

유기 및 고분자 강자성체의 설계와 연구동향

김 정 수

서 론

최근들어 금속 및 무기물질에 고유한 것으로만 인식되어 오던 몇가지 성질을 유기물질에서도 찾아 보고자 하는 연구들이 활발히 행해지고 있다. 이러한 성질중의 하나로 강자성(ferromagnetism)을 들 수 있는데, 강자성이란 철, 니켈, 코발트의 원소집합체나 기타 금속산화물등에 나타나는 자기적 현상이다. 이 강자성을 유기물질에서도 발현해 보고자 여러가지 이론적 모델들이 제시되었고, 이러한 모델들을 토대로 강자성 유기물질의 합성이 연구그룹에 의해 진행되고 있다.¹

우리가 경험하는 금속 및 금속산화물의 강자성 현상은 외부자기장이 물질에 가해졌을 때 물질내의 자기모멘트(magnetic moment)가 상호작용에 의하여 서로 평행하게 배열하면서 가해진 자기장을 강하게 흡수하여 일어나는 현상이다. 자기모멘트의 평행배열이란 원자 및 분자수준에서 본다면 결국 전자스핀으로 인한 자기모멘트의 평행배열때문에 발생하며, 이때 전자오비탈(electron orbital)의 기여분은 무시할 수 있는 것으로 알려져 있다.² 그러므로 자기모멘트는 짝짓지 않은 전자(unpaired electron)가 있어야만 발생하며, 강자성 금속의 경우는 d-혹은 f-오비탈을 점유한 짝짓지 않은 전자들 사이에 강자성 상호작용(ferromagnetic coupling)이 일어난다. 이와 비교해 유기물질의 경우 거의 대부분의 전자들은

서로 반대스핀을 가지며 짝지은 상태로 분자오비탈(molecular orbital)을 채우고 있어 강자성이 나타나지 않는다.

그러나 여러 종류의 안정된 라디칼을 포함한 순수 유기화합물들이 알려지기 시작하면서, 이들 라디칼간에 강자성 상호작용을 부여하고자 하는 이론적 모델이나 분자디자인이 등장하였고, 그 뒤를 이어 이에 근거를 둔 화합물의 합성이 시도되고 있다.

유기강자성체의 분자설계

일반적으로 유기화합물은 전이금속 또는 그 착체와 비교하여 대칭성이 낮다. 그래서 전이금속에서처럼 분자오비탈의 축중상태(degenerated state)를 가지기가 힘들며 그 결과로 결합에 참여하든 않든 전자들이 짝짓지 않은 상태로 존재하기가 힘들다.

김 정 수

1979 서울대 섬유공학과

1981 한국과학기술원 화학과
(이학석사)

1981~(주) 럭키 중앙연구소

1985 연구원

1990 서독 Stuttgart대학 화학과
(이학박사)

1990~ KIST 섬유고분자 연구실

1991 연구원

현재 충남대 고분자공학과
조교수



Design and Research Trend for Organic and Polymeric Ferromagnets

충남대학교 고분자공학과(Jeong Soo Kim, Chungnam National University, Department of Polymer Engineering
Goong-Dong 220, Yuseong-Gu, 305-764, Daejeon, Korea)

이와 같은 근본적인 이유 때문에 지금까지 여러 연구그룹에서 유기 혹은 고분자 강자성체를 창출하려는 노력을 계속하고 있으나, 아직까지는 단지 몇 종류의 스핀다중도를 가진 화합물이나 수율이 극히 낮은 강자성 물질이 알려져 있을 뿐이다. 유기강자성체의 분자설계에 있어서 고려해야 할 중요한 사항은 다음과 같다.

1. 원자 혹은 분자내에 짝짓지 않은 전자를 가져야 한다. 짝짓지 않은 전자를 가진 화합물로는 보통 상온에서 안정한 라디칼이 많이 이용되는데 여기상태 혹은 중간체에서 생성되는 라디칼은 취급이 힘들어 잘 이용되지 않는다.

