



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0081923
C09K 19/12 (2006.01) (43) 공개일자 2007년08월20일

(21) 출원번호 10-2006-0014221
(22) 출원일자 2006년02월14일
심사청구일자 2007년04월12일

(71) 출원인 (주)우리정도
충북 청주시 흥덕구 신봉동 153
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자 정성훈
충북 청주시 흥덕구 신봉동 153번지
진정일
서울 광진구 구의2동 35-41

(74) 대리인 현종철

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 스핀 크로스오버 액정 고분자

(57) 요약

스핀 크로스오버 액정 고분자가 제공된다.

본 발명에 따른 스핀 크로스오버 액정 고분자는 유기 용매에 대한 가용성 및 고분자와의 혼화성이 우수한 철(II) 착물을 포함하며, 스핀 전이와 동시에 액정상 전이를 함께 가지기 때문에 추가형 디스플레이(rewritable display) 소자 등에 유용하게 사용될 수 있다.

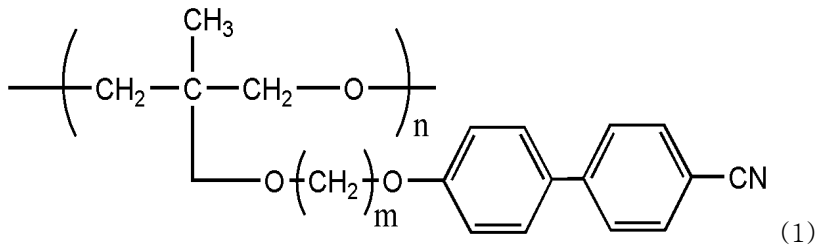
대표도

도 1

특허청구의 범위

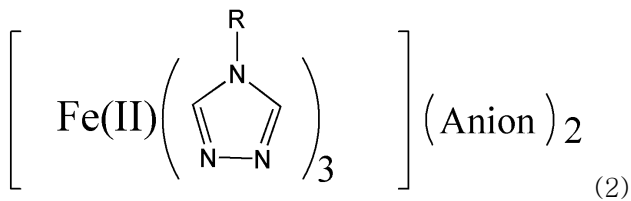
청구항 1.

하기 식 1의 반복단위를 포함하는 액정 고분자; 및



(상기 식에서 n은 5~200의 정수이며, m은 6~20의 정수임)

하기 식 2의 Fe(II) 착물



(상기 식에서 R은 $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 또는 $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 이고, Anion은 p-톨루에네 설포네이트, 3-니트로페닐설포네이트, ClO_4^- , BF_4^- 및 Br^- 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나임)

25~50중량%를 포함하는 스핀 크로스오버 액정 고분자.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 Anion은 p-톨루에네 설포네이트인 것을 특징으로 하는 스핀 크로스오버 액정 고분자.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 액정 고분자의 n은 100, m은 10이고 PDI는 2.8인 것을 특징으로 하는 스핀 크로스오버 액정 고분자.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 Fe(II) 착물의 R은 $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 인 것을 특징으로 하는 스핀 크로스오버 액정 고분자.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 스핀 크로스오버 액정 고분자는 리간드가 트리플 브리지로 연결된 폴리뉴클리어 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 스핀 크로스오버 액정 고분자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 스핀 크로스오버 액정 고분자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 집합 스핀 크로스오버(cooperative spin crossover)에 의해 열이력을 갖는 철(II) 착물을 포함하며 동시에 액정상 전이를 보이는 스핀 크로스오버 액정 고분자에 관한 것이다.

1931년 L. Cambi(L. Cambi, L. Szego, A. Cassano, *Acad. Naz. Lincei* **15**, 329(1932b))에 의해 온도에 따라 트리스(N,N-디알킬디티오키아르바모토)Fe(II) 착물(tris(N,N-diakylldithiocarbamato)iron(III))의 자기 감도가 급격히 변한다는 것이 처음 보고된 후, 스핀 크로스오버 현상에 대한 연구가 광범위하게 진행되었다. 스핀 크로스오버 현상이란 6배위 옥타헤드랄 구조를 가지며 $3d^n$ 전자배치($3 < n < 8$)을 갖는 전이 금속 중에서, 온도에 따라 두 가지 안정한 스핀 상태를 갖는 경우가 있는데, 낮은 온도에서는 로우스핀(low spin:LS) 상태에 있다가 온도가 올라가면 하이스핀(high spin:HS) 상태로 전이되고, 온도가 내려가면 다시 로우스핀 상태로 전이되는 현상을 일컫는다. 이러한 스핀 크로스오버 현상은 온도뿐 아니라, 압력이나 빛에 의해서도 일어날 수 있다.

상기 스핀 크로스오버에 의한 스핀 전이(spin transiti)를 보이는 화합물로는 철, 코발트, 니켈 또는 망간을 이용한 착물 등을 들 수 있는데 이들 스핀 크로스오버 화합물은 스핀 전이에 따라 자기적 성질 및 색의 변화를 수반하기 때문에 메모리 소자 또는 광스위치로 사용될 수 있어 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Haasnoot et al(J. G. Haasnoot, G. Vos, G. Groeneveld, *Naturforsch* **32b**, 1421(1977))은 실온 이상에서 스핀 전이를 나타내는 착물로서, 1H-1,2,4-트리아졸(1H-1,2,4-triazole)로 배위된 철(II) 화합물을 발견하였으며, 이후 많은 그룹에서 트리아졸로 배위된 철(II) 화합물에 대한 연구가 계속되고 있다.

상기 화합물을 이용하여 전자 소자 등을 제조하기 위해서는 상기 화합물을 고분자 등의 유기재료와 복합체로 제조하거나 상기 고분자와 화학적인 결합을 시키는 것이 필요한데, 이를 위해, 당해 금속 착물은 적당한 용매에 가용화 되어야 하며, 유기재료와 혼화성이 우수해야 하고, 무엇보다도 이력(hysteresis)의 크기가 커야한다. 그러나, 상기 트리아졸 리간드를 이용한 착물은 유기 용매에 불용이고 유기재료 내에서 분자간의 상호작용을 제어하기가 곤란하기 때문에 이력을 조절하기가 어렵다는 문제점이 있었다.

