 천천히 첨가하면서 합성하였다. $Zn(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 분말 X-선 패턴을 Fig. 1에 나타내었으며 Miller index도 표시하였다. Fig. 1에서 알 수 있듯이, 일정한 간격의 일련의 (00*l*) 회절선이 나타나는 것은 화합물이 전형적인 층상구조를 가짐을 알 수 있다. 또한 알킬술폰의 길이가 증가할수록, *n*값이 커질수록, 회절선의 2θ 값이 작아지는 것을 알 수 있다. 따라서, 알킬술폰의 길이가 증가할수록 층간 삽입된 화합물의 층 거리가 증가함을 알 수 있다. Fig. 1의 회절 패턴으로부터 알킬 술폰의 *n*값이 각각 10, 12, 14, 16, 18임에 따라서 $Zn(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 화합물의 층 거리가 각각 25.9 Å, 28.4 Å, 30.5 Å, 33.7 Å, 36.9 Å임을 확인하였다. Fig. 1(B)에서 확인할 수 있듯이, $n = 12$ 일 때는 27.6 Å와 29.2 Å이 두 개의 층 거리가 생겼다. 따라서 $n = 12$ 에서는 이들의 평균값인 28.4 Å를 층 거리로 택하였다. 또한, 합성된 화합물을 110°C의 진공오븐에서 10시간 동안 건조하여

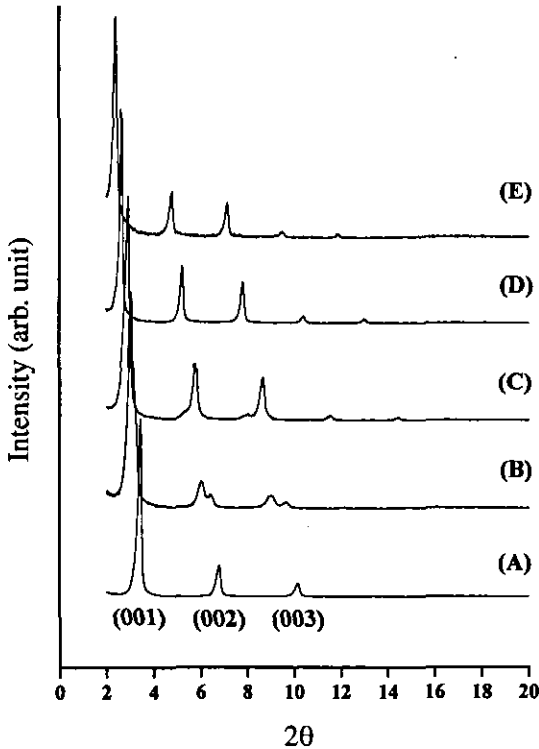


Fig. 1. X-ray diffraction patterns and Miller indexes of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$. (A) $n = 10$, (B) 12, (C) 14, (D) 16 and (E) 18.

얻어진 탈수된 화합물, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$ 의 분말 X-선 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 탈수된 화합물도 전형적인 층상구조를 가짐을 알 수 있다. 또한 알킬술폰의 n 값이 각각 10, 12, 14, 16, 18일 때 탈수화된 화합물의 층 거리가 각각 26.4 Å, 30.7 Å, 34.0 Å, 38.3 Å, 42.3 Å임을 확인하였다. 따라서 수화된 화합물이 탈수되면서 n 값이 각각 10, 12, 14, 16, 18일 때 층 거리가 각각 0.5 Å, 2.3 Å, 3.5 Å, 4.6 Å, 5.4 Å 증가했음을 확인하였다. 이것은 대부분 화합물에서 수화된 물이 빠져나가면 화합물의 층 거리가 감소하는 것과 정반대의 현상이 일어남을 알 수 있다. 따라서 탈수 과정에서 단순히 물분자가 빠져나가는 것 뿐만 아니라 화합물의 구조적 변화가 동시에 일어남을 예측할 수 있다.