2. 라디칼을 가진 유기화합물을 단순히 집합하거나 단위부피당 라디칼의 농도를 높이는 경우 보통 상온에서 상자성을 띠고 저온으로 내려가면 반강자성 상호작용(antiferromagnetic coupling)에 의해 독립된 스핀이 상쇄된다. 그래서 이의 방지를 위한 분자설계가 필요하다.

3. 분자설계에 의해 스핀다중도를 가진 분자를 얻기 위해서는 훈트의 법칙(Hund's rule), 분자내 스핀분극화(intramolecular spin polarization), 스핀비편재화(spin delocalization), NBMO(nonbonding molecular orbital)의 수등을 고려하여야 한다.

4. 분자들이 결정을 형성할 때는 분자간 스핀분극화(inter-molecular spin polarization), 전하이전착체(charge transfer complex)를 형성할 때는 분자오비탈의 여기나 자기 초교환(magnetic super exchange) 등에 의해 강자성 상호작용이 일어날 수 있도록 하여야 한다.

물질의 자기적 성질

물질에 외부 자기장이 가해졌을 때 자기모멘트들이 서로 어떻게 배열하느냐에 따라 그 물질의 자기적 성질이 달라진다(Fig. 1). 그러나 이와 같은 자기모멘트의 상호작용과는 관계없이 어떠한 물질이든 자기장속에 놓였을 때 나타나는 공통된 현상으로 반자성(diamagnetism)이 있다. 이 반자성은 Lenz 법칙

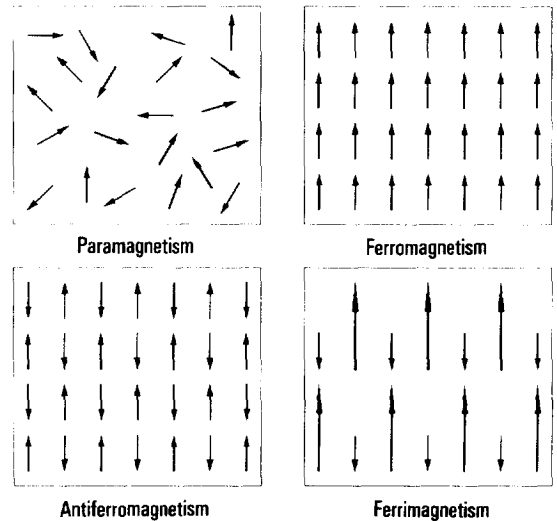


Fig. 1. The arrangement of magnetic moment in materials under magnetic field.

에 의해 설명될 수 있는 현상으로 가해지는 자기장을 상쇄하려는 방향으로 전자구름(electron cloud)에 유도전류가 형성되어 일어나며 온도의 영향을 받지 않는다. 그러나 짝짓지 않은 전자가 존재하면 우선 가해지는 자기장을 흡수한다. 이 현상은 Boltzmann 법칙에 의하여 자기장 속에서 양자화된 양스핀과 음스핀의 분배차이에 의해 일어나는 것으로 상자성(paramagnetism)이라 하며 그 몰흡수율(mole susceptibility) χ_M 은 Curie-Weiss 법칙에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta}$$

여기서 C는 상수이며 T는 절대온도, θ 는 강자성 상호작용($\theta > 0$) 혹은 반강자성 상호작용($\theta < 0$)의 정도를 나타내는 인자로 이상적인 상자성의 상태($\theta = 0$)에서 벗어난 정도이다. 이러한 상자성은 위의 반자성과 비교해 몰흡수율의 부호가 반대일 뿐만 아니라 그 절대값도 매우 크다. 따라서 상자성을 띤 물질의 경우 반자성의 기여분은 종종 무시할 수 있으며 어떤 일정한 온도 이하로 내려가면 협동현상(cooperative phenomena)에 의해 강자성 혹은 반강자성의