또한, 상기 철(II) 화합물은 스핀 전이에 의해 색의 변화를 수반하기 때문에 이를 이용하여 디스플레이 소자에 적용할 수 있는데, 상기 철(II) 화합물만을 단독으로 사용하게 되면 그 적용 분야에 한계가 있기 때문에, 스핀 전이와 함께 액정상 전이도 함께 가지는 화합물을 개발할 필요성이 있었다. 그러나, 현재까지 이처럼 스핀 전이와 액정상 전이를 동시에 갖는 화합물은 개발된 예가 전무하였다.

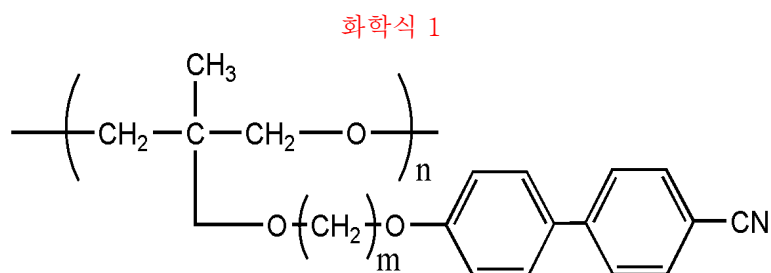
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 유기 용매에 대한 가용성 및 고분자와의 혼화성이 우수한 철(II) 착물을 포함하며, 스핀 전이와 동시에 액정상 전이를 함께 가지기 때문에 디스플레이 소자에 유용하게 사용할 수 있는 스핀 크로스오버 액정 고분자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

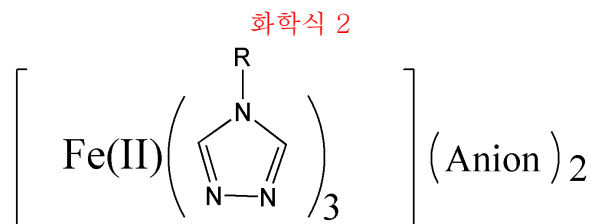
본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,

하기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 액정 고분자 및



(상기 식에서 n은 5~200의 정수이며, m은 6~20의 정수임)

하기 화학식 2의 Fe(II) 착물 25~50중량%를 포함하는 스핀 크로스오버 액정 고분자를 제공한다.



(상기 식에서 R은 $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 또는 $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 이고, Anion은 p-톨루에네 설포네이트, 3-니트로페닐설포네이트, ClO_4^- , BF_4^- 및 Br^- 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나임)

본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Anion은 p-톨루에네 설포네이트인 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 액정 고분자의 n은 100, m은 10이고 PDI는 2.8인 것이 바람직하다.

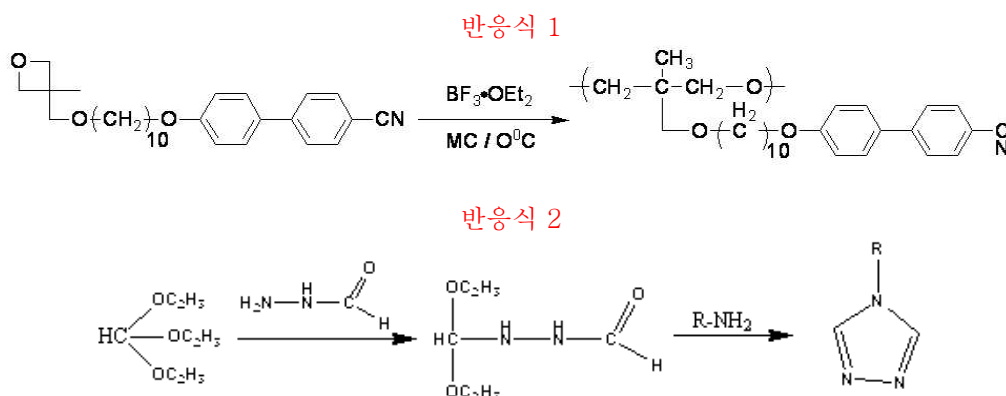
본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 Fe(II) 착물의 R은 $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 일 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 스핀 크로스오버 액정 고분자는 리간드가 트리플 브리지로 연결된 폴리뉴클리어 화합물을 포함한다.

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 스핀 크로스오버 액정 고분자는 유기 용매에 대한 가용성 및 액정 고분자와의 혼화성이 우수한 철(II) 착물을 포함하며, 상기 철(II) 착물과 액정 고분자와의 상호작용에 의해 이력의 크기를 증가시킴과 동시에, 스핀 크로스오버와 액정상 전이를 함께 가지기 때문에 추기형 디스플레이 소자 등에 적용시 유용성이 매우 뛰어나다는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 스핀 크로스오버 액정 고분자는 철(II) 착물과 액정고분자의 복합체인데, 상기 액정고분자는 상기 화학식 1의 구조를 가지는 신규한 액정 고분자인 것을 특징으로 하는데, 상기 액정고분자의 제조방법을 하기 반응식 1에 도시하였으며, 상기 식 화학식 2에 사용되는 4-치환된-1,2,4 트리아졸 리간드의 제조방법을 하기 반응식 2에 도시하였다.



한편, 상기 식 화학식 2의 철(II) 착물의 중량비는 전체 복합체의 중량의 25~50중량%인 것이 바람직한데, 25중량% 미만인 때에는 스핀 크로스오버의 특성이 불충분하고, 50중량%를 초과하는 때에는 액정상이 깨질 염려가 있다.

상기 화학식 2의 철(II) 착물은 리간드가 트리플 브리지(triple bridge)로 연결된 폴리뉴클리어(polynuclear) 화합물로서 분자간의 집합적 상호작용(cooperative interaction)에 의해 스핀 전이가 일어나며, 스핀 전이의 온도범위가 넓고, 다양한 모양의 전이 루프를 가진다는 장점이 있다.

스핀 크로스오버 현상은 분자 단위에서 일어나지만, 하이스핀 상태 몰분율(HS state molar fraction)은 분자간 상호작용에 의한 것이며, 이러한 분자간 상호작용의 크기가 소정의 문턱 값(threshold value)을 초과하게 되면 상기 크로스 오버 현상은 집합 상호작용(cooperative interaction)을 동반하게 되는데, 열에 의해 유도된 이러한 전이는 매우 급격한 커브(abrupt curve)를 그리며, 이력(hysteresis)현상을 보이게 된다.