Fig. 3(A)와 3(B)는 각각 $\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 이것의 탈수된 화합물의 FT-IR 스펙트럼이다. 알킬술폰의 알킬기의 크기에 관계없이 수화된 화합물과 탈수된 화합물의 각각의 FT-IR 스펙트럼은 거의 동일한

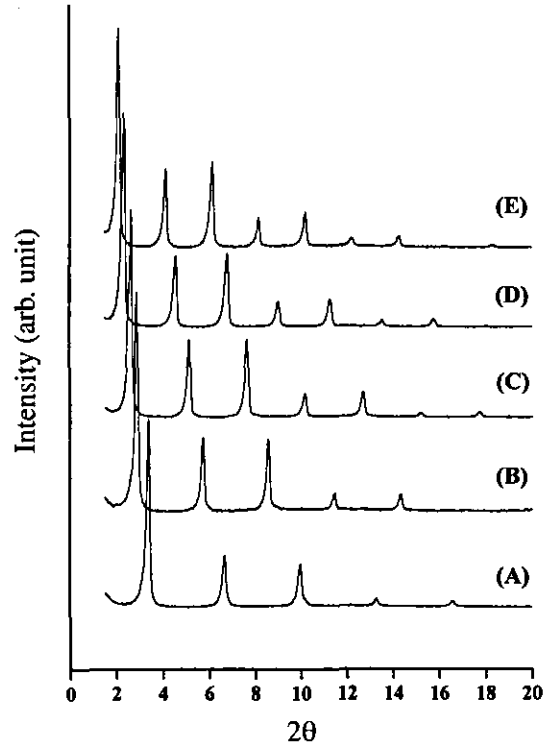


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of dehydrated forms of $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$. (A) $n = 10$, (B) 12, (C) 14, (D) 16 and (E) 18.

모양새를 보여준다. Fig. 3(A)의 3,300-3,600 cm^{-1} 영역에서 나타나는 넓은 폭의 봉우리는 수화된 물분자의 수산화기의 신축운동에서 나타나는 봉우리임을 확인시켜준다. 따라서 물분자가 아연 이온에 배위결합된 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 이 무기층으로 존재한다고 판단된다. 그리고 층간 삽입된 알킬술폰 음이온과의 결합에 의해서 화합물의 구조는 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$ 와 같을 것이다. 그러나 Fig. 3(B)에서는 3,300-3,600 cm^{-1} 영역의 봉우리가 완전히 없어졌다. 따라서 화합물을 건조시키면 아연에 수화된 물분자가 완전히 없어지고 아연 이온과 알킬술폰 이온이 직접 결합된 화합물인 $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$ 가 생기게 됨을 의미한다. 또한, 화합물이 탈수되면서 층 거리가 증가하는 것은 단순히 아연 금속에 결합된 물분자의 역할 뿐만 아니라, 층 사이에 삽입된 알킬술폰의 구조적 형태가 변함에 따라서 일어나게 됨을 알 수 있다.

수화된 화합물의 구조가 앞에서 예측한 것과 같이

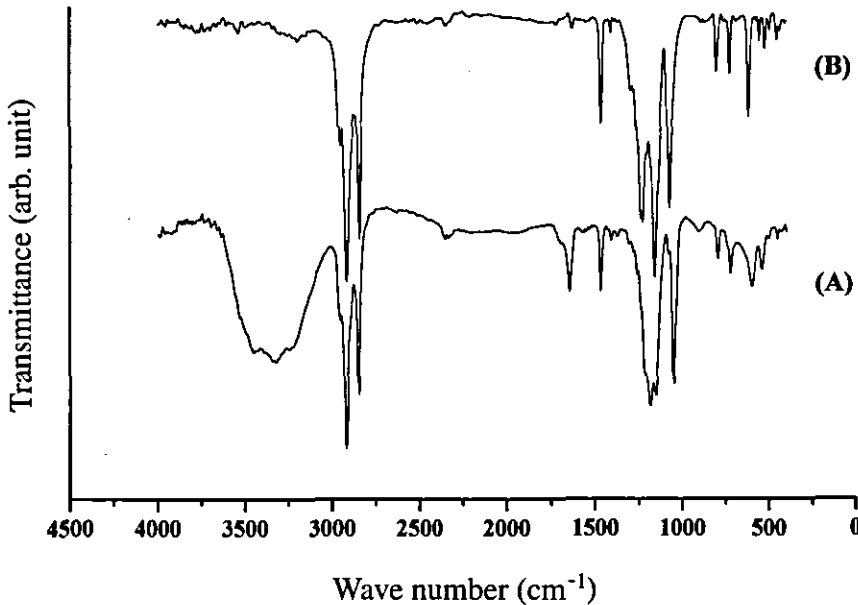


Fig. 3. FT-IR spectra of (A) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3)_2$ and (B) $\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3)_2$.

