

흑연—알칼리금속 층상화합물 : 화학반응 및 중합반응에의 응용

Lamellar Compounds of Graphite with Alkali Metals: Its Application to Chemical and Polymerization Reactions

조 의 환 · 김 원 태*

1. 서 · 론

흑연은 층상구조를 가진 탄소의 동족체이다. 탄소 원자들이 이루는 육각형의 고리 구조로 연결된 각 층은 다른 층과 평행한 배열을 이루고 있고, 탄소—탄소 결합의 길이(1.415Å)는 벤젠(1.397Å)과 비슷하며 각 층들 사이의 거리(3.35 Å)는 방향족 분자의 Van der waals 거리(3.4~3.5Å)보다 약간 작다¹(Fig. 1).

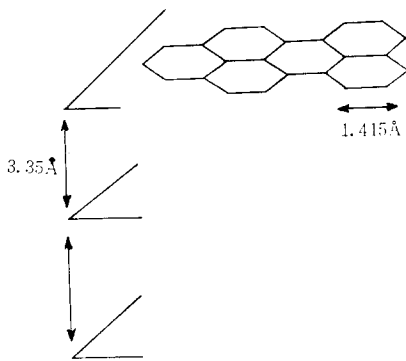


Figure 1. The structure of graphite.

흑연의 평행한 층들 사이에는 화학결합이 없으므로 단원자 혹은 단분자 층이 삽입해 들어갈 수가 있어서 층상화합물을 형성할 수가 있다. 이때 삽입해 들어갈 수 있는 것으로는 알칼리 금속(K, Li, Rb, Cs), 할로젠, 강산, 금속할로

겐화물 등이 있다^{1,2}. 알칼리 금속을 포함하는 흑연의 층상화합물은 1926년에 최초로 합성되었는데 이러한 흑연의 층상화합물은 특이한 구조에서 오는 매우 흥미있는 성질을 나타낸다.

예를들어 칼륨, 루비듐, 세슘을 포함하는 흑연의 층상화합물은 극전도체로 작용하며, 수소나 질소와도 반응하고, 수소의 ortho-para 변환, 알켄의 이성화반응, 환원 반응, 방향족 탄화수소의 알킬화 반응 등을 일으킬 수가 있다. 특히, 흑연의 층상화합물은 에틸렌, propylene, butene, styrene, isoprene, ethylene oxide 등의 중합 반응에 개시제로 작용하게 된다.

본 총설에서는 흑연의 층상화합물의 합성법과 구조 및 결합의 성질, 그리고 중합 반응을 비롯한 화학반응에의 이용에 대해 조사해 보았다.

2. 흑연—알칼리금속 층상화합물의 합성

층상화합물을 합성하는 방법으로는 첫째로, 봉해진 앰플(ampoule)에 흑연과 알칼리 금속을 넣고 가열하여 반응시키는 방법과 둘째로, 흑연에서의 탄소층이 나타내는 방향성(aromatic character)을 이용하는 방법이 있다.

첫째 방법으로는 1926년에 Frenenhagen³에 의해 조성비가 C₈M과 C₁₆M인 흑연과 알칼리 금속의 층상화합물이 만들어 졌으며, 흑연과 칼륨의 반응온도가 층상화합물 형성에 미치는 영향이 연구되었다^{4,5}. Table I에서 알 수 있듯이 칼륨의 온도가 일정할 때 흑연의 온도가 높을 수록 층상화합물에서의 칼륨의 조성비가 줄어든다.

*한국과학원 화학과(Iwhan Cho, Won Tai Kim, Department of Chemistry Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea)

Table I. Dependence of Composition of Lamellar Compounds with Potassium on Reaction Conditions.

Temp. of graphite, °C	Temp of potassium, °C	Vp. of K; mmHg	Composition of cpd.
400	320	0.51	C ₉ K
	293	0.20	C ₁₈ K
450	340	0.91	C ₉ K
	324	0.51	C ₃ K
250—340	250	0.06	C ₈ K
390—425	250	0.06	C ₂₄ K
490	250	0.06	C ₄₀ K

둘째 방법으로는, 흑연의 방향성에서 기인하는 매우 큰 환원전위를 이용하는 것이다. Naphthalene이나 anthracene 등의 방향족 탄화수소가 매우 강한 이온화 용매—암모니아, 아민, diethoxy ethane—에서 알칼리 금속과 반응하면 방향족 라디칼 음이온을 만드는데⁶, 이때의 평형 위치와 반응 속도는 방향족 탄화수소의 산화—환원 전위에 의해 결정된다.

Table II. Redox Potentials of Various Aromatic Hydrocarbons Relative to Biphenyl.