종래기술에 따른 4-치환된-1,2,4-트리아졸 리간드를 사용한 철(II) 착물은 유기용매에 대한 가용성이 열악할 뿐만 아니라, 일반적인 고분자와의 혼화성이 떨어졌던 반면, 본 발명에 사용되는 상기 식 2의 철(II) 착물은 유기용매에 대한 가용성이 우수하며 상기 화학식 1의 액정 고분자와의 혼화성 또한 뛰어나다는 장점이 있다.

한편, 상기 식 2에서 Anion은 p-톨루에네 설포네이트, 3-니트로페닐설포네이트, ClO_4^- , BF_4^- 및 Br^- 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는데, 상기 철(II) 착물의 스핀 전이의 온도는 리간드 및 카운터 음이온의 영향을 크게 받게 되며, 일반적으로 카운터 음이온의 크기가 작을수록 전이온도가 증가하는 경향을 보이게 된다. 이는 단순한 크기 효과 뿐만 아니라 철(II) 이온과 카운터 음이온 간의 상호작용에서 그 이유를 찾을 수 있다. 즉, 상기 철(II) 이온과 카운터 음이온 간의 상호작용에 의해 양 이온간의 결합길이가 변화하게 되는데, 상기 결합길이가 짧아질수록 전이온도가 증가하는 경향을 보인다. 따라서, 음이온의 종류를 변화시킴으로써 전이온도의 범위를 실온 근처로 적절히 조절할 수 있다.

상기 복합체에 사용되는 액정 고분자에서 n이 5 미만인 때에는 고분자의 특성이 전혀 나타나지 않는다는 문제가 있고, 200을 초과하는 때에는 분자량이 지나치게 크게 되어 고분자 매트릭스 내의 메탈의 함량이 적어서 스핀 크로스오버 현상을 나타내기 어려워진다. 또한 m이 6 미만인 때에는 메탈과의 혼화성에 문제가 발생할 염려가 있으며, 상기 m이 클수록 혼화성이 증가되지만 20을 초과하는 때에는 반응시약의 입수 또는 제조가 곤란할 염려가 있다. 상기 액정 고분자의 수평균 분자량은 3,000~100,000인 것이 바람직한데, 3,000 미만인 때에는 고분자의 특성이 부족하고, 100,000을 초과하는 때에는 고분자 매트릭스 내의 메탈의 함량이 적어서 스핀 크로스오버 현상을 나타내기 어려워진다.

상기 화학식 2의 철(II) 착물은 R이 히드록시 에틸기인 것이 바람직한데, 그 이유는 상기 화학식 1의 액정고분자 말단의 -CN기와 상기 히드록시 에틸기의 -OH기의 상호작용이 강하기 때문에 섞임성이 우수해지기 때문이다.

본 발명에 따른 스핀 크로스오버 액정 고분자는 DSC 측정시, T_g , $T_{1/2}$ 및 T_i 피크가 나타난다는 것을 특징으로 한다. 이들 중 T_g 및 T_i 는 통상적인 액정고분자에서 나타나는 특징이며, $T_{1/2}$ 은 스핀크로스 오버를 보이는 화합물에서 나타나는 특징인데, 구체적으로 $T_{1/2}\uparrow$ 은 가열시, $T_{1/2}\downarrow$ 은 냉각시에 LS 상태에 있는 분자들이 50%이고, HS 상태에 있는 분자들이 50%가 되는 점의 온도로서 이를 전이온도로 정의하였다.

본 발명에 따른 스핀 크로스오버 액정 고분자는 리간드가 트리플 브리지(triple bridge)로 연결된 폴리뉴클리어(polynuclear) 화합물을 포함하고 분자간의 집합적 상호작용(cooperative interaction)에 의해 스핀 전이가 일어나며, 스핀 전이의 온도범위가 넓고, 다양한 모양의 전이 루프를 가진다는 장점이 있다.

이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

1-(1) 4-octadecyl-1,2,4-triazole의 제조

50ml의 1-펜타놀에 모노포름알데하이드 0.6g (10^{-2} mol)을 용해시킨 용액에 2.5ml(1.5×10^{-2} mol)의 트리에틸포메이트를 혼입하고, 4시간 후 1-펜타놀 25ml에 2.69g의 옥타데실아민을 천천히 적가하였다. 4시간 더 환류시킨 후 농축하여 침전을 얻은 다음 상기 침전물을 필터링하고 에테르를 이용하여 수회 정제하여 순수한 4-옥타데실-1,2,4-트리아졸을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ spectra (CDCl_3) : δ 0.87 (t, 3H), 1.24 (m, 30H), 1.8 (m, 2H), 4.0 (t, 2H), 8.15 (s, 2H)

1-(2) $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 의 제조

아르곤 분위기 하에서 50ml 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 4-옥타데실-1,2,4-트리아졸 2.9g (9.1×10^{-3} mol)을 메탄올 10ml에 녹인 용액을 넣은 다음, 또 다른 50ml 플라스크에 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{p-톨루에네설포네이트})_2$ 1.52g (3.00×10^{-3} mol)과 아스코르브산 소량을 메탄올 10ml에 녹인 용액을 제조한 후 상기 양자를 혼합하여 실온에서 4시간 동안 교반시켰다. 이때 생성된 침전물을 여과하고 메탄올로 수회 세척하여 보라색 파우더를 얻었다. (수율:86%)

FT-IR spectra (KBr, cm^{-1}): 3123 (triazole C-H stretching), 1554 (triazole ring stretching), 1208 (1,2-bi-coordinating triazole C-H stretching),

1-(3) 폴리옥세탄(POx)의 제조

옥세탄과 시아노비페놀이 결합된 모노머 1g을 5ml의 MC에 넣고 BF_3OEt_2 를 0.05g을 넣은 후 0℃에서 48시간 동안 반응을 진행시키고, 메탄올에 침전을 받아 수회 정제 과정을 거쳐 순수한 폴리(옥세탄) 고분자를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ spectra (CDCl_3): δ 0.91 (br, 5H), 1.43-1.79 (br, 16H), 3.20-3.37 (br, 6H), 3.94(t, 2H), 6.94(t, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.58-7.69 (br, 4H)

1-(4) $\text{POx}/[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 의 제조

아르곤 분위기에서 25ml 바이알에 상기 실시예 1-(2)에서 제조된 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 파우더 25mg을 THF 3ml에 녹인 용액을 준비하고, 또 다른 25ml 바이알에 상기 실시예 1-(3)에서 제조된 폴리옥세탄(수평균 분자량 43,000) 75mg을 MC 2ml에 녹인 용액을 제조하여 양자를 혼합하였다. 상기 혼합용액을 30분간 더 교반한 후 70℃에서 드라이아이스 트랩을 잡은 진공 펌프를 이용하여 48시간 동안 건조시켜서 바이알 표면에 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 가 25% 포함된 스핀 크로스오버 액정 고분자를 얻었다.

