

Synthesis and structure of $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ and $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$

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

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

*Department of Applied Physics, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received April 28, 2004)

(Accepted June 7, 2004)

Abstract The layered organic-inorganic hybrid compounds $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ and $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ have been directly synthesized. From the X-ray diffraction data and the organic guest size, the orientation of the intercalated organic amine was determined. The inorganic sheets consist of $CuCl_4^{2-}$ layers of corner-sharing octahedra copper chloride. The protonated organic amine was intercalated into the $CuCl_4^{2-}$ layers with bilayer structure for $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ and monolayer structure for $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$.

Key words Layered compounds, Inorganic-organic hybrid compound, Monolayer-bilayer structure

$(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 의 합성과 구조

김지현, 권석순, 현준원*, 허영덕[†]

단국대학교 화학과, 서울, 140-714

*단국대학교 응용물리학과, 서울, 140-714

(2004년 4월 28일 접수)

(2004년 6월 7일 심사완료)

요약 층상 구조인 유기-무기 혼성 화합물인 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 를 직접 합성하였다. X-선 회절 데이터와 유기분자의 길이로부터 층간 삽입된 유기화합물인 아민의 배열을 결정하였다. 무기화합물 층은 정육면체 구조를 공유하고 있는 염화구리의 $CuCl_4^{2-}$ 층으로 구성되어 있다. $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 의 경우는 양성자화 된 유기화합물 아민이 $CuCl_4^{2-}$ 층 안에 이중 층 구조로 삽입되어 있고, $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 의 경우는 단일 층 구조로 삽입되어 있다.

1. 서론

판상 구조를 가지고 있는 고체 화합물은 2차원의 구조적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다. 특히 무기화합물에 유기 화합물이 층간 삽입된 유기-무기 혼성 (organic-inorganic hybrid) 화합물에 대한 연구를 많이 진행하였다[1-4]. 유기음이온을 무기화합물 층에 삽입시켜서 얻어진 혼성 무기-유기 혼성 화합물은 무기화합물의 층 자체의 구조에는 큰 변화가 없이 유기화합물이 삽입된다. 따라서 무기화합물의 열에 안정하고 견고한 성질과 유기화합물의 가공이 가능한 유연한 성질을 모두

만족시키는 복합 소재가 가능하게 된다. 특히 유기-무기 복합 화합물의 무기화합물은 금속 또는 비금속 화합물이므로 도체나 반도체와 같은 전자소재의 응용성이 있고, 삽입된 유기화합물은 형광 효율과 분극률 (polarizability)의 조절이 수월한 화합물을 선택 할 수 있는 장점이 있다. 따라서 유기-무기 혼성 화합물의 층간 거리가 적절하게 떨어져 있는 화합물을 합성을 하면 무기화합물의 성질인 도체 또는 반도체의 특성을 우리가 원하는 방향으로 조절할 수 있다.

IBM의 Mitzi 등은 유기-무기 혼성 화합물을 유기-무기 전자공학 (organic-inorganic electronics) 분야에 응용하고 있다. 상온에서도 발광이 가능한 유기-무기 발광 다이오드 (organic-inorganic light emitting diodes; OLED)를 개발하였다[5-7]. 이때 유기-무기 발광 다이오드에 적합한 화합물을 합성하는데 있어서 가장 중요한 것은 층 안

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-709-2409

Fax: +82-2-792-9269

E-mail: ydhuh@dankook.ac.kr

에 삽입되어 있는 방향족 구조의 유기화합물의 공간 배열에 대한 자료이다. 따라서 본 연구에서는 CuCl_4^{2-} 층으로 구성되어 무기화합물 층에 방향족 아민의 유기화합물이 삽입된 유기-무기 혼성 화합물을 합성하였다. 그리고 이들 화합물의 구조를 X-선 회절 분석 방법으로 확인하였다.