물로 육배위된 아연에 알킬술폰이 삽입된 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$ 구조를 가지고 있음을 확인하기 위해서 원소분석(C, H, N, S)을 하였다. 원소분석의 결과 중 화합물에는 질소 성분이 없으므로 사용할 수 없고 수소의 경우는 화합물에 흡착되는 물분자가 영향을 미칠 수 있으므로 탄소와 황의 성분으로 원소 분석하는 것이 타당할 것이다. 원소분석 실험값과 이론값은 다음과 같다. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2$ 은 C (실험): 39.36%, C (이론): 38.96%, S (실험): 8.3%, S (이론): 8.9%이다. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2$ 은 C (실험): 42.78%, C (이론): 42.85%, S (실험): 8.4%, S (이론): 9.3%이다. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3)_2$ 은 C (실험): 46.55%, C (이론): 46.14%, S (실험): 9.0%, S (이론): 9.7%이다. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3)_2$ 은 C (실험): 48.79%, C (이론): 48.96%, S (실험): 9.0%, S (이론): 10.0%이다. 그리고 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_3)_2$ 은 C (실험): 49.72%, C (이론): 51.41%, S (실험): 9.7%, S (이론): 10.3%이다. 따라서 수화된 화합물은 앞에서 예측한 것과 같이 물분자가 육배위된 아연에 알킬술폰이 삽입된 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$ 구조를 가짐을 알 수 있다. 특히 탄소 원소 성분은 이론값과 실험값이 거의 일치하고 있음을 확인할 수 있다. 탈수된 화합물을 하루 정도 공기

에 방치하면 공기 중의 물분자를 흡수하여 수화된 화합물의 구조로 되돌아간다. 그러므로 탈수된 화합물을 바로 원소분석을 진행해야만 하나 실험여건상 이와 같이 원소분석을 하지 못하므로 탈수된 화합물의 원소분석은 측정하지 못했다.

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$ 는 유기물들이 포함되어 있기 때문에 고온에서는 유기물이 분해될 것이므로 이 물질의 대략적인 조성과 열적 안정성을 관찰하기 위해 TGA를 측정하였다. $n=14$ 인 화합물의 TGA 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 다른 n 값의 화합물의 경우도 거의 비슷한 경향을 보인다. 처음 25-150°C 사이에서 3단계의 감소를 보여주며, 150-400°C까지 아무런 변화가 없다가 400-500°C 사이에서 상당한 무게 감소가 나타난다. 100°C 이하에서의 무게의 감소는 화합물에 흡착된 물이 떨어져 나가는 것이며, 120°C 근처에서의 무게의 감소는 화합물에 배워된 물분자가 떨어져 나가는 것이 될 것이다. 또한, 400°C 근처에서 일어나는 무게의 감소는 유기물인 알킬술폰이 열분해되면서 일어나는 것이다.

수화된 그리고 탈수된 화합물에서 유기물의 배열은 알킬술폰의 크기와 X-선 회절 스펙트럼에서 얻은 층 거리(Table 1)를 비교하면 쉽게 규명될 수 있다. 알킬