Hydrocarbon	<i>E</i> , V	Hydrocarbon	<i>E</i> , V
Biphenyl	0	Dibenz(<i>a, h</i>)anthracene	0.69
Naphthalene	0.09	Coronene	0.70
Phenanthrene	0.17	Perylene	1.42
Chrysene	0.38	Tetracene	1.28
Pyrene	0.60		

Table II에서 볼 수 있듯이 탄화수소에서는 연결된 방향족 고리의 수가 증가함에 따라 전자친화도가 증가하므로⁷ 같은 평면내에 무한히 많은 수의 방향족 고리를 가진 흑연은 아주 큰 환원 전위를 가질 수가 있어서 음이온 형성이 아주 용이하다.

이러한 흑연의 방향성을 이용해서 흑연을 알칼리 금속의 용액과 반응시켜 C_{12.5}K(NH₃)_{2.1} C_{12.2}K(Py)_{1.0} 등의 층상화합물을 얻거나^{8,9}, 혹은 흑연을 biphenyl이나 naphthalene 같은 방향족 탄화수소의 라디칼 음이온의 용액과 반응시

켜 층상화합물을 얻을 수 있다. 이때는 흑연과 방향족 탄화수소 사이의 전자친화도의 크기에 따라 알칼리 금속이 이동하게 되는데, 예를들어, 흑연을 naphthalene—알칼리 금속층상화합물과 반응시키면 흑연—알칼리 금속의 층상화합물이 얻어진다¹⁰.

3. 흑연—알칼리 금속 층상화합물의 구조

X-ray 를 이용하면 층상화합물의 구조를 알 수 있다. 즉, 금속층과 결합하고 있는 흑연층이 이루는 그물구조의 탄소의 수와 같은 층이 반복되는 주기 *I_c*, 금속이 삽입해 들어갔을 때의 두께 *I_c'* 등의 값을 알 수 있으며 알칼리 금속 층의 구조도 알 수 있다¹¹(Fig. 2).

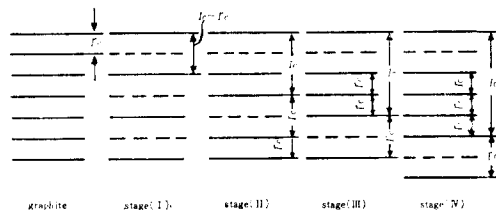


Figure 2. Arrangement of layers of graphite and of alkali metals in lamellar compounds: full line=carbon layer; broken line=intercalated metal layer; *I_c'*=thickness of unfilled layer in lamellar compound; *I_c*=identity period in clusion compounds; *I_c'*=thickness of filled layer in lamellar compound.

이때 두께 *I_c'*의 크기는 모든 단계에서 거의 같으며 다만 금속의 종류에 따라 약간씩 다르다. 또한 금속층이 들어가지 않은 흑연층의 두께 *I_c'*는 본래의 두께와 같다.

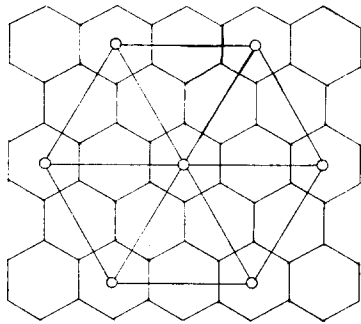
Table III에는 층상화합물의 조성비에 따른 구조의 단계가 나와있다. 즉, C₈M(M=K, Rb, Cs)의 구조는 (I)단계, C₂₄M은 (II)단계에 해당되며, C₁₆M은 (I)단계와 (II)단계의 혼합물이며, 이 세가지 화합물 모두가 금속원자는 이웃한 탄소층 사이에서 단원자 층을 형성한다.

Fig. 3에서와같이 금속원자도 그물구조를 형성하고 있는데 (I)단계에서 높은 단계로 올라

Table III. Composition and Stages of Compounds of Graphite with Potassium and Rubidium

Potassium compounds				Rubidium compounds	
composition	stage	composition	stage	composition	stage
C ₈ K	I	C _{38.3} K	III	C _{8.2} Rb	I
C _{17.7} K	II + I	C _{40.2} K	III + IV	C _{8.8} Rb	I
C _{21.3} K	II	C _{41.3} K	III + IV	C _{16.0} Rb	I + II
C _{26.2} K	II	C _{43.9} K	IV + III	C _{24.3} Rb	II
C _{27.7} K	II	C _{44.6} K	IV + III	C _{26.6} Rb	II
C _{28.9} K	II + III	C _{45.6} K	IV	C _{34.8} Rb	III
C _{29.3} K	II + III	C _{47.9} K	IV	C _{37.4} Rb	III
C _{30.4} K	II + III	C _{52.5} K	V + VI	C _{50.5} Rb	IV
C _{32.7} K	III + II	C _{56.9} K	V	C _{61.2} Rb	V
C _{35.9} K	III				

감에 따라 금속층 1개당 탄소 그물 구조의 수가 증가하게 되며, 금속층의 그물구조에도 변화가 생긴다. 즉, C₁₈M에서는 삼각형의 구조를 C₂₄M에서는 육각형의 구조를 이룬다^{5,12}.