2. 실험 방법

CuCl_4^{2-} 층에 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 양이온이 삽입된 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물은 0.025 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에탄올 용액 20 ml에 0.05 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ 에탄올 용액 20 ml를 혼합하여 합성을 하였다. 2시간 동안 상온에서 교반 한 후 방치하면서 천천히 승화시켰다. 약 4일 후에 판상 모양의 결정이 생긴다. 얻어진 고체는 에탄올로 씻어주면서 여과기로 거른 후 상온에서 건조시켰다. CuCl_4^{2-} 층에 $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^{2+}$ 양이온이 삽입된 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물은 0.11 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 메탄올 용액 35 ml에 0.11 M $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 메탄올 용액 35 ml를 혼합 한 후에 진한 염산을 몇 방울 첨가시켜서 합성을 하였다. 염산을 가하면 바로 노란색의 침전이 생긴다. 얻어진 고체는 메탄올로 씻어주면서 여과기로 거른 후 상온에서 건조시켰다.

X-선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사광은 $\text{Cu K}\alpha$ 이고, 측정 범위는 $2\theta = 3\sim 30^\circ$ 로 하였다. 화합물의 미세구조는 scanning electron microscope, SEM(FEI, XL30 ESEM-FEG)로 관찰하였다. 화합물의 열적 안정성은 열 분석(TGA Instruments TGA 2050)을 사용하여 확인하였다. 화합물의 조성식은 원소 분석(CHNS, CE Instrument EA 1112 series)을 사용하여 구했다. 합성된 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물의 원소 분석 실험값과 이론값은 다음과 같다. C(실험): 39.7%, C(이론): 39.9%, H(실험): 4.8%, H(이론): 4.8%, N(실험): 6.6%, N(이론): 6.6%, S(실험): 0.0%, S(이론): 0.0%이다. 합성된 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물의 원소 분석 실험값과 이론값은 다음과 같다. C(실험): 40.6%, C(이론): 40.1%, H(실험): 4.6%, H(이론): 4.3%, N(실험): 6.7%, N(이론): 6.6%, S(실험): 0.0%, S(이론): 0.0%이다. 따라서 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 와 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물이 제대로 합성되었음을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 와 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물은 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 알콜 용액에 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$

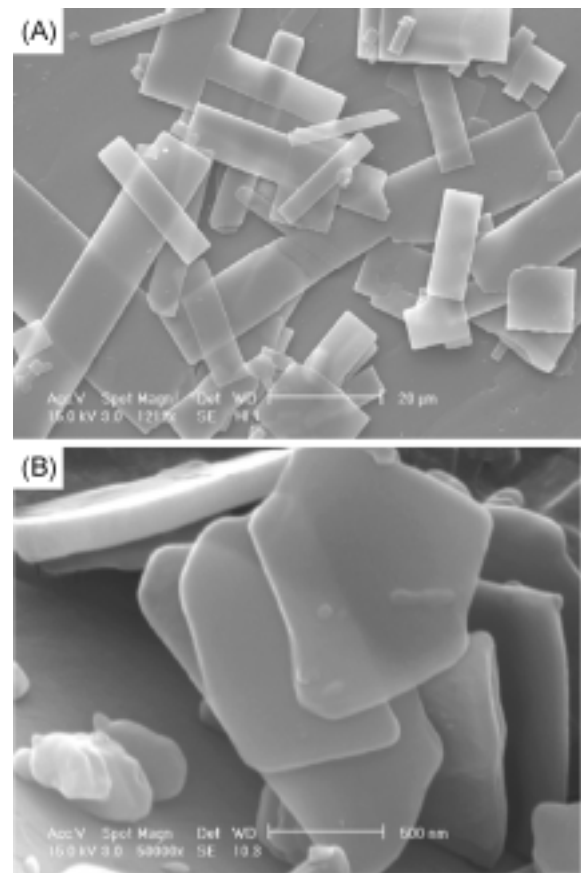


Fig. 1. SEM micrographs of (A) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ and (B) $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$.