실시예 2

2-(1) 4-hydroxyethyl-1,2,4-triazole의 제조

50ml의 1-펜타놀에 모노포밀히드라진 0.6g (1×10^{-2} mol)을 용해시킨 용액에 2.5ml(1.5×10^{-2} mol)의 트리에틸포메이트를 혼입하고, 4시간 후 1-펜타놀 25ml에 2.69g의 옥타데실아민을 천천히 적가하였다. 4시간 더 환류시킨 후 농축하여 침전을 얻은 다음 상기 침전물을 필터링하고 에테르를 이용하여 수회 정제하여 순수한 4-옥타데실-1,2,4-트리아졸을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ spectra ($\text{DMSO}-d_6$): δ 3.63 (t, 2H, CH_2), 4.05 (t, 2H, CH_2), 8.45(s, 2H, triazole)

2-(2) $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 의 제조

아르곤 분위기 하에서 50ml 플라스크에 상기 실시예 2-(1)에서 제조된 4-히드록시에틸-1,2,4-트리아졸 2.9g (9.1×10^{-3} mol)을 메탄올 10ml에 녹인 용액을 넣은 다음, 또 다른 50ml 플라스크에 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{p-톨루에네설포네이트})_2$ 1.52g (3.00×10^{-3} mol)과 아스코르브산 소량을 메탄올 10ml에 녹인 용액을 제조한 후 상기 양자를 혼합하여 실온에서 4시간 동안 교반시켰다. 이때 생성된 침전물을 여과하고 메탄올로 수회 세척하여 보라색 파우더를 얻었다. (수율:82%)

FT-IR spectra (KBr, cm^{-1}): 3125 (triazole C-H stretching), 1556 (triazole ring stretching), 1209 (1,2-bi-coordinating triazole C-H stretching)

2-(3) 폴리 옥세탄 (POx)의 제조

옥세탄과 시아노비페놀이 결합된 모노머 1g을 5ml의 MC에 넣고 BF_3OEt_2 를 0.05g을 넣은 후 0°C 에서 48시간 동안 반응을 진행시키고, 메탄올에 침전을 받아 수회 정제 과정을 거쳐 순수한 폴리 옥세탄 고분자를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ spectra (CDCl_3) : δ 0.91 (br, 5H), 1.43-1.79 (br, 16H), 3.20-3.37 (br, 6H), 3.94(t, 2H), 6.94(t, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.58-7.69 (br, 4H)

2-(4) POx/[Fe(HET)₃](p-tol)₂의 제조

아르곤 분위기에서 25ml 바이알에 상기 실시예 2-(2)에서 제조된 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 파우더 25mg을 THF 3ml에 녹인 용액을 준비하고, 또 다른 25ml 바이알에 상기 실시예 2-(3)에서 제조된 폴리옥세탄(수평균 분자량 43,000) 75mg을 MC 2ml에 녹인 용액을 제조하여 양자를 혼합하였다. 상기 혼합용액을 30분간 더 교반한 후 70°C 에서 드라이아이스 트랩을 잡은 진공 펌프를 이용하여 48시간 동안 건조시켜서 바이알 표면에 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 가 25% 포함된 스핀 크로스오버 액정 고분자를 얻었다.

실시예 3

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{p-톨루에네설포네이트})_2$ 대신에 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(3\text{-니트로페닐설포네이트})_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](3\text{-nps})_2$ 가 25% 포함된 스핀 크로스오버 액정 고분자를 얻었다.

실시예 4

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{p-톨루에네설포네이트})_2$ 대신에 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(3\text{-니트로페닐설포네이트})_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](3\text{-nps})_2$ 가 25% 포함된 스핀 크로스오버 액정 고분자를 얻었다.

비교예 1

아르곤 분위기에서 25ml 바이알에 상기 실시예 1-(2)에서 제조된 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 파우더 15mg을 THF 3ml에 녹인 용액을 준비하고, 또 다른 25ml 바이알에 상기 실시예 1-(3)에서 제조된 폴리옥세탄(수평균 분자량 43,000) 85mg을 MC 2ml에 녹인 용액을 제조하여 양자를 혼합하였다. 상기 혼합용액을 30분간 더 교반한 후 70°C 에서 드라이아이스 트랩을 잡은 진공 펌프를 이용하여 48시간 동안 건조시켜서 바이알 표면에 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 가 15% 포함된 액정 고분자를 얻었다.

비교예 2

아르곤 분위기에서 25ml 바이알에 상기 실시예 2-(2)에서 제조된 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 파우더 15mg을 THF 3ml에 녹인 용액을 준비하고, 또 다른 25ml 바이알에 상기 실시예 2-(3)에서 제조된 폴리옥세탄(수평균 분자량 43,000) 85mg을 MC 2ml에 녹인 용액을 제조하여 양자를 혼합하였다. 상기 혼합용액을 30분간 더 교반한 후 70°C 에서 드라이아이스 트랩을 잡은 진공 펌프를 이용하여 48시간 동안 건조시켜서 바이알 표면에 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 가 25% 포함된 스핀 크로스오버 액정 고분자를 얻었다.

시험예 1

DSC의 측정

상기 실시예 1 내지 2에 의해 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대하여 DSC 테스트(Mettler DSC 821)를 하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었으며 실시예 1, 2 및 비교를 위하여 고분자를 사용하지 않은 철(II) 착물로서 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 와 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 각각에 대해서도 DSC 분석을 수행하여 그 결과를 도 1~4에 도시하였다. 모든 샘플들은 질소기류 하에서 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 측정하였다. 하기에서 $T_{1/2}\uparrow$ 은 가열시, $T_{1/2}\downarrow$ 은 냉각시에 LS 상태에 있는 분자들이

50%이고, HS 상태에 있는 분자들이 50%가 되는 점의 온도로서 이를 전이온도로 정의하였다. 한편, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 액정 고분자의 경우에는 스핀전이를 전혀 보이지 않았다. 따라서, 스핀전이를 보이기 위해서 포함되어야 하는 Fe(II) 착물의 최소량은 25중량% 이상이라는 사실을 확인하였다.