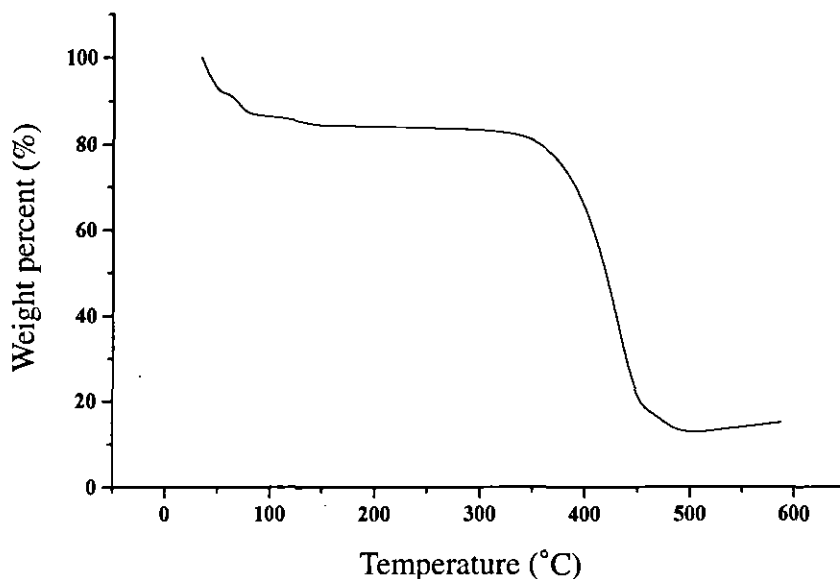


Fig. 4. TGA curve of $[Zn(H_2O)_6](C_{14}H_{29}SO_3)_2$.

Table 1. Distances between layers of hydrated and dehydrated compounds

n	Layer Distances (Å)	
	hydrated	dehydrated
10	25.9	26.4
12	28.4	30.7
14	30.5	34.0
16	33.7	38.3
18	36.9	42.3

술폰의 크기는 Alchemy 프로그램을 통해서 구했다.¹⁶ 알킬술폰의 분자의 크기는 n값이 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 갖고며 SO₃ 기의 크기는 2.65 Å 정도의 값을 갖는다. 따라서 탄소 원자가 한 개씩 증가함에 따라서 층 거리가 얼마 만큼 증가하는가는 층 안에 있는 알킬 사슬의 공간 배열을 예측하는데 중요한 자료가 된다. 즉 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. 또한 같은 논리로 화합물의 층 거리(y축)를 알킬술폰의 n값(x축)으로 도시했을 때 y축 접점을 통해서 무기물 층과 유기물 층의 머리부분(여기서는 SO₃)의 길이의 합을 예상할 수 있다.

합성한 화합물과 이것을 탈수시킨 화합물의 층간 거리와 Alchemy 프로그램으로 구한 알킬술폰의 길이를 Fig. 5에 나타내었다. Alchemy 프로그램으로 구한 알킬술폰의 길이는 Fig. 5에서 1.26 (Å/탄소)의 기울기를 가짐을 확인하였다. 물이 수화된 화합물의 층 거리도 알킬술폰의 n=10에서 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 y축 접점은 12.0 Å이다. 또한 탈수된 화합물의 층 거리도 알킬술폰의 n=10에서 18까지 점차 늘어감에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이때의 기울기는 1.97 (Å/탄소)이며 y축 접점은 6.8 Å이다. 따라서 수화된 화합물에서의 알킬술폰의 공간적 배열과 탈수된 화합물에서의 알킬술폰의 공간적 배열은 전혀 다름을

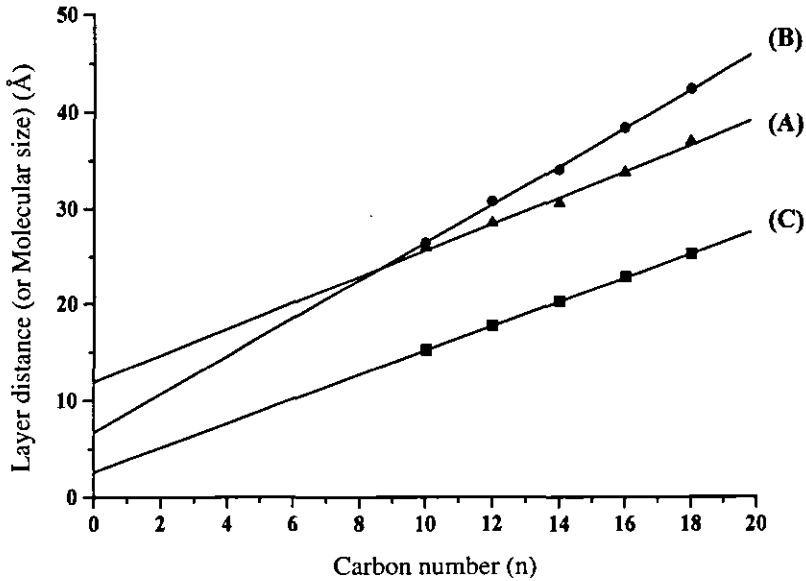


Fig. 5. Layer distance (or molecular size) versus carbon number of (A) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$, (B) $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$, and (C) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3$.