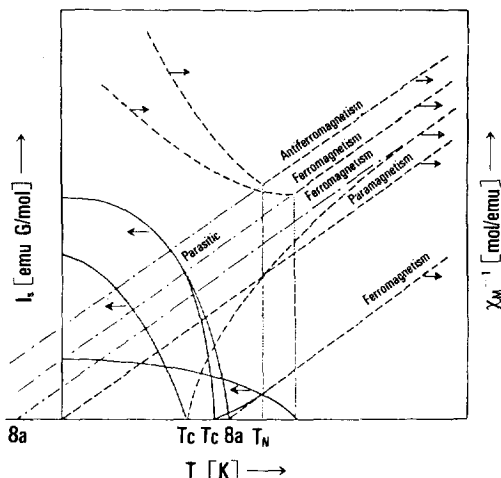


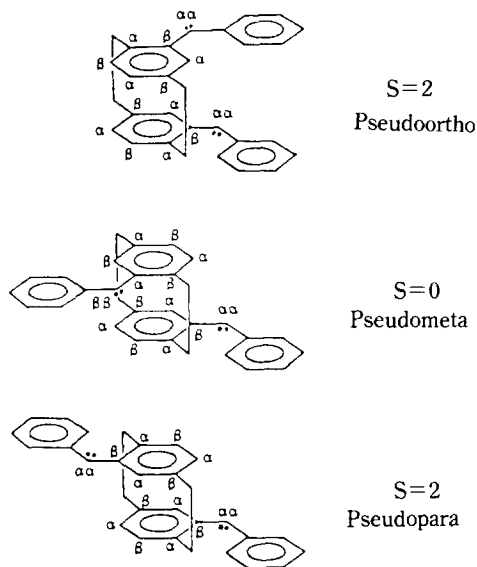
Fig. 2. The temperature dependence of several magnetic properties and transition temperatures; The left y-axis denotes spontaneous magnetization, I_s and the right one the reciprocal mole susceptibility χ_M^{-1} .

상태로 변환되는 것이 보통이다(Fig. 2). 이 전이점을 강자성의 경우 큐리전이점(Curie transition temperature)이라 하고 반강자성의 경우 넬전이점(Néel transition temperature)이라 한다(Fig. 1). 지금까지 알려진 거의 대부분의 유기라디칼은 상온에서 상자성의 상태에 있다가 온도가 내려가면 반강자성의 상태로 변환되는 것으로 알려져 있다. 기술적으로 이용가치가 큰 강자성 물질의 경우 이외에도 자기장의 의존성이나 자기화 히스테리성 등이 중요한 인자로 작용하는데 자세한 것은 생략하기로 한다.

그러면 유기화합물이 어떤 전자구조 및 입체구조를 가질 때 강자성을 띠게 되는지 몇 가지 이론적 모델을 소개하면서 실제 연구결과들도 아울러 기술해 보기로 한다.

스핀분극화에 의한 강자성 상호작용

지금까지 알려진 안정한 유기라디칼은 모두 짝짓지 않은 전자가 분자오비탈중 π -오비탈을 점유하고 있다. 결정내에서 전기쌍극자(electric dipole)에 의해서 전하의 분극화가 일어나듯이, 전자스핀의 경우



도 이와 유사한 분극화가 일어난다. 1963년 McConnell은 이 스핀분극화 현상을 이용하여 처음으로 유기강자성체의 가능성을 제시하였다.³ Fig. 3은 유기 결정내에서의 이 메카니즘을 나타내고 있다. 여기에서 짝짓지 않은 전자 즉 라디칼이 위치한 원자가 양스핀을 가진다면 분자의 나머지 부분은 스핀분극화에 의해 음스핀으로 분극화 되어야 한다. 그리하여 양스핀과 음스핀의 규칙적 배열에 의해 전체적으로는 절대값이 큰 양스핀의 잉여분이 합쳐져 강자성체가 될 것이라 예상하고 있다.⁴ 그러나 이 모델에 따른 화합물의 합성은 실제 큰 어려움을 안고 있다. 그 이유는 한분자에 있어서 라디칼 중심을 제외한 나머지 부분의 전자스핀이 모두 음으로 분극화되기도 어려울 뿐만 아니라 Fig. 3처럼 결정이 이상적인 구조를 가지기도 힘들다. 그래서 이 모델에 의한 강자성체는 아직 확인되지 않고 있다.