* a = 1.30kx →

Figure 3. Triangular arrangement of potassium atoms relative to carbon network of graphite.

4. 흑연과 알칼리금속이 이루는 결합의 성질

금속 이온이 모여서 이루는 층과 탄소의 그물 구조 층으로 이루어진 층상화합물에서 금속 원자로부터 이웃한 흑연 층으로 전자가 이동되면 층상 화합물에서 금속 원자들은 완전히 이온화하게 되어, 금속 원자와 흑연의 그물구조 사이

에는 양전기를 띤 금속이온과 흑연층의 자유 전자가 정전기적 인력에 의한 결합을 형성한다^{7,13~16}. 이 결합은 방향족 탄화수소의 라디칼 1가 음이온이나 2가 음이온이 금속 이온과 이루는 결합과 같은 것으로서 이는 다음 근거에 의해 뒷받침된다.

첫째로, 흑연-알칼리금속 층상화합물은 흑연보다 전도성이 좋으며¹⁷, 특히 C₈M의 조성비를 갖는 층상화합물은 전도성이 아주 뛰어나다¹⁸.

둘째로, 층상화합물의 저항은 양의 온도계수 (positive temperature coefficient)를 가지고 있는데¹⁹, 이는 방향족 탄화수소와 알칼리 금속이 이루는 층상화합물의 경우와 같다²⁰.

셋째로, 층상화합물의 광학적 성질을 조사해 보면 전자들이 알칼리 금속으로부터 탄소의 그물구조 층으로 이동됨을 관찰할 수 있다²¹.

넷째로, 흑연-세슘 층상화합물의 Mössbauer spectrum을 보면 금속들이 완전히 이온화되어 있음을 알 수 있다.

5. 흑연-알칼리금속 층상화합물의 화학반응 및 중합반응에의 이용

흑연-알칼리금속 층상화합물은 알킬화반응, 이성화반응, 중합반응, 산화 환원반응등 여러가지 화학 반응에 이용된다.

5-1 알킬화 반응과 이성화 반응

C₈K를 촉매로 이용하면 알켄을 벤젠 유도체의 고리나 측쇄에 알킬화시킬 수 있다^{22~24}. 예를들어 촉매로 C₈K를 이용하여 벤젠에 에틸렌을 작용시키면 Table IV에서 알 수 있듯이 700기압, 110°C에서 2-butyl benzene(35%), dialkylbenzene, higher monoalkylbenzene이 만들어 지는 데, 이때 온도를 200°C로 올리면 biphenyl(19%)과 s-butyl benzene(23%)이 만들어진다. Biphenyl은 벤젠과 흑연-칼륨 층상화합물로부터 만들어진 벤젠의 라디칼 음이온이 dimerization하기 때문에 생성된다.

톨루엔과 에틸렌을 반응시킬 때 촉매로 C₈M을 이용하면 120°C에서는 triphenyl pentane이, 55°C에서는 n-propyl benzene이 만들어지며,

Table IV Catalytic Alkylation of Aromatics Using Potassium Graphite(KC₈) Catalyst

Solvent or Substrate	KC ₈ (g.)	Temp. Time	Pressure, C ₂ H ₄ (psig)	Products
Benzene 0.28mole	1.4	102-112° 2-3hr.	700	1.7g. <i>sec</i> -butylbenzene, 2.6g. higher mono-substituted benzenes + <i>m</i> -disubstituted benzene, 0.6g. residue
Benzene 0.34mole	3	200° 20hr.	900	9.6 g. liquid, b. p. > 150°, containing 23% <i>sec</i> -butylbenzene and 19% diphenyl
Benzene 0.23mole	2	250° 26hr.	150	None
Toluene 0.24mole	9	120-130° 7-9hr.	800	16.4g. 3-phenylpentane(50% conversion) + 5-10g. higher boiling material
Toluene 0.24mole	2	150-155° 30hr.	970	28% toluene recovered, 34% conversion to <i>n</i> -propylbenzene (48% yield), 12% conversion to 3-phenylpentane (17% yield) and 0.7g. high-boiling material
Isopropylbenzene 0.18mole	2	200° 24hr.	700	21.9 g. liquid, b. p. 172-267°(corr.), contain-tert-amylbenzene(42% conversion) and 11% unreacted isopropylbenzene, 3.9 g. residue

또한 isopropyl benzene 과 에틸렌을 200°C에서 반응시키면 *t*-pentyl benzene이 얻어지게 된다²⁵.