의미한다. 수화된 화합물과 탈수된 화합물을 비교하면 기울기 값은 탈수된 화합물이 큰 반면에, y축 접점 값은 수화된 화합물이 더 크음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 비교적 쉽게 설명될 수 있다. 먼저 수화된 화합물이 탈수된 화합물 보다 y축 접점 값이 크게 나오는 것은 탈수된 화합물의 경우는 무기물 층에서 물분자가 차지하는 공간이 없어졌기 때문일 것이다. 반면에 탈수된 화합물이 더 큰 기울기 값을 가지는 것은 탈수된 화합물에서 알킬술폰이 더욱 더 가파르게 공간배열을 하고 있음을 의미한다.

이러한 사실을 좀 더 구체적으로 계산하려면 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 Å임을 실험으로 구했다.¹⁵ 이때 Fe^{2+} 이온의 지름 1.5 Å이고, Zn^{2+} 이온의 지름도 1.5 Å이므로 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 두께는 6.5 Å으로 예측된다.¹⁷ 먼저 수화된 화합물의 결과를 살펴보면 이때의 기울기는 1.37 (Å/탄소)이고 y축 접점은 12.0 Å이었다. 기울기 1.37 (Å/탄소)는 단분자 층의 기울기인 1.26 (Å/탄소) 보다 크고, 완전한 이분자 층의 기울기인 2.52 (Å/탄소) 보다 작음을 알 수 있

다. 따라서 화합물은 이분자 층 구조를 가지고 있으나 무기 층 안에 삽입된 알킬술폰이 완전히 수직인 형태가 아닌 기울어져 있는 형태의 공간배열을 가질 것이다. 따라서 알킬술폰의 분자축은 화합물의 평면구조에서 $32.9^\circ [\sin^{-1}(1.37/2.52)]$ 각도로 세워져 있게 된다. 또한 y축 접점은 무기물 층과 유기물 층의 SO_3 의 길이의 합을 의미한다. 알킬술폰이 이분자층으로 존재하므로 무기물의 한 층 안에 두 개의 SO_3 기의 길이를 고려해야 하므로, y축 접점은 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 두께인 6.5 Å와 SO_3 기의 길이인 2.65 Å를 두 개 합한 11.8 Å ($6.5 \text{ Å} + 2 \times 2.65 \text{ Å}$)이 된다. 이것은 실험에서 구한 12.0 Å과 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있다.

탈수된 화합물은 $\text{Zn}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3)_2$ 구조를 가지고 있다. 또한 기울기는 1.97 (Å/탄소)이며 y축 접점은 6.8 Å이다. 기울기 1.97 (Å/탄소)은 단분자 층의 기울기인 1.26 (Å/탄소)과 이분자 층의 기울기인 2.52 (Å/탄소)의 중간 값이므로 기울어진 형태의 이분자 층 구조를 가질 것이다. 따라서 알킬술폰의 분자축은 화합물의 평면구조에서 $51.4^\circ [\sin^{-1}(1.97/2.52)]$ 각도로 세워져 있게 된다. 이것은 수화된 화합물의 경우보다 훨씬 가파르게 세워져 있음을 의미한다. 또한 y축 접점은 무기물 층의 아연이온 크기와 유기물 층의 두개의 SO_3

길이의 합을 의미하므로 6.8 \AA ($1.5 \text{ \AA} + 2 \times 2.65 \text{ \AA}$)이 될 것이다. 실험 결과는 6.8 \AA 과 정확히 일치한다. 이와 같이 간단한 계산으로 예측한 결과와 실험 데이터가 매우 잘 일치하므로 앞에서 설명한 방법이 비교적 타당하리라 판단된다. 본 연구에서의 결과는 대부분 화합물의 층상구조의 상전이 현상과 전혀 다른 결과를 보여준다. 대부분 화합물은 탈수되면서 층 거리가