[표 1]

	$T_{1/2} \uparrow (^{\circ}\text{C})$	$T_{1/2} \downarrow (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{1/2} (^{\circ}\text{C})$
$[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$	31	25.2	5.8
$[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$	24.0	10.8	13.2
실시예 1	23.4	17.3	6.1
실시예 2	13.5	2.3	11.2

상기 표 1을 참조하면, 순수한 Fe(II) 착물의 경우보다 본 발명에 따른 스핀 크로스오버 액정 고분자의 경우에 전이온도가 약간 낮아지지만, 여전히 이력을 가지며, 실시예 1의 경우보다 실시예 2의 경우가 이력 구간이 넓다는 것을 알 수 있다.

한편, 도 3 및 도 4를 참조하면, 각각 피크가 3개씩 나타나는 것을 알 수 있는데, 가장 낮은 것이 Tg이고, 그 다음이 $T_{\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}}$ 이며, 마지막 피크가 Ti이다. 따라서, 본 발명에 따른 스핀 크로스오버 액정 고분자는 액정상 전이와 스핀 전이를 동시에 가진다는 것을 알 수 있다. 한편, 실시예 1의 경우보다, 실시예 2의 경우가 원래의 액정고분자(폴리옥세탄)의 Tg 및 Ti에 비하여 Tg 및 Ti 온도의 변화량이 더 크다는 것도 확인할 수 있는데, 이는 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 착물 리간드의 히드록시기와 액정 고분자의 말단에 있는 시아노기 간의 상호작용이 더 강하기 때문에 더 큰 온도변화를 수반하는 것으로 판단된다.

시험예 2

SQUID의 측정

한국기초과학지원연구원 서울분소의 MPMS5를 이용하여 상기 실시예 1 내지 4에 의해 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대하여 SQUID 테스트를 하고 그 결과를 하기 표 2에 도시하였으며 비교를 위하여 고분자를 사용하지 않은 철(II) 착물 각각에 대해서도 SQUID 실험을 수행하여 자기적 성질을 측정하고 그 결과를 도 5~12에 도시하였다. 자기장의 세기는 1T로 고정시켜 측정하였고, 온도범위는 DSC를 이용해서 예상되는 전이 온도의 위, 아래 50℃ 이상의 차이를 두고, 온도 간격은 전이가 일어나는 구간에서는 4 또는 5℃로, 전이를 벗어나는 온도 구간에서는 10℃ 간격으로 측정하였다.

[표 2]

	$T_{1/2} \uparrow (^{\circ}\text{C})$	$T_{1/2} \downarrow (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{1/2} (^{\circ}\text{C})$
$[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$	37.6	28.2	9.4
$[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$	25.0	10.6	14.4
$[\text{Fe}(\text{ODT})_3](3\text{-nps})_2$	-42.9	-48.3	0.4
$[\text{Fe}(\text{HET})_3](3\text{-nps})_2$	2.1	-1.0	3.1
실시예 1	22.2	16.8	5.4
실시예 2	17.9	1.6	16.3
실시예 3	-23.1	-28.3	5.2
실시예 4	4.3	1.4	2.9

상기 표 2를 참조하면, 카운터 음이온으로 p-톨루에네 설퍼네이트를 사용하는 때에는 스핀 크로스오버 액정 고분자의 전이온도가 원래의 Fe(II) 착물의 전이온도보다 낮아지지만, 카운터 음이온으로 3-니트로페닐설퍼네이트를 사용하는 때에는 스핀 크로스오버 액정 고분자의 전이온도가 원래의 Fe(II) 착물의 전이온도보다 높아진다는 것을 알 수 있는데, 어떠한 경우든, 원래의 Fe(II) 착물은 고분자에 의해 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있다. 한편, 상기 실시예 2 및 실시예 3의 경우에는 원래의 Fe(II) 착물의 경우보다 이력구간이 더 넓어졌으며, 본 발명에 따른 스핀 크로스오버 액정 고분자는 약 3 내지 16 범위의 이력구간을 가진다는 것을 알 수 있다. 한편, 카운터 음이온으로 3-니트로페닐설퍼네이트를 사용하는 것보다 p-톨루에네설퍼네이트를 사용하는 것이 실온부근에서 전이온도를 가지도록 할 수 있다는 점에서 더 바람직하다.

시험예 3

광학 텍스처의 측정

본 발명에서 액정 고분자로 사용된 폴리옥세탄과 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대하여 광학 현미경을 사용하여 광학 텍스처를 측정하고 그 결과를 도 13 내지 15에 도시하였다. 본 도면들을 참조하면, 순수한 폴리옥세탄의 경우에는 스메틱 상이었는데, 본 발명에 따른 스핀 크로스오버 액정 고분자의 경우에도 액정성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있다. 한편, 실시예 2의 경우에는 결정의 크기가 작은 것으로 나타나 있는데 이는 액정 고분자와 Fe(II) 착물 간의 상호작용이 강하기 때문에 그러하다고 판단된다.

시험예 4

EXAFS의 측정

상기 실시예 1 내지 2에 의해 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자 및 고분자를 사용하지 않은 철(II) 착물로서 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 와 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 각각에 대하여 포항 가속기연구소 7C1 장치를 이용하여 LS (78K), HS (380K)에서 측정하여 중심 금속과 리간드, 그리고 금속과 금속간의 거리를 조사하고 그 결과를 도 16 내지 19에 도시하였다. 일반적으로 LS에서 HS로 갈수록 중심 금속과 리간드, 그리고 금속과 금속과의 거리가 증가하는 것으로 보고되어 있는데, 도 16 내지 19를 참조하면 LS에서 HS로 갈수록 거리가 증가함을 볼 수 있다. 대체적으로 가장 중요한 피크를 살펴보면 Fe-N1, Fe-C5/N3, Fe-Fe, Fe-C2 그리고 Fe-Fe-Fe 인데 결과를 보면 1.5-1.8, 2.4-2.7, 3-3.5, 3.6-4.5 그리고 7-8 Å으로 나타났다. 특히 7-8 Å 피크가 보인다는 것은 본 발명에 따른 스핀 크로스오버 액정 고분자들이 폴리뉴클리어 체인 (polynuclear chain)으로 연결되었음을 잘 증명해 준다.