총상화합물을 촉매로 이용하여 알켄을 이성화 반응 시킬 수 있다. 예를들어, pent-1-ene은 촉매로 C₈K, C₂₄K, C₃₆K, C₄₈K 등을 이용하여 반응시키면 75°C와 235°C 사이에서 이성화 반응이 일어나서 *cis*-pent-2-ene, *trans*-pent-2-ene으로 된다. 이때 온도가 오르면 반응속도와 *trans/cis*의 비는 증가하며 촉매의 활성도는 C₆₀K > C₄₈K > C₃₆K > C₂₄K > C₈K의 순으로 감소된다. 또한 촉매의 활성도는 반응이 진행됨에 따라 감소하는 데, Fig. 4에서와 같이 활성도가 감소되는 정도는 온도가 높을수록 크다^{26,27}.

5-2 중합 반응

5-2-1 알켄 비닐 화합물의 중합반응

혹연-카를 총상화합물을 개시제로하여 알켄—에틸렌, propylene, butene—을 중합반응시킬 수 있다.

C₈K를 개시제로하여 에틸렌을 중합반응시키면 polyethylene이 얻어지는데²⁸, Table V에서 보는 바와같이 C₈K는 총상화합물에서의 K의 높은 표면적 때문에 K(in KCl)이나 K(in K₂O)보다 활성이 우수하며 그때의 반응 조건은 1,000

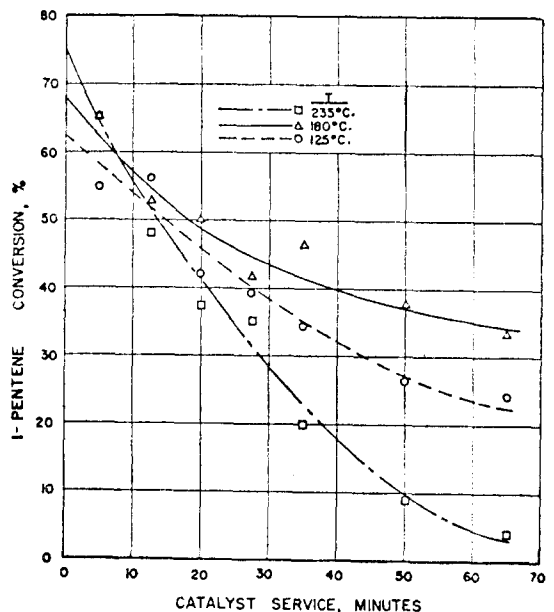


Figure 4. Catalyst life of KC₈.

기압, 200°C가 가장 적당하고, 용매로는 *n*-heptane을 이용하는 것이 isoctane을 이용하는 것보다 수득률과 중합도가 크다. 한편, 벤젠, 톨루엔, isopropylbenzene을 용매로 이용하는

Table V. Polymerization of Ethylene by Potassium Graphite(KC₈)

Catalyst G., KC ₈	Solvent, Ml.	Temp., °C.	Time, Hr.	Pres- sure, ^a (P. S. I. G.)	Products, G./G. K		
					Liquid polymer	Solid polymer residue ^b	Extract- able solid polymer ^c
36.0	300 isooctane ^d	200	6	1000	1.1	—	0.18
12.0	100 isooctane	200	22	1000	3.5	0.8	.14
1.2	100 isooctane	200	4	1000	—	No reaction	—
15.0 ^e	100 isooctane	200	20	1000	1.6	0.6	None
6.0	100 <i>n</i> -heptane	200	21	1000	6.9	1.3	<0.3
8.0 ^f	20 <i>n</i> -heptane	200	24	900	—	No reaction	—
3.0	7 <i>n</i> -heptane	200	42	1000	—	No reaction	—
6.8+							
2ml ZnEt ₂	10 <i>n</i> -heptane	200	50	1000	7.5	3.1	0.25
3.4+							
4ml ZnEt ₂	20 <i>n</i> -heptane	200	7.5	1000	—	No reaction	—
4ml ZnEt ₂	20 <i>n</i> -heptane	200	7.5	1000	—	No reaction	—

^a Maximum pressure during run. ^b Residue from distillation of liquid polymer. ^c Solid extracted from graphite. ^d "Isooctane" or 2,4,4-trimethylpentane. ^e Grams of K/KCl from 4g. K dispersed over 20g. KCl. ^f Grams of K/Na₂O from 5g. K dispersed over 40g. Na₂O.

경우에는 알킬화가 일어난다²⁵.

C₈K, C₁₆K, C₂₄K 등의 층상화합물을 alkyl halide 나 aryl halide, transition metal halide 등과 함께 개시제로 이용하는 경우에는 에틸렌, propylene, butene 등을 중합시킬 수 있는데 이때 온도는 50~250°C 가 적당하며 높은 분자량의 고분자가 얻어진다²⁹.