감소하나 본 연구의 결과는 층 거리가 0.5 \AA 에서 5.4 \AA 까지 증가하는 것을 확인하였다. 또한, 층상구조의 페로브스카이트형의 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MX_4$ 의 화합물에 삽입된 알킬 암모늄 화합물은 금속층인 모체는 변함 없이 단순히 층간 삽입된 알킬 암모늄의 알킬 사슬의 공간 배열이 변하면서 상전이 현상이 일어난다. 그러나 본 연구의 결과는 탈수 반응이 일어나면서 모체

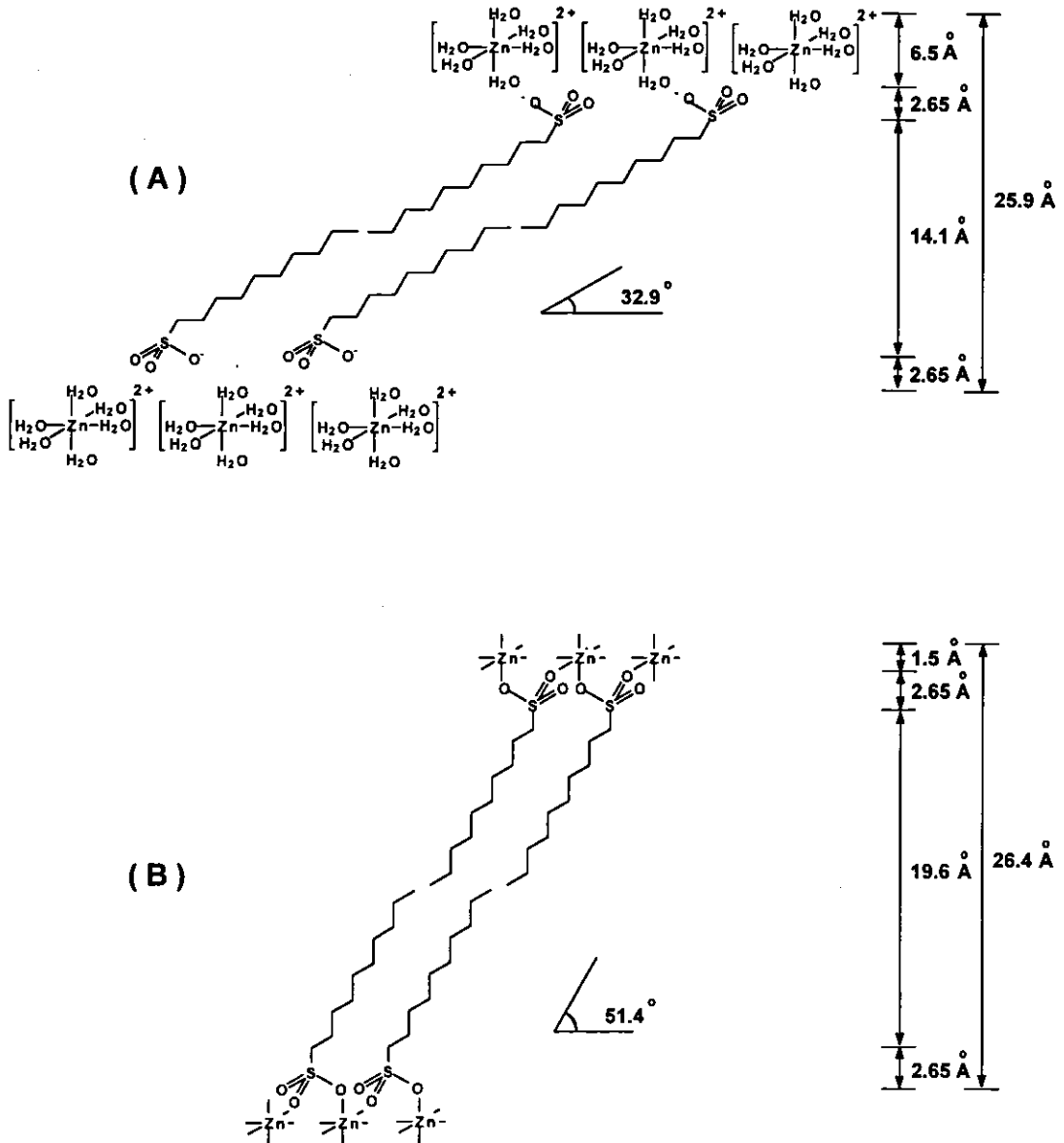


Fig. 6. Schematic illustration of (A) $[Zn(H_2O)_6](C_{10}H_{21}SO_3)_2$ and (B) $Zn(C_{10}H_{21}SO_3)_2$.