그러나 Iwamura 등은 paracyclophane 화합물에서 스핀분극화에 의한 스핀다중성(spin multiplicity)을 증명하였는데, pseudopara 혹은 pseudoortho 이성질체는 두 벤젠고리간에 스핀분극화에 의해 $S=2$ 즉 스핀오중도의 기저상태(spin quintet ground state)에 있다. 이에 비해 pseudometa 이성질체는 똑같은

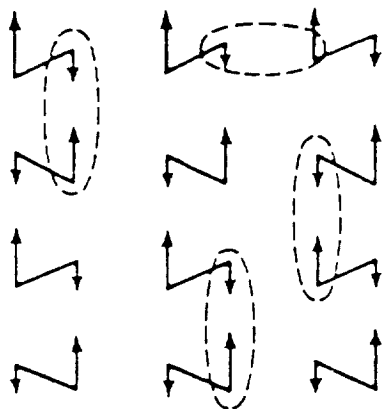


Fig. 3. The ideal distribution of spins in the crystal for organic ferromagnets ; The long arrows denote the spins on the radical centers and the short ones the spins of negative density by the spin polarization.

원리에 의해 $S=0$ 즉 spin singlet 기저상태에 있다. 이 경우에 두 벤젠고리를 연결하는 에틸렌그룹은 단지 이들을 가까이 연결하는 역할밖에 하지 못하므로 스핀의 분극화는 화학적 결합이 아닌 공간을 통한 것이라 할 수 있다. 이는 뒤에 나타나는 교호탄수화물에 있어서의 분자내 스핀분극화와 구분할 필요가 있다.

전하이전착체간의 자기초교환 및 강자성 결합

전이금속착체에 있어서는 두 금속이온간에 리간드를 통하여 강한 자기적 상호작용이 일어난다. 이때 금속-리간드-금속의 각도가 90° 근방이 될 때 두 금속간에 강자성 상호작용이 일어나며 그 외에는 반강자성 상호작용이 일어난다는 것으로 알려져 있다.⁵ 이와 같이 화학적 결합을 통하여 일어나는 자기적 상호작용을 초교환(super exchange)이라 하는데 유기 화합물에 이러한 초교환의 원칙을 적용하여 유기강자성체를 만들려는 연구가 있다.⁶

Fig. 4의 TMPD와 PCCP 전하이전착체(charge transfer complex)에 있어서 PCCP가 리간드와 유사하게 거동하는데 두 TMPD 분자간의 겹침각이 90°

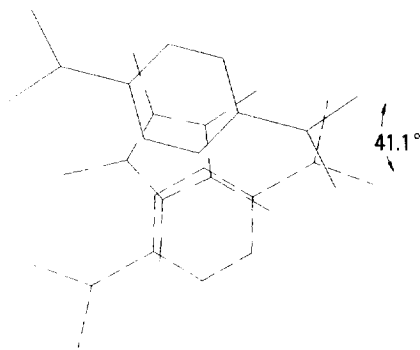


Fig. 4. The stacking structure of N, N, N', N'-tetramethyl-p-phenylenediamine (TMPD) and pentacyanocyclopentadiene(PCCP) charge transfer complex.

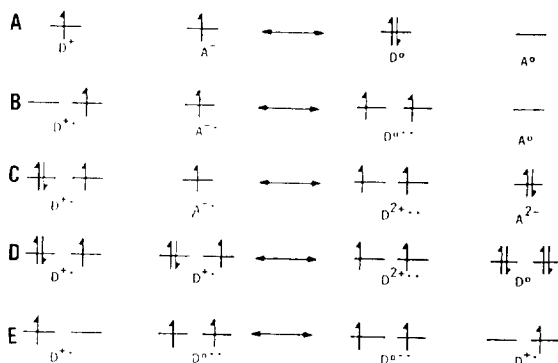
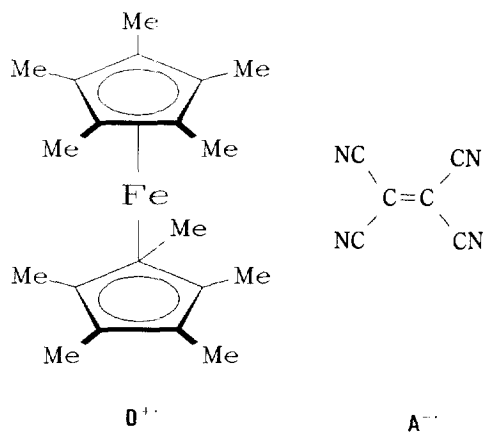


Fig. 5. Schematic illustration of charge transfer mixing in (A) normal ionic charge transfer dimer, (B) McConnell's charge transfer, (C) Breslow's modification, (D) Torrance's modification and (E) Wudl's modification.