Propylene 에 흑연-칼륨 층상화합물과 (CH₃CO)₂Hg 를 작용시키면 dimerization 이 일어나 4-methyl-1-pentane 이 생성된다^{30,31}.

흑연-칼륨 층상화합물을 개시제로 하여 비닐 화합물—methyl methacrylate, methacrylaldehyde, methacrylonitrile, styrene—을 중합반응시킬 수 있다^{32,33}.

Table VI 에는 각 비닐화합물을 C₁₆K 를 개시제로 하여 에테르나 탄화수소 용매에서 중합반응시켰을 때의 결과가 나와 있다³⁴. 용매로는 UHF 를 썼을 때가 가장 높은 수득률을, heptane 을 썼을 때는 가장 낮은 수득률을 보였으며, styrene 이 가장 높은 conversion 을 acrylonitrile 이 가장 낮은 conversion 을 보였다.

Table VI. Yields and Molecular Weights of Polymers Prepared with C₁₆K in Ethereal and Hydrocarbon Solvents^a

Polymer	Solvent	Polymer yield, %	Molecular weight (from viscometry)
Polyacrylonitrile	THF	10	6-8 × 10 ³ ^b
	DME	3	"
	Benzene	2	"
	Heptane	Trace	—
Poly(methyl methacrylate)	THF	60	7 × 10 ⁴ ^c
	DME	44	5 × 10 ⁴
	Benzene	7	—
	Heptane	5	10 ⁶
Polystyrene	THF	98	10 ^{5c}
	DME	53	"
	Benzene	30	2 × 10 ⁶
	Heptane	2-5	—
Polymethacrylaldehyde	THF	80	—
	Cyclohexane	70	—

^a Initiator concentration, 37g/l.; monomer concentration, 3mole/l.; 23°C; 4hr.

^b In dimethylformamide 25°C.

^c In chloroform 25°C.

^d In benzene, 25°C.

^e Monomer concentration, 4mole/l.

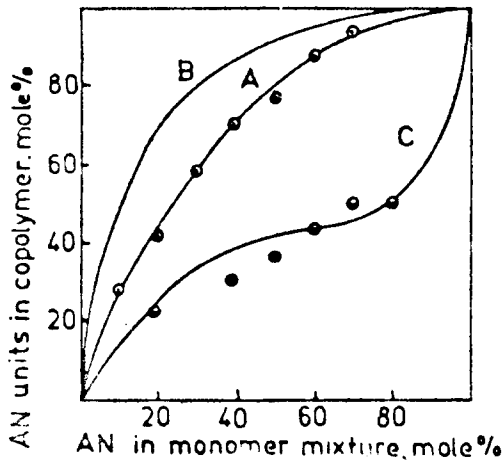


Figure 5. Composition of styrene-acrylonitrile copolymers: (A) $C_{16}K$ initiator, DME, $23^{\circ}C$; (B) sodium initiator, liquid ammonia; (C) Radical polymerization at $-78^{\circ}C$ initiated by γ -rays.

일반적으로 개시제로 C_8K 나 $C_{24}K$ 를 이용하여 styrene 을 중합반응시키면 중합속도는 작으나 얻어진 polystyrene 의 분자량은 매우 크다^{35,36}.

$C_{16}K$ 를 이용하면 공중합 반응도 일으킬 수가 있는데, 예를 들어 styrene 과 acrylonitrile 을 공중합시켜 얻은 styrene-acrylonitrile 공중합체는 Fig.5에서 볼 수 있듯이 보통의 음이온 공중합 반응의 경우보다는 styrene 의 함량이 많고, 라디칼 공중합반응의 경우보다는 styrene 의 함량이 작는데 이것은 충상화합물의 표면에 흡착되는 정도가 styrene 이 acrylonitrile 보다 크기 때문이다³⁴.

5-2-2 Diene 의 중합반응

흑연-칼륨의 충상화합물을 이용하여 diene —butadiene, isoprene—을 중합반응시킬 수 있다^{35~37}.