구조의 변화와 동시에 층간 삽입된 알킬술폰의 구조 배열이 변함을 보여준다. 본 연구진은 합성된 화합물의 결정구조를 더 정확히 이해하고자 단결정 회절 데이터를 얻고자 하는 연구를 계속 진행 중이다.

4. 결 론

수화된 화합물은 물로 육배위된 아연 이온이 알킬술폰과 수소결합으로 결합된 $[Zn(H_2O)_6](C_nH_{2n+1}SO_3)_2$ 형태의 화합물이다. 이들은 수화된 아연층 사이에 알킬술폰이 이분자 층 구조를 갖으며, 32.9° 의 경사각을 유지하면서 삽입되었다. 이와 달리, 110°C 에서 탈수된 화합물은 아연 이온과 알킬술폰이 직접 결합된 $Zn(C_nH_{2n+1}SO_3)_2$ 의 구조이며, 아연 층 사이에 알킬술폰이 보다 큰 51.4° 의 경사각을 갖는 이분자 층 구조를 갖는다. 수화된 화합물과 비교할 때 탈수된 화합물의 경사각의 변화는 수화된 아연과 탈수된 아연의 반경을 고려함으로써 알 수 있다. 수화된 이온의 반경은 크기 때문에 알킬술폰이 누워져 있는 배열을 할 수 있으나, 탈수된 화합물은 이온의 반경은 작기 때문에 Zn^{2+} 에 붙어있는 알킬술폰이 움직일 수 있는 공간이 줄어들면서 알킬술폰이 보다 세워진 형태를 유지하며 층상구조를 갖는 것으로 예상된다. 본 연구의 결과를 개략적으로 그리면 Fig. 6과 같을 것이다.

참고문헌

1. M. Ogawa and K. Kuroda, *Chem. Rev.*, **95**, 399-438 (1995).
2. W. C. Oh, M. K. Kim and Y. S. Ko, *Anal. Sci. & Tech.*, **6**, 479-487 (1993).
3. T. Sato and A. Okuwaki, *Solid State Ionics*, **45**, 43-48 (1991).
4. S. P. Newmann and W. Jones, *New J. Chem.*, 105-115 (1998).
5. M. A. Drezdon, *Inorg. Chem.*, **27**, 4628-4632 (1988).
6. E. Kanekazi, K. Kinugawa and Y. Ishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **226**, 325-330 (1994).
7. H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. I. Kadokawa and K. Chiba, *J. Mater. Res.*, **13**, 848-851 (1998).
8. M. Meyn, K. Beneke and G. Lagaly, *Inorg. Chem.*, **29**, 5201-5207 (1990).
9. J. K. Kang, J. H. Choy and M. Rey-Lafaon, *J. Phys. Chem. Solid*, **54**, 1567-1577 (1993).
10. K. J. Schenk and G. Chapuis, *J. Phys. Chem.*, **92**, 7141-7147 (1988).
11. L. Ricard, M. Rey-Lafaon, C. Biran, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5614-5620 (1984).
12. R. Kind, R. Blinc, H. Arend, P. Mural, J. Slak, G. Chapuis, K. J. Schenk and B. Zeks, *Phys. Rev. A*, **26**, 1816-1819 (1982).
13. E. J. Kosnic, E. L. McClymont, R. A. Hodder and P. J. Squattrito, *Inorg. Chim. Acta*, **201**, 143-151 (1992).
14. B. J. Gunderman, I. D. Kabell, P. J. Squattrito and S. N. Dubey, *Inorg. Chim. Acta*, **258**, 237-246 (1997).
15. 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**, 8652-8661 (1997).
16. 최종인, 이명진, 김범모, 오원석, *화학교육*, **21**, 41-50 (1994).
17. R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 70th ed., p. F-187 (1989).