근방이 되면 이들간에 강자성 상호작용이 나타날 것으로 예상하고 있다. 그러나 대부분의 유기 전하이전착체에 있어서 이 겹침각은 0° 이며, TMPD-PCCP는 특수한 전하이전착체로 Fig. 4에서 보는 바와 같이 그 겹침각이 41.1° 로 관찰되었다. 이 겹침각이 90° 근방이 되는 전하이전착체가 발견될지 또 그것이 이론처럼 강자성체가 될지 관심거리가 아닐 수 없다.

전하이전착체는 이외에도 다른 종류의 유기강자성체 모델로도 많이 이용된다. 이 종류의 모델을 처음



제시한 사람도 역시 McConnell인데 Fig. 5에는 그의 모델과 그것을 간단으로 한 여러가지 변형들이 나타나 있다.^{7~11} 실제로 많은 사람들이 이 분야의 연구에 참여하고 있는데 Miller 등은 다음과 같은 ferrocene계의 전하이전착체를 합성하여 극저온에서 히스테리시스 거동을 나타내는 강자성체라는 것을 발견하였다.

이 화합물의 큐리전이온도는 4.8K이고 2K에서 몰당 포화자기화(saturated magnetization)는 순수한 철의 경우보다 높은 것으로 나타났다.¹¹

교호탄수화물을 통한 유기강자성체

Magata 등은 교호탄수화물(alternating hydrocarbon)을 분자오비탈 이론에 의해 연구 분석하여 기저 상태에서 스핀다중도를 가진 유기화합물이나 강자성을 띤 고분자물질이 가능하다고 발표하였다.^{12~14} Fig. 6에 예를 든 두 화합물에서 나타나듯이 교호탄수화물에 치환된 스핀센터(X, Y)의 위치에 따라 그 물질이 고스핀(HS) 혹은 저스핀(LS)이냐가 결정된다. 그림에서 양스핀과 음스핀의 반복은 π -오비탈의 스핀분극화에 의한 것으로 스핀의 다중도는 두 종류 탄소수의 차이에 의존한다.¹⁵ 저스핀 상태의 분자도 산화 혹은 환원에 의해 고스핀 상태로 변환이 가능한데 이 때는 한 전자의 과잉 혹은 결핍상태에서 스핀의 비편재화가 일어나기 때문이다. 이러한 원리에

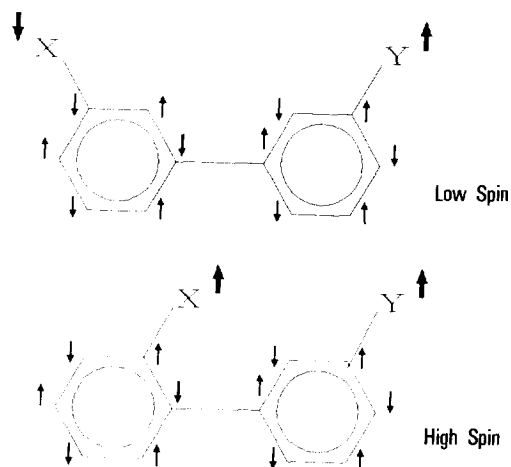
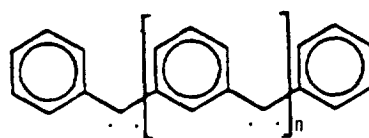


Fig. 6. The high spin(HS) and low spin(LS) ground state molecules by spin polarization in the alternating hydrocarbons.

의한 다음의 Polycarbene 화합물은 $S=6$ 즉 tridecett 기저상태까지 알려져 있다.