발명의 효과

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자는 유기 용매에 대한 가용성 및 고분자와의 혼화성이 우수한 철(II) 착물을 포함하며, 스핀 전이와 동시에 액정상 전이를 함께 가지기 때문에 추가형 디스플레이 소자 등에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 에 대한 DSC 측정 데이터이다.

도 2는 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 에 대한 DSC 측정 데이터이다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대한 DSC 측정 데이터이다.

도 4는 실시예 2에서 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대한 DSC 측정 데이터이다.

도 5는 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 에 대한 SQUID 측정 데이터이다.

도 6은 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 에 대한 SQUID 측정 데이터이다.

도 7은 실시예 1에서 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대한 SQUID 측정 데이터이다.

도 8은 실시예 2에서 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대한 SQUID 측정 데이터이다.

도 9는 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](3\text{-nps})_2$ 에 대한 SQUID 측정 데이터이다.

도 10은 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](3\text{-nps})_2$ 에 대한 SQUID 측정 데이터이다.

도 11은 실시예 3에서 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대한 SQUID 측정 데이터이다.

도 12는 실시예 4에서 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대한 SQUID 측정 데이터이다.

도 13은 폴리옥세탄에 대한 광학 텍스처 측정 결과 사진이다.

도 14는 실시예 1에 의해 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대한 광학 텍스처 측정 결과 사진이다.

도 15는 실시예 2에 의해 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대한 광학 텍스처 측정 결과 사진이다.

도 16은 $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ 에 대한 EXAFS 측정 데이터이다.

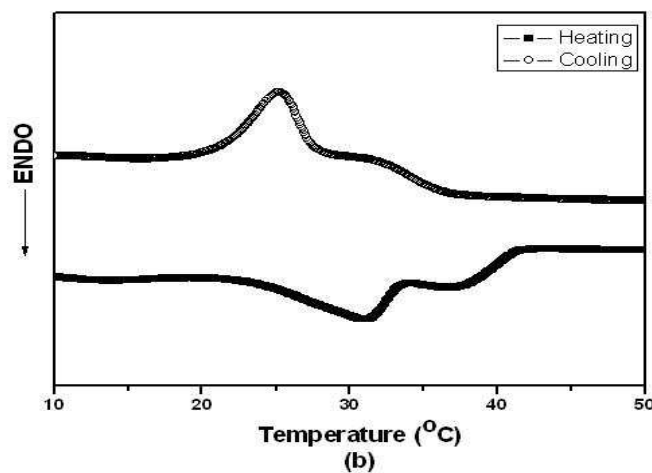
도 17은 $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ 에 대한 EXAFS 측정 데이터이다.

도 18은 실시예 1에서 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대한 EXAFS 측정 데이터이다.

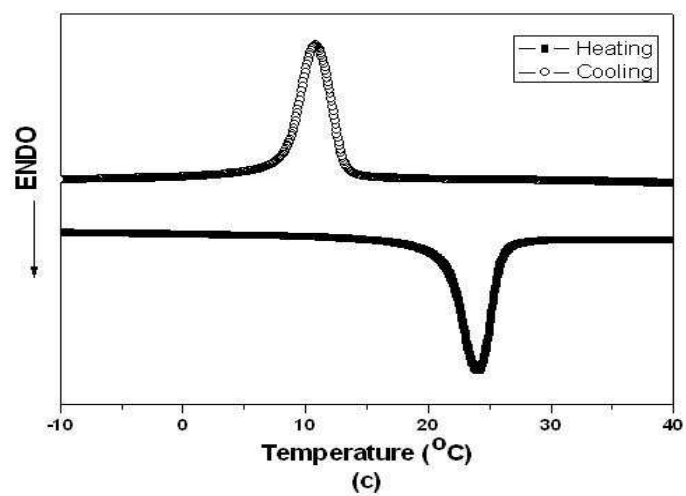
도 19는 실시예 2에서 제조된 스핀 크로스오버 액정 고분자에 대한 EXAFS 측정 데이터이다.