과 HCl을 첨가한 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 알콜 용액을 각각 혼합하여 합성을 하였다. Fig. 1은 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 와 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물의 SEM 사진이다. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 는 전형적인 판상 구조를 보여준다. 다양한 크기의 판을 가지고 있으며 평균적으로 $10\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 의 직사각형의 형태를 보여준다. 이에 반하여 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물은 $0.7\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 의 크기의 판을 보여주고 있지만 판상의 모양새가 완벽하지 못하다. 따라서 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물이 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물보다 규칙적인 결정이 형성되었음을 확인하였다.

TGA로 열 분석한 결과 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물의 유기화합물이 분해되는 온도는 250°C 으로 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ 의 열 분해 온도 250°C 와 일치한다. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 의 끓는점은 185°C 이다. 따라서 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물의 중간 삽입된 유기화합물은 양성자화된 아민의 열분해 온도와 일치함을 확인하였다. 또한 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물의 유기화합물이 분해되는 온도는 350°C 으로 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 의 열 분해 온도 250°C 보다 100°C 정도 높다. 이것은 실험으로 확인 할 수 없었지만 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ 의 열 분해

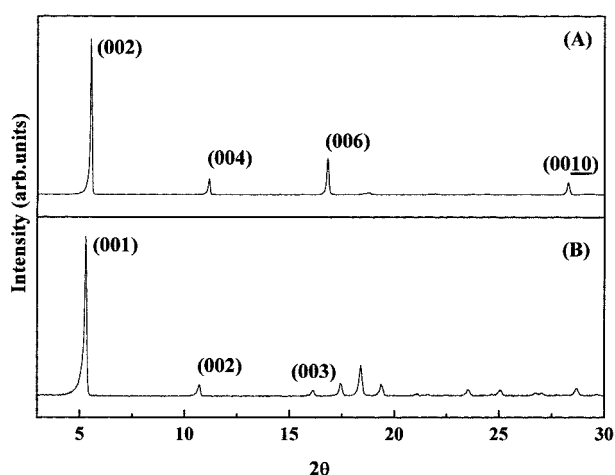


Fig. 2. X-ray diffraction patterns and Miller indices of (A) $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ and (B) $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$.

온도와 일치하리라 판단된다. 따라서 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물안에 삽입된 유기화합물은 양성자화된 아민형태로 존재하게 되므로 중성의 아민 형태보다 열적으로 안정함을 확인하였다.

Fig. 2는 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물에 대한 X-선 회절 패턴과 큰 봉우리의 밀러지수(Miller index)를 보여준다. Fig. 2(A)에서 알 수 있듯이, 일정한 간격의 일련의 (00 l) 회절선이 나타나는 것은 화합물이 전형적인 층상 구조를 가지고 있음을 의미한다. $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물의 X-선 스펙트럼도 전형적인 층상 구조를 보여주고 있으나, $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 화합물의 X-선 회절 스펙트럼 보다 봉우리의 세기도 작고, 전형적인 층상 구조의 (00 l) 회절선 봉우리 외에 다른 봉우리도 확인되고 있다. 이것은 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물 모두 층상 구조를 하고 있으나, $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 화합물이 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물 보다 더 완전한 층상 구조를 가짐을 의미한다. X-선 회절 스펙트럼으로 계산된 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물의 층 거리는 각각 16.0 Å과 16.7 Å이다.

$(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물에서 $CuCl_4^{2-}$ 층에 삽입된 $C_6H_5CH_2NH_3^+$ 이온과 $NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3^{2+}$ 이온의 공간적 배열은 삽입된 유기화합물의 길이와 X-선 회절 스펙트럼에서 구한 층 거리를 비교하면 쉽게 규명할 수 있다. Alchemy 프로그램으로 구한 $C_6H_5CH_2NH_3^+$ 이온과 $NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3^{2+}$ 이온의 길이는 각각 7.1 Å과 13.9 Å이다. 분자의 구조를 보면 알 수 있듯이 $NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3^{2+}$ 이온의 길이는 $C_6H_5CH_2NH_3^+$ 이온의 길이의 약 2배가 될 것이