충상화합물 C_8K 나 $C_{24}K$ 를 이용하여 butadiene 을 중합반응시키는 경우에 Table VII에서 보는 바와같이 1,2-polybutadiene, trans-1,4-polybutadiene 이 stereospecific 하게 얻어진다³⁸. 이때 1차 혹은 2차 alkyl amine 을 공촉매로 이용하면 trans-1,4-polybutadiene 이 생성되는 경향이 아주 증가하게 되는데 이 경우 사용하는 amine 의 aminohydrogen 의 수가 많을수록 그 선택성

Table VII. Stereospecific Polymerization of Butadiene by Potassium Graphite with Amines

catalyst (6×10^{-3} mole)	amines (6×10^{-3} mole)	solvent	uptake of butadiene $25^{\circ}C$ (mole)	micro-structure(%)		
				1.2-	trans- 1.4-	cis- 1.4-
C_8K	none	THF	9×10^{-2}	54	42	4
C_8K	none	n-hexane	9×10^{-2}	52	41	7
$C_{24}K$	none	THF	10×10^{-2}	57	39	4
$C_{24}K$	none	n-hexane	9×10^{-2}	60	37	3
C_8K	$(C_2H_5)_3N$	THF	9×10^{-2}	41	55	4
C_8K	$(C_2H_5)_2NH$	THF	9×10^{-2}	37	59	4
C_8K	$C_2H_5NH_2$	THF	9×10^{-2}	33	64	3
C_8K	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	THF	9×10^{-2}	31	65	4
C_8K	$H_2N(CH_2)_3NH_2$	THF	10×10^{-2}	23	71	6
C_8K	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	THF	9×10^{-2}	28	68	4
C_8K	$(CH_3)_2N(CH_2)N(CH_3)_2$	THF	9×10^{-2}	46	49	5
C_8K	$NH_2(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ (12×10^{-3} mole)	THF	16×10^{-2}	18	80	2
C_8K	(18×10^{-3} mole)	THF	16×10^{-2}	16	83	1
C_8K	$(C_2H_5)_2NCH(CH_3)CH=CH_2$	THF	9×10^{-2}	36	60	4
naphthalene ^{-k+} (solution)	$(C_2H_5)_2NH$	THF	9×10^{-2}	83	17	0

Table 8. Stereospecific Polymerization of Isoprene by Graphite Lamellar Compounds

No.	Catalyst	Solvent ^a	Microstructure, %			$\bar{M}_n \times 10^{-3}$
			1,4	1,2	3,4	
1	C _n LiDME	DOX	6	16	78	160
2	C _n LiTHF	None	11	11	78	
3	C _n LiDME	None 1*	16	13	71	166
		None 2*	16	13	71	610
		None 3*	17	11	72	40 (GPC)
4	C _n LiDME	Hexane	16	13	71	153
5	C _n LiDME	THF	13	26	61	166
6	C _n LiDME	DME	23	28	49	
7	C _n LiDME	Triglyme	21	30	49	
8	C _n NaDME	None	16	12	72	160
9	C _n KDME	None	38	7	55	
10	C _n KTHF	None	38	5	57	

^a Temperature of polymerization, 15°C, -isoprene, 20ml Except (*): 1 (20ml), 2(80ml), 3(5ml); catalyst 500 mg; solvent, 80ml.

은 커진다. 이와는 달리 naphthalene-칼륨같은 개시제를 사용하는 경우에는 alkyl amine에 의한 영향은 없다.

Amine으로 trans-N,N dimethyl-2-butenyl amine을 쓰는 경우에는 93%의 trans-1,4-polybutadiene을, cis-2-butenyl diethylamine을 쓰는 경우에는 95%의 trans-1,4-polybutadiene을 얻을 수 있다.^{39~41}

그러나, alkyl lithium과 morpholine을 증상 화합물과 함께 이용하는 경우에는 95%이상의 1,2-polybutadiene이 얻어진다.⁴²

증상 화합물을 이용하여 isoprene을 중합반응시키면 1,2-polyisoprene, 3,4-polyisoprene 혹은 trans-1,4-polyisoprene이 얻어지는데, Table VIII에서 보는 바와같이 고분자의 미세구조는 증상 화합물 합성시 사용되는 용매와 중합 반응시에 사용되는 medium에 좌우된다. 결과적으로는 3,4-poly isoprene이 가장 많이 만들어진다.⁴³

LiC₁₂를 이용해서 isoprene을 중합반응시키면 90%이상의 1,4-poly isoprene⁴⁴이, 중합 반응시에 alkyl lithium과 morpholine을 넣으면 82%의 3,4-polyisoprene이 얻어지게 된다.⁴⁵

5-2-3 Ethylene oxide와 acetaldehyde의 중합 반응

후연-칼륨 증상 화합물을 이용하면 ethylene

oxide, acetaldehyde 등도 중합반응을 일으킨다.