도면

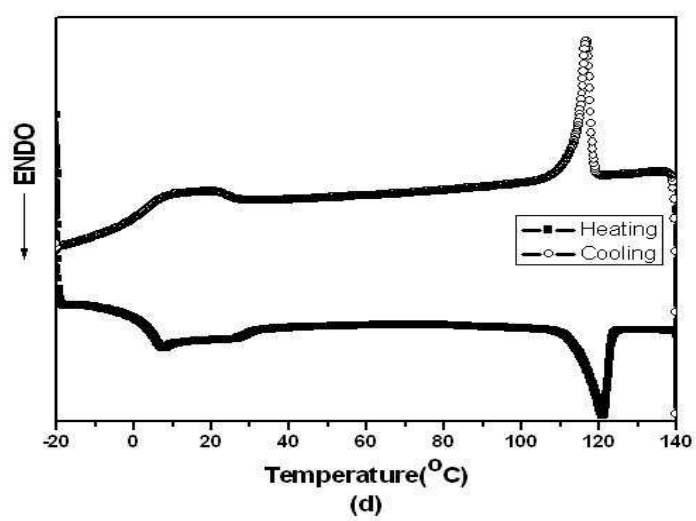
도면1



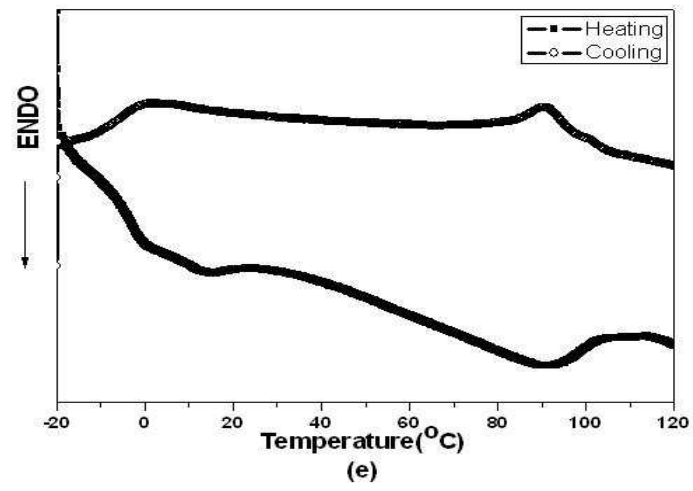
도면2



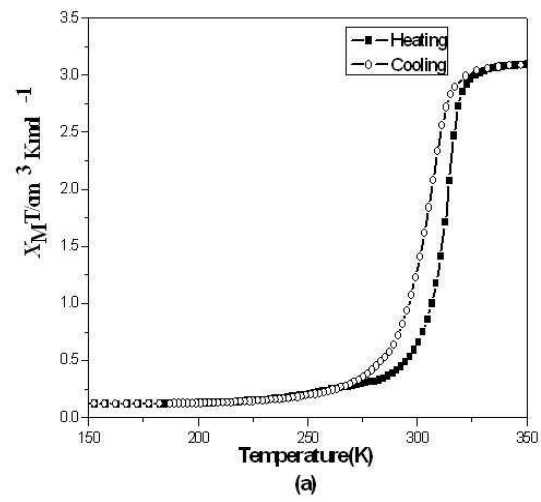
도면3



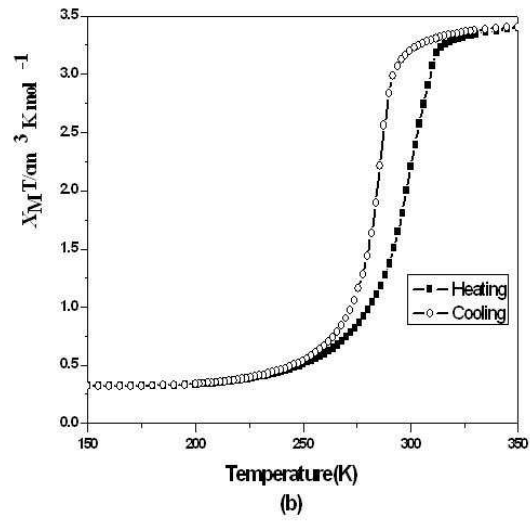
도면4



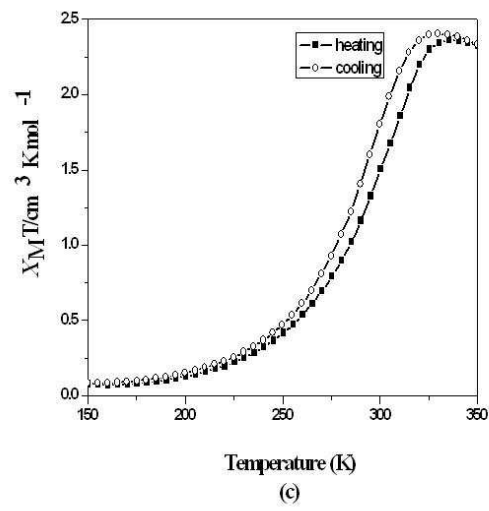
도면5



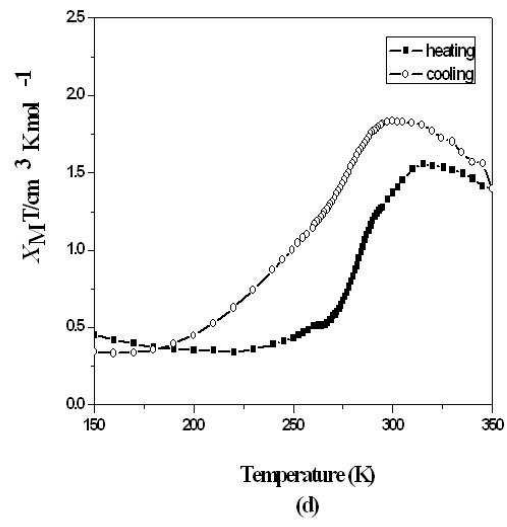
도면6



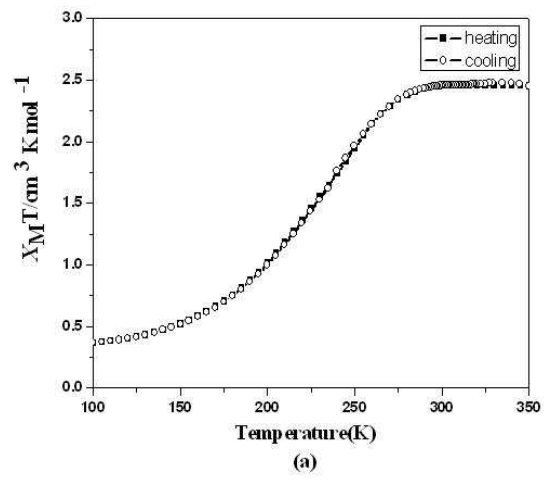
도면7



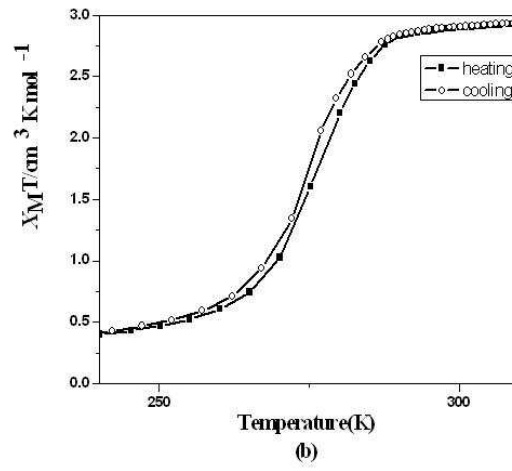