다. 또한 육면체 가운데 구리 이온이 있고 6개의 Cl^- 이온이 결합하면서 각각의 구석을 서로 공유하고 있는 $CuCl_4^{2-}$ 층의 두께는 대략 Cu-Cl 거리의 두 배가 될 것으로 가정하고 계산하면 4.6 Å이 된다.[8] $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물에서 $CuCl_4^{2-}$ 층에 삽입된 $C_6H_5CH_2NH_3^+$ 이온과 $NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3^{2+}$ 이온의 길이가 약 6.8 Å 차이가 있음에도 불구하고 X-선 회절 스펙트럼으로 계산된 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물의 층 거리는 16.0 Å과 16.7 Å로 거의 일치하고 있다는 것은 층 안에 삽입된 유기화합물의 공간 배열이 크게 다르다는 것을 의미한다.

만약에 층 안에 삽입된 유기화합물이 단일 층 구조(monolayer structure)로 되어 있다면 $CuCl_4^{2-}$ 층 안에 유기화합물이 삽입된 구조의 층간 거리는 $CuCl_4^{2-}$ 층의 두께에 유기화합물의 길이를 더하면 될 것이다. 이와 같이 계산하면 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물의 층간 거리는 각각 11.7 Å (7.1 + 4.6)과 18.5 Å (13.9 + 4.6)이다. 또한, 층 안에 삽입된 유기화합물이 이중 층 구조(bilayer structure)로 되어 있다면 $CuCl_4^{2-}$ 층 안에 유기화합물이 삽입된 구조의 층간 거리는 $CuCl_4^{2-}$ 층의 두께에 유기화합물의 길이를 2배한 값을 더하면 될 것이다. 이와 같이 계산하면 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물의 층간 거리는 각각 18.8 Å ($7.1 \times 2 + 4.6$)과 32.4 Å ($13.9 \times 2 + 4.6$)이다.

Fig. 2의 X-선 회절 스펙트럼으로 계산된 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물의 층 거리는 각각 16.0 Å과 16.7 Å이다. 따라서 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 와 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물은 $CuCl_4^{2-}$ 층 안에 $C_6H_5CH_2NH_3^+$ 이온과 $NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3^{2+}$ 이온이 각각 이중 층 구조와 단일 층 구조로 삽입되어 있을 것이다. 예를 들어 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 화합물이 단일 층 구조를 가진다면 예상되는 층간 거리는 11.7 Å이고 실험으로 측정된 층간 거리 16.0 Å이다. 따라서 16.0 Å의 층간 거리를 설명하기 위해서는 삽입된 유기화합물이 이중 층 구조를 가져야 한다. 이중층의 구조로 예측한 층간거리(18.8 Å)가 실험 결과(16.0 Å)보다 약간 큰 것은 아마도 $CuCl_4^{2-}$ 층 안에 삽입된 $C_6H_5CH_2NH_3^+$ 이온이 육면체의 모양의 $CuCl_4^{2-}$ 와 옆에 있는 육면체의 $CuCl_4^{2-}$ 사이에 $C_6H_5CH_2NH_3^+$ 이온이 약간 안으로 삽입되기 때문이라고 판단된다. 이러한 현상은 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbCl_4$ 화합물의 단결정 X-선 회절 데이터로부터 확인할 수 있다.[9] 따라서 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ 화합물의 층간거리는 이중층 구조로 예측한 층간거리 18.8 Å보다 약간 작을 것이므로 실험 결과 16.0 Å와 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 이와 마찬가지로