C₂₄K를 개시제로하여 ethylene oxide를 용매 Tetrahydrofuran을 이용하여 반응시키면 polyethylene oxide가 얻어지는데, 이때는 Fig. 6에서 보는 바와같이 반응시간 23~25분까지는 반응이 천천히 진행되나(15% conversion) 그 이후부터는 매우 급격히 반응이 진행되며 분자량 역시 급격한 증가를 보인다. 그 이유는 처음에

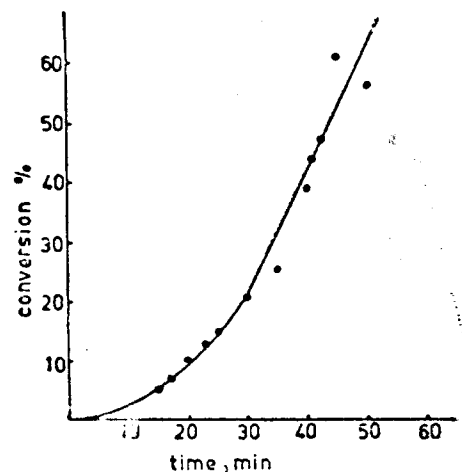


Figure 6. Dependence of the degree of EO conversion on polymerization time; [EO]=6.5 mole/l., [C₂₄K]=0.06mole/l.

는 ethylene oxide가 흑연의 층사이에 분산되어 개시 반응과 initial chain의 성장 반응이 일어나나 그 이후부터는 growing chain이 흑연 층사이에 용액으로 분산되면서 용액내에 active center의 농도가 충분히 커지기 때문에 빠른 성장 반응을 보이는 것이다⁴⁶.

흑연-리튬 층상화합물을 이용하여 acetaldehyde를 물에서 반응시키면 polyacetaldehyde가 얻어진다⁴⁷.

5-3 그 밖의 반응

흑연-칼륨(혹은 루비듐, 세슘) 층상화합물은 수소를 흡수하는 성질을 가지고 있다. 예를 들어 C_8K 는 상온에서 수소를 흡수하여 C_8KH_x 를 만드는데, 이 반응은 온도가 오르면 가속되어 x 의 값이 증가하게 된다⁴⁸. C_8Rb 나 C_8Cs 는 C_8K 보다는 활성이 적으며 C_8RbH_x 는 $60^\circ C$ 에서 x 가 최대값 0.05를 가지며 C_8Cs 는 $-78^\circ C$ 와 $150^\circ C$ 사이에서는 수소와 반응하지 않는다. 그러나, C_8Cs 는 수소가 중수소로 되는 동위 원소 변환과 수소가 ortho 형태에서 para 형태로 변화하는 데 촉매 작용을 한다⁴⁹.

C_8K 는 질소를 흡수하는 성질이 있어서⁵⁰ 이를 이용하여 암모니아를 합성할 수 있다^{51~53}. 즉, 수소와 질소의 1:1 혼합물을 흑연-칼륨 층상화합물을 이용하여 반응시켜 IR(infrared spectroscopy)로 확인한 결과 암모니아가 생성됨이 밝혀졌다⁵⁰.

C_8K 나 $C_{24}K$ 를 이용하면 벤젠을 수소화시켜 cyclohexane으로 만들 수 있으며^{54, 55} 일산화탄소를 에탄이나 에틸렌으로 만들 수도 있다⁵⁶.

흑연-칼륨의 층상화합물은 물이나 알코올과 반응하여 수소를 발생시키고^{12, 57}, propylene을 산화시켜 acrolein이 되게 하며⁵⁸, 산소나 일산화탄소와 반응하여 KO_2 나 K_2CO_3 를 만들기도 한다⁵⁹.

그밖에 C_8K 나 C_8Cs 등은 염소, 브롬, 요오드 등과 격렬한 반응을 하여 금속의 할로젠화물을 만든다⁶⁰.

참 고 문 헌

1. Henri B. Kagan, *Pure & Appl. Chem.*,

46, 177 (1976).

2. Delbert M. Ottmers and Howard F. Rase, *I & EC Fundamentals.*, 5 (3), 305 (1966).
3. K. Fredenhagen and G. Cadenbach, *Z. Anorg. Chem.*, 158, 249 (1926).
4. K. Fredenhagen and H. Suck, *Z. Anorg. Chem.*, 178, 353 (1929).
5. A. Hérol, *Bull. Soc. Chim. France*, 999 (1955).
6. F. J. Salzano and S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, 49, 434 (1968).
7. D. E. Paul and D. Lipkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 116 (1956).
8. W. Rüdorff and E. Schulze, *Z. Anorg. Chem.*, 282, 232 (1955).
9. W. Rüdorff, *Angew. Chem.*, 71, 487 (1959).
10. C. Stein, J. Poulencard, and L. Bonnetain, *Compt. rend.*, 260C, 4503 (1965).
11. A. Schleede and M. Wellmann, *Z. phys. Chem.*, B18, 1 (1932).
12. W. Rüdorff and E. Schulze, *Z. Anorg. Chem.*, 277, 156 (1954).
13. F. J. Salzano and S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, 45, 4551 (1966).
14. F. J. Salzano and S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, 44, 4320 (1966).
15. F. J. Salzano and S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, 43, 149 (1965).
16. F. J. Salzano and S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, 42, 1323 (1965).
17. F. R. M. McDonell, R. C. Pink, and A. R. Ubbelohde *J. Chem. Soc.*, 191 (1951).
18. W. B. Hannay and T. H. Geballe, *Phys. Rev. Letters.*, 14, 225 (1965).
19. G. R. Hennig, *Progr. Inorg. Chem.*, 1, 125 (1959).
20. W. A. Holmes-Walker and A. R. Ubbelohde, *J. Chem. Soc.*, 720 (1954).
21. G. R. Hennig, *J. Chem. Phys.*, 43, 1201 (1965).