도면8



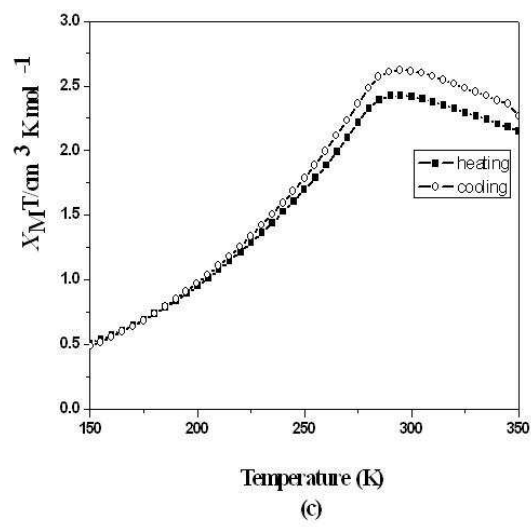
도면9



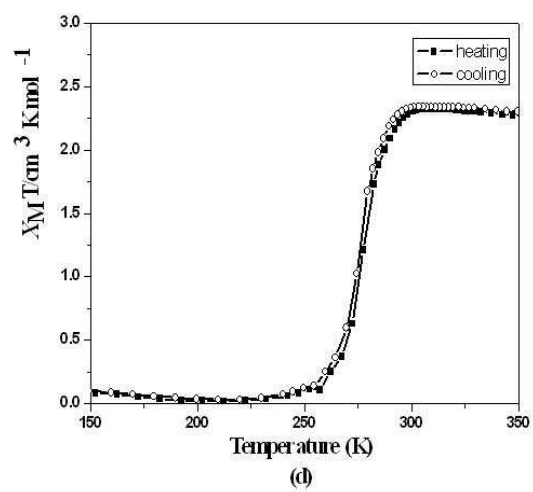
도면10



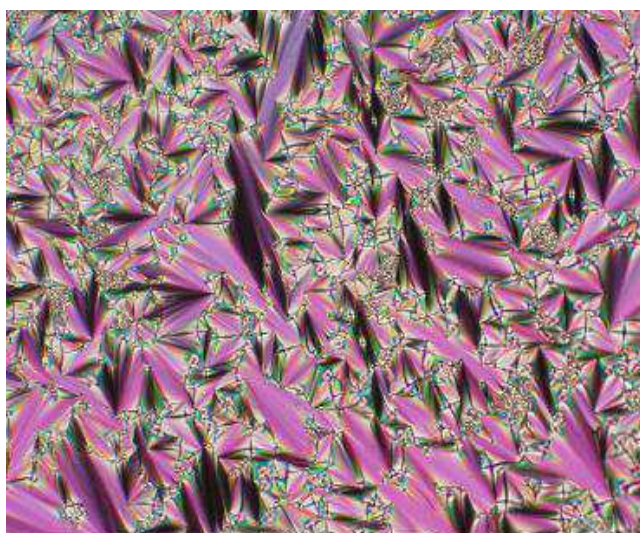
도면11



도면12



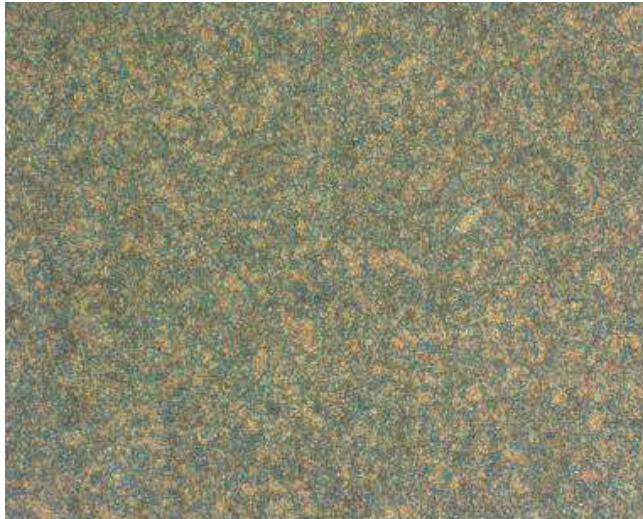
도면13



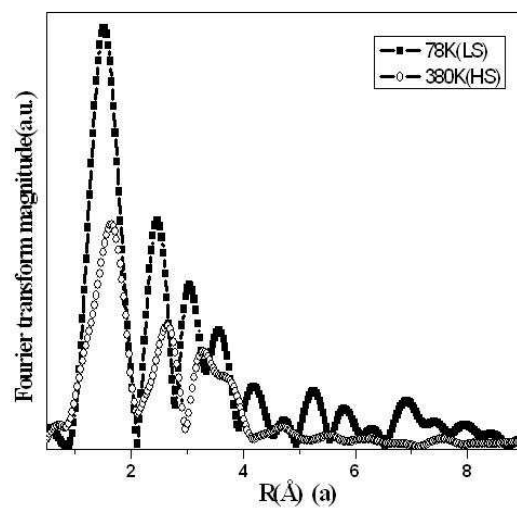
도면14



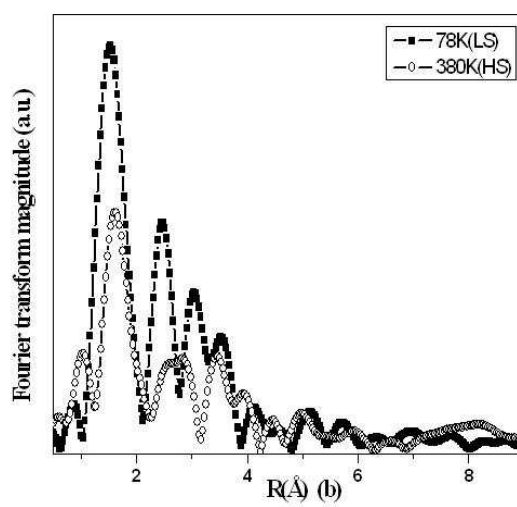
도면15



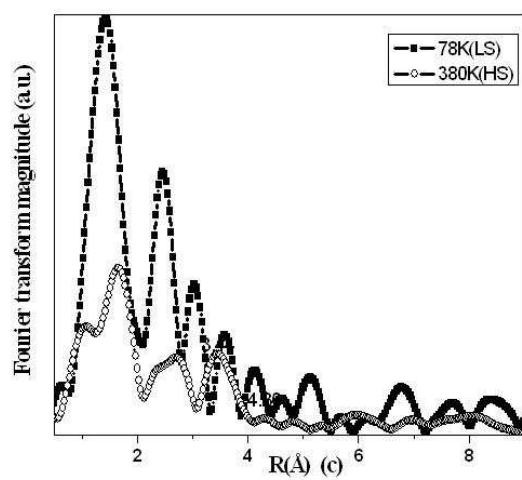
도면16



도면17



도면18



도면19