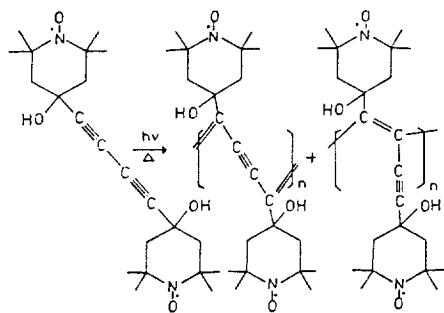
한개의 carbene에 있어서 스핀 삼중기저상태는 HOMO와 NBMO의 에너지 차이가 거의 없기 때문이며 carbene 그룹간의 스핀다중도는 스핀분극화에 의한 스핀교호효과(spin alternating effect)에 의해 발생한다.

스핀다중도 혹은 강자성 상호작용을 나타내는 고분자물질을 설계하거나 합성하는 경우 지금까지 제시한 여러가지 이론적 사항들을 고려하여야 한다. polyradical을 통한 유기강자성체의 합성도 마찬가지로 단순한 라디칼의 농도를 증가시키기 보다는 이들 라디칼간에 공간 혹은 화학결합을 통하여 강자성 상호작용이 일어나도록 분자설계에 보다 신경을 쓰야 한다.

폴리라디칼(polyradical)을 합성하는 방법에는 세

가지가 있다. 첫째 반응성그룹을 가진 고분자와 라디칼을 함유한 저분자를 직접 반응시키는 방법과, 둘째 간단한 화학반응에 의해 라디칼을 형성하는 단량체를 먼저 중합한 후 이를 산화 혹은 환원하여 폴리라디칼을 발생시키는 방법과, 셋째 라디칼을 함유한 단량체를 직접 중합시키는 방법이다. 이중 처음의 두 방법은 라디칼을 생성시킬 때 수율을 높이는 것이 어렵고, 마지막 방법에는 중합의 어려움이 발생한다. 그러나 이방법들은 보통의 일차원적인 중합체에 국한된 것이고 이외에도 폴리라디칼을 형성시키는 여러가지 방법이 알려져 있다. Fig. 7과 8에는 라디칼을 함유하여 강자성을 나타낼 것으로 예상되는 여러가지 고분자 물질이 예로 나타나 있다.^{16~20} 이러한 화합물들은 아직 합성된 것은 아니지만, 고분자 강자성체를 얻기 위해서는 어떠한 구조를 가져야 하는지에 대한 중요한 방향을 제시하고 있으며 실제 몇몇의 연구그룹에서 이들의 합성을 위한 시도가 계속되고 있다.

소련의 Korshak 등은 디아세틸렌 그룹을 함유한 니트로실계 디라디칼 단량체를 열 혹은 광에 의해 고상중합하여 강자성 물질을 얻었다고 발표하였다.²¹



얻어진 고분자는 큐리전이온도 T_c 가 150-190°C이고 포화상태에서의 강자성은 이론치의 0.1%에 이른다고 한다. 이 화합물의 강자성이 어떤 원인에 의해 야기되는지 아직 명확히 규명되지 않고 있으나 재현성 실험에 의하면 장시간의 자외선 혹은 열처리에 의해 거의 대부분의 라디칼은 파괴되어 그 농도면으

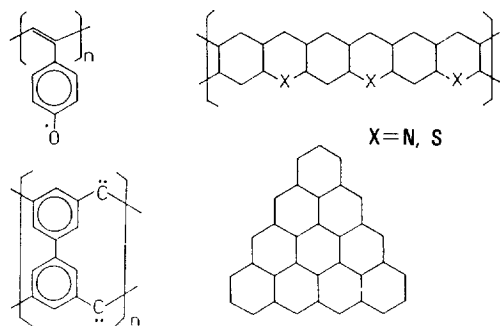


Fig. 7. Several polymeric structures, which are predicted to be converted to polymeric ferromagnets.