$(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물의 측정된 층 거리 16.7 \AA 는 CuCl_4^{2-} 층에 삽입된 $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^{2+}$ 이온이 단일 층으로 되어 있다고 가정한 18.5 \AA 와 일치한다. 그리고 육면체의 모양의 CuCl_4^{2-} 와 옆에 있는 육면체의 CuCl_4^{2-} 사이에 $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^{2+}$ 이온이 약간 안으로 삽입된다면 18.5 \AA 보다 약간 작아질 것이므로 16.7 \AA 에 일치하게 될 것이다.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 와 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물의 CuCl_4^{2-} 층 사이에 삽입된 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 와 $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^{2+}$ 의 공간 배열은 삽입된 유기화합물의 구조에 영향을 받으리라 판단된다. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 화합물에는 한 쪽에만 양이온이 있으므로 위 층의 CuCl_4^{2-} 이나 아래 층의 CuCl_4^{2-} 중 한쪽 방향으로만 결합이 가능하다. 이에 반하여 $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^{2+}$ 화합물에는 양쪽 끝에 2개의 양이온이 있으므로 위 층의 CuCl_4^{2-} 와 아래 층의 CuCl_4^{2-} 에 양쪽으로 동시에 결합이 가능하다. 따라서 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 와 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물의 CuCl_4^{2-} 층 사이에 삽입된 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 와 $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^{2+}$ 의 공간 배열은 각각 이중 층(bilayer)과 단일 층(monolayer)으로 되어 있을 것이다. 그리고 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 이 단일 층의 구조를 가지고 있다면 위 층의 CuCl_4^{2-} 와 아래 층의 CuCl_4^{2-} 이 약간은 어긋나 있어야 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 화합물이 적당한 공간을 유지하면서 위 층의 CuCl_4^{2-} 과 아래 층의 CuCl_4^{2-} 에 결합을 하게 될 것이다. 따라서 CuCl_4^{2-} 층은 고려한다면 ABABAB... 형태가 될 것이다. $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물의 경우는 위 층의 CuCl_4^{2-} 와 아래 층의 CuCl_4^{2-} 이 거의 일치하는 위치에 있어야 $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^{2+}$ 화합물이 수월하게 삽입될 것이다. 따라서 Fig 1(A)에서는 밀러지수를 (002), (004), (006) 순서로 표기한 반면에 Fig. 1(B)에서는 (001), (002), (003) 순으로 표기하였다. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 와 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물의 개략적 구조는 Fig. 3과 같을 것이다.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 와 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물이 판상 구조를 유지하면서 결정을 이루는 것은 무기화합물이 육면체 가운데 구리 이온이 있고 6개의 Cl^- 이온이 결합하면서 각각의 구석을 서로 공유하고 있는 CuCl_4^{2-} 층이 안정한 구조를 하고 있으며 이들 층 사이에 삽입된 유기화합물들이 옆에 있는 유기화합물과 반데르 발스 상호작용(van der Waals interaction)을 하고 있기 때문이다. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물이 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물보다 더 좋은 판상 구조를 보여 주는 것은 같은 구조의 CuCl_4^{2-} 무기화합물 층 안에 삽입되는 각각의 유기화합물의 반데르 발스 상호작용이 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물에서 더 크게 작용했기 때문일 것이다. 본 연구에서는 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 와

