

Structural and magnetic properties of $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Young-Duk Huh[†]

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

(Received March 27, 2003)

(Accepted July 4, 2003)

Abstract The $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ compound was synthesized. The three-dimensional structure of $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ compound was determined. The copper atom is bridged by 4 oxygen atoms of 4 water molecules and 2 oxygen atoms of butanedisulfonate. The butyl chain in the plane of four copper atoms is oriented parallel and perpendicular to the one of plane axis, alternatively. Magnetic data indicate that this compound behaves a typical paramagnetic.

Key words Single crystal, Porous material, SQUID

$\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 구조 및 자기적 특성

허영덕[†]

단국대학교 화학과, 서울, 140-714

(2003년 3월 27일 접수)

(2003년 7월 4일 심사완료)

요약 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물을 합성하였다. $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물의 3차원 구조를 확인하였다. 구리 원자들은 4개의 물 분자의 4개의 산소 원자들과 이술평부탄의 2개의 산소 원자에 의해서 결합되어 있다. 4개의 구리 원자의 평면에 있는 부틸 사슬은 평면의 한 축에 대해서 번갈아 가면서 평행과 수직 형태를 하고 있다. 이 화합물은 전형적인 상자기성 성질을 보이고 있다.

1. 서론

가능성 물질을 개발하고자 하는 노력의 일환으로 비교적 단순한 구조를 가지고 있는 고체화합물을 직접 디자인하고 이것을 합성하고자 하는 연구들이 매우 활발히 진행되고 있다. 특히, 1차원의 실(wire)과 같은 화합물과 2차원의 층상화합물은 구조적 특성 때문에 많은 연구 대상이 되고 있다[1-3]. 규칙적인 다공성을 가지고 있는 화합물도 이들 화합물의 구조적 특성 때문에 많이 연구되었다. 이들 다공성 화합물은 제올라이트와 같이 촉매로 널리 사용되고 있기 때문에 다공성 화합물의 구조를 인위적으로 조절하고자 하는 노력을 많이 하고 있다. 따라서 규칙적인 구조를 가지고 있으면서 적당한 모양의 다공을 만들 수 있는 방법에 대한 연구는 매우 중요하다. 최근에는 분자 빌딩 블록(molecular building block) 방법을 이용하여 다양한 구조의 화합물을 합성하고 있다

[4-5]. 이러한 화합물은 금속과 리간드 사이의 결합이나, 수소 결합과 같은 약한 힘, 또는 결합에 의한 상호작용에 의해서 만들어진다. 또한 화합물은 자기 조립(self assembly)에 의해서 형성되면서 배위 고분자(coordination polymer)와 같이 큰 구조의 화합물을 만든다[6-7].

무기 화합물의 성질과 유기 화합물의 성질을 상호 보완 할 수 있는 무기-유기 복합 소재의 화합물에 연구도 활발히 진행되고 있다. 대부분의 무기-유기 복합 소재는 무기화합물의 층에 유기 화합물이 삽입되어서 만들어진 층상 구조의 화합물이다[8-10]. 이들 화합물의 경우는 안정한 층상구조의 무기 화합물에 유연한 유기화합물이 삽입되면서 무기 화합물의 층간거리를 증가시킨다. 그러나 무기화합물에 유기화합물이 3차원으로 직접 결합하는 경우는 구조가 매우 복잡하고 예측 할 수 없는 방향으로 변하기 때문에 이에 대한 연구는 덜 진행되었다. 따라서 본 연구에서는 가능하면 규칙적인 다공성을 가지고 있는 유기화합물에 무기 이온에 직접 결합된 무기-유기 복합 소재를 합성하였다. 비교적 간단한 구조의 유기 화합물을 택하고자 이술평부탄(butanedisulfonate)을 택하였다. 이술평부탄은 부탄의 양쪽 끝에 두 개의 술포기(sulfo-

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-709-2409

Fax: +82-2-792-9269

E-mail: ydhuh@dankook.ac.kr

nate group)가 붙어 있으므로 양쪽으로 대칭적으로 결합을 할 수 있다. 또한 부틸기 길이를 가지고 있기 때문에 적당한 공간 또는 다공을 만들 수 있으리라 예측된다.

비교적 간단한 구조의 화합물에 대한 연구는 오래 전에 진행되었다. 그 당시는 대부분은 화합물의 격자 상수를 확인하는데 그쳤으며, 화합물의 3차원의 구조에 대한 정보를 얻지 못했다. 최근에는 결정 구조를 정확히 그릴 수 있는 프로그램이 개발되어 있기 때문에 이러한 화합물들의 결정을 좀 더 정확히 이해 할 수 있게 되었다. Charbonnier 등은 금속 원자에 알킬 술폰이 결합된 화합물에 대한 결정 구조를 많이 연구하였다[11-13]. $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물은 $\text{Ba}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3]$ 를 CuSO_4 로 치환하여 합성하였다. 이와 같이 치환반응을 사용할 경우는 비록 원하는 화합물을 일부 얻어서 화합물의 결정을 확인 할 수는 있으나, 치환이 되지 않은 반응물을 분리하기가 쉽지 않다. 따라서 본 연구에서는 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 직접 합성 방법을 사용하였다. 또한 합성된 화합물의 3차원 구조와 자기적 성질을 확인하였다. 본 연구의 결과는 이와 비슷한 구조의 화합물들의 구조와 자기적 성질을 이해하는데 기초적 자료가 될 것이다.

2. 실험 방법

청색 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 결정은 각각 10 ml의 1.0 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 와 1.0 M $\text{NaSO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ 를 혼합하여 만든 수용액을 60°C에서 20일간 유지하여 얻었다. 천천히 물분자가 증발되면서 수용액의 농도가 증가되다가 특정 농도 이상이 되면 결정이 갑자기 생성된다. 수용액을 담은 용기의 뚜껑에 작은 구멍을 만들어서 물이 증발되는 속도를 조절하였다. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{NaSO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ 는 각각 Aldrich와 TCI용 시약을 사용했다.

173 K에서 CCD 검출기가 장착된 Siemens SMART PLATFORM의 단결정 X-선 회절 방법(single crystal X-ray diffraction technique)으로 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정구조를 확인하였다. 이 화합물의 3차원 구조는 SHELXTL6 프로그램을 사용하여 얻었다. 또한 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 자기적 성질은 Quantum사의 SQUID(Superconducting QUantum