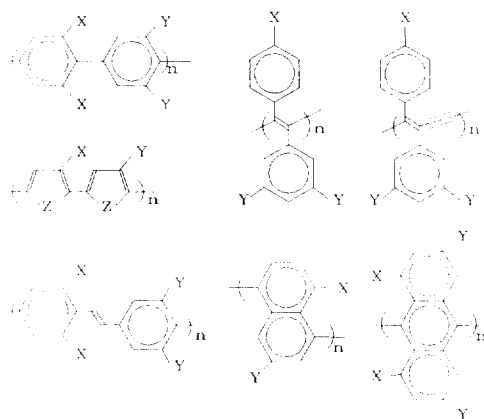
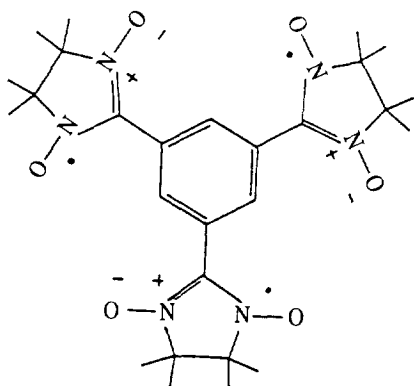


Fig. 8. The ferromagnetic polymers, which are predicted to have ferromagnetic coupling among the radicals. X and Y denote radical groups.

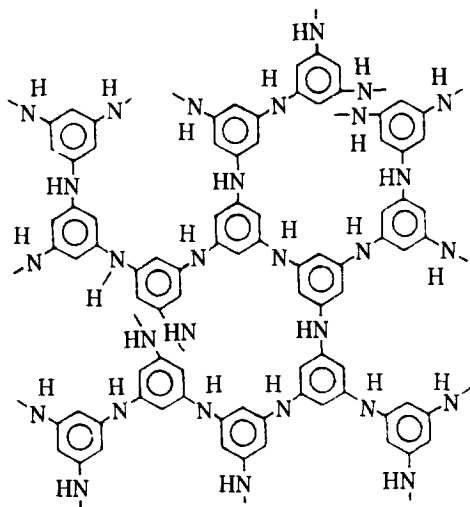
로나 구조상 니트로실 라디칼에 의한 강자성으로 보기는 힘들고 디아세틸렌 그룹의 고분자체 변환 후 라디칼이 생성되며 이들간에 스핀극성화에 의한 강자성 상호작용이 일어날 것으로 추정하고 있다.

최근에 Ovchinnikov 등은 폴리아크릴로니트릴을 적당히 열처리 하여 큐리전이온도가 480°C에 달하고 비포화자기화(specific saturated magnetization)도 철과 비슷한 세기를 가진 물질을 합성하였다고 발표하였다. 이 결과는 유기강자성체로는 지금까지 알려진 것중에 가장 우수한 물성을 나타내나 재현성이나 강자성의 해석에 있어서 아직 해결해야 할 문제가 많은 것으로 생각된다.²²

이 밖에도 다음의 니트로닐 니트록시드(nitronyl nitroxide)계 트리라디칼 화합물은 고온에서 분자간 스핀분극화에 의하여 강한 강자성 상호작용이 나타나는 것으로 보고되어 있다.^{23,24}



또 Torrance 등은 triaminobenzene을 요오드의 작용하에 용액중합시켜 얻어진 복잡한 구조의 물질 중 일부분(최고 2%)이 강자성을 띤다고 발표하였다.²⁵ 이 물질은 재현성이 매우 낮고 400°C 이상에서는 분해에 의해 더이상 강자성을 나타내지 않는다고 한다.



지금까지 기술한 모든 화합물 혹은 이론적 모델들은 모두 고체상태의 자기적성질을 나타내고 있다.

이와 더불어 우리가 알고 있는 여러종류의 액정상태에 강자성을 부여하려고 하는 연구도 한편으로 수행되고 있다.