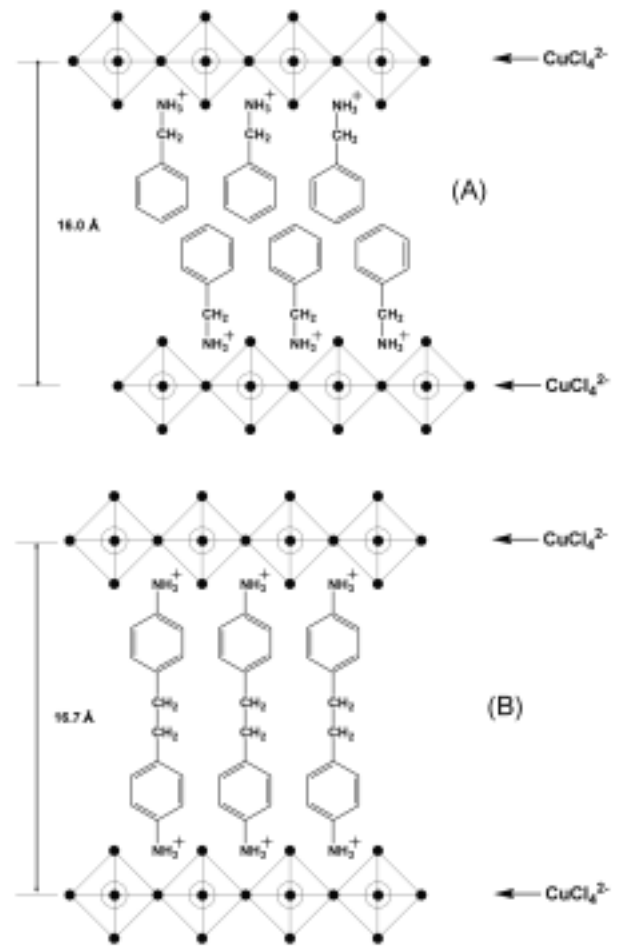


Fig. 3. Schematic illustration for the orientation of (A) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ and (B) $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$.

$(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물의 단결정(single crystal) X-선 회절 자료가 없음에도 불구하고 CuCl_4^{2-} 층에 삽입된 유기화합물의 공간적 배열을 유기화합물의 분자의 길이와 X-선 회절 스펙트럼에서 구한 층 거리를 비교하여 규명하였다.

4. 결 론

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 와 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물 모두 판상 구조를 하고 있음을 확인하였다. 특히 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 는 평균적으로 $10 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ 의 직사각형의 완전한 판상 형태를 보여준다. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 와 $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ 화합물에서 CuCl_4^{2-} 층에 삽입된 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 이온과 $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^{2+}$ 이온의 공간적 배열은 삽입된 유기화합물의 길이와 X-선 회절 스펙트럼에서 구한 층 거리를 비교하여 규명하였다. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물에서 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 화합물에는 한 쪽에만 양이온이 있으며

로 위와 아래의 $CuCl_4^{2-}$ 층 중에 한쪽만 결합이 가능하므로 위와 아래의 $CuCl_4^{2-}$ 층에 모두 결합하려면 Fig. 3(A)과 같이 삽입된 유기화합물이 이중층 구조를 가진다. 그러나 $(NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3)CuCl_4$ 화합물에서는 $NH_3C_6H_4C_2H_4C_6H_4NH_3^{2+}$ 의 양쪽 끝에 양이온이 있으므로 위 층의 $CuCl_4^{2-}$ 와 아래 층의 $CuCl_4^{2-}$ 을 동시에 결합이 가능하다. 따라서 Fig. 3(B)과 같이 삽입된 유기화합물이 단일층 구조를 가진다.

감사의 글

이 연구는 양성자 이용자 프로그램(M102KS010001-02K1901-01810)의 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] H. Kopka, K. Beneke and G. Lagaly, "Anionic surfactants between double metal hydroxide layers", *J. Colloid Interface Sci.* 123 (1988) 427.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] D.B. Mitzi, K. Chondtousdis and C.R. Kagan, "Organic-inorganic electronics", *IBM J. Res. Dev.* 45 (2001) 29.
- [6] D.B. Mitzi, "Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 1.
- [7] M. Braun, W. Tuffentsammer, H. Wachtel and H.C. Wolf, "Tailing of energy levels in lead chloride based layered perovskites and energy transfer between the organic and inorganic planes", *Chem. Phys. Lett.* 303 (1999) 157.
- [8] T. Sekine, T. Okuno and K. Awaga "Observation of spontaneous magnetization in the layered perovskite ferromagnet, $(p\text{-chloroanilinium})_2CuBr_4$ ", *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2133.
- [9] D.B. Mitzi, "A layered solution crystal growth technique and the crystal structure of $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbCl_4$ ", *J. Solid. State Chem.* 145 (1999) 694.