22. William A. Jones etc, *U.S.* 3,316, 315, April. 25, 1967.
23. Paul F. Warner etc, *U.S.* 3,291, 847, Dec. 13, 1966.
24. Howell, Ian V. etc, *Ger. Offen.* 2,544, 922, Apr. 22, 1976.
25. H. E. Podal and N. E. Foster, *J. Org. Chem.*, **23**, 401 (1958).
26. Rodewald, Paul G. etc, *U.S.* 3,925,495, Dec. 09, 1975.
27. D. M. Ottmers and H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem.*, **58**(8) *Fundamentals*, **5**(3), 302 (1966).
28. H. E. Podal, N. E. Foster and A. P. Giraitis, *J. Org. Chem.*, **23**, 82 (1958),
29. J. K. Hambling and G. W. Alderson, *Belg. P.* 616, 562 (1962).
30. Forni and Lucio, *Ger. Offen.*, 2,158,554, 08. Jun., 1972.
31. Alan A. Yeo and James K. Hambling, *Brit.*, 903,014, Aug. 9, 1962.
32. Panaiotov, I. M. and Rashkov, I. B., *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 1972, **10**(4), 1267~70.
33. Y. Tsuda, *J. Polym. Sci.*, **54**, 193 (1961).
34. Ivan M. Panayotov and Ilya B. Rashkov, *J. Polym. Sci.*, **11**, 2615~22 (1973).
35. J. Parrod and G. Beinert, *J. Polym. Sci.*, **53**, 99(1961).
36. J. Golé and C. Stein, *J. Polym. Sci.*, **1968 C**, No. 16.
37. Chem. Abs., 55, 8932 g (1961). *U.S.* 2,965,624 (1960).
38. Tamio Noguchi, etc, *Polymer Letters.*, **10**, 615~17 (1972).
39. Tamio Noguchi, etc, *Ger. Offen.*, 2,328, 922 (1974).
40. Ichikawa Masaru, etc, *Japan Kokai*, 73 68, 686 (1973).
41. Ichikawa Masaru, etc, *Japan Kokai*, 74 39, 686(1974).
42. Ichikawa Masaru, etc, *Japan Kokai*, 74 44, 091 (1974).
43. Alain Essel, *J. of Polym. Sci.*, **11**, 1851~8(1973).
44. Ichikawa Masaru, etc, *Japan Kokai*, 74 44, 092 (1974).
45. Agence Nationale de Valorisation de la Recherche, *Neth. Appl.*, 76 06, 324 (1976).
46. Ivan M. Panayotov, *J. Polym. Sci.*, **13**, 2043~50(1975).
47. Carbonages de France *Fr.* 1,566,796 (19 69).
48. D. Saehr and A. Herold, *Bull. Soc. Chim France*, 3130 (1965).
49. H. Inokuchi, N. Wakagama, and T. Kondow, *J. chem. phys.*, **46**, 837 (1967).
50. M. Sudo, M. Ichikawa, M. Soma, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1174 (1969).
51. Ichikawa Masaru, etc, *Ger. Offen.* 2,114, 769, 16, Mar 1972.
52. Ichikawa Masaru, etc, *Japan Kokai*, 73 53, 983, 28, Jul., 1973.
53. Kondo Tashihiko, etc, *Japan* 74 44, 872, 30, Nov., 1974.
54. Ichikawa Masaru, etc, *Japan Kokai*, 73 97, 840, 13, Dec., 1973.
55. Wilhelm Knepper and Guenter Hoeckele, *Ger.* 1,215,659, May. 5, 1966.
56. Naito Shuichi, etc, *Japan* 75,27,475, sep., 08, 1975.
57. David E. Bergbreiter and James M. Killough *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(7), 2126 (1978).
58. Kawaguchi Takuo, etc, *Japan Kokai*, 74 87,616, 22, Aug., 1974.
59. N. Dumas, etc, *Compt. rend.*, **268C**, 373 (1969).
60. R. Diebold and A. Hérold, *Bull. Soc. Chim. France*, 578 (1963).