맺 음 말

물질의 전자스핀 제어는 분자설계상 가장 어려운 분야중의 하나이다. 금속 혹은 그 산화물계의 강자성체나 준강자성체는 음향기기, 각종 변환기, 자기기록, 광자기기록 등에 널리 이용되고 있다. 그러나 유기강자성체는 이제 순수한 학문적인 흥미만의 단계를 벗어나 몇몇 연구그룹이 합성을 시도하고 있는 단계이다. 지금까지 보고된 몇개의 유기 혹은 고분자 강자성체도 큐리전이온도, 재현성, 수율에 있어 금속과 비교해 보면 보잘 것 없다. 그러나 이들 합성물에 대한 자성의 이론적 해석이 진행될 것이고, 그 결과는 유기 혹은 고분자합성 화학자들에게 보다 실체적이고 가능성이 큰 분자설계 및 합성방법을 제시할 것이다. 요즘 연구가 활발한 구리산화물계의 고온초전도체는 화학당량보다 결핍된 산소의 양과 자기적 성질이 밀접한 관계가 있을 뿐만 아니라, 그 초전도 전이온도 또한 자기적 교환에너지와 함수관계에 있다.¹⁵ 강자성체와 초전도체의 전자스핀상태는 완전히 상반된 상태에 있지만 유기강자성체의 실현 및 이해는 또한 전혀 새로운 유기초전도체의 설계에까지 이어질지 모른다.

참 고 문 헌

1. J. S. Miller and D. A. Dougherty, *Angew. Chem. Adv. Mater.*, **101**(7), 985 (1989).
2. R. L. Carlin, "Magnetochemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1986.
3. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1910 (1963).
4. A. L. Buchachenko, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR (Engl. Transl.)*, **244**(5), 1146 (1979).
5. R. L. Martin, "Metal-Metal Interactions in Paramagnetic Clusters", in "New Pathway in Inorganic

- Chemistry", ed. E. V. Ebsworth, A. G. Moddock, A. G. Sharpe, Cambridge University Press, London, 1968.
6. T. P. Radhakrishnan, Z. G. Soos, H. Endres, and L. J. Azevedo, *J. Chem. Phys.*, **85**(2), 1126 (1986).
 7. R. Breslow, B. Jaun, R. Q. Klutz, and C. Z. Xia, *Tetrahedron*, **38**(6), 863 (1982).
 8. J. S. Miller and A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3850 (1987).
 9. E. Dormann, M. J. Nowak, K. A. Williams, R. O. Angus Jr., and F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2594 (1987).
 10. T. J. LePage and R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6412 (1987).
 11. J. S. Miller, A. J. Epstein, and W. M. Reiff, *Chem. Rev.*, **88**, 201 (1988).
 12. N. Mataga, *Theoret. Chim. Acta*, **10**, 372 (1968).
 13. A. A. Ovchinnikov, *Theoret. Chim. Acta*, **47**, 297 (1978).
 14. N. N. Tyutyulkov, S. H. Karabunarliev, and S. I. Tsonchev, *Synthetic Metals*, **32**, 51 (1989).
 15. K. Yoshino, "전자 광기능성고분자," 강담사, 동경, 1989.
 16. M. Kamachi, *화학과 공업*(일본), **41**(11), 1025 (1988).
 17. K. Yamaguchi, *기능재료*(일본), 1990년 2월호, 23.
 18. K. Yamaguchi, Y. Toyoda, and T. Fueno, *Synthetic Metals*, **19**, 81 (1987).
 19. H. Iwamura, A. Izuoka, *일본화학회지*, 1987년 4월호, 595.
 20. K. Yamaguchi, Y. Toyoda, M. Nakano, and T. Fueno, *Synthetic Metals*, **19**, 87 (1987).
 21. Yu. V. Korshak, A. A. Ovchinnikov, A. M. Shapiro, V. V. Medvedeva, and V. N. Spektor, *JETP Lett.*, **43**, 399 (1986).
 22. A. A. Ovchinnikov and V. N. Spektor, *Synthetic Metals*, **27**, B615 (1988).
 23. L. Dulog and J. S. Kim, *Makromol. Chem.*, **190**, 2609 (1989).
 24. L. Dulog and J. S. Kim, *Angew. Chem.* **102**, 403 (1990), *Int. Ed. Engl.* **29**, 415 (1990).
 25. J. B. Torrance, S. Odstra, and A. Nazzal, *Synthetic Metals*, **19**, 709 (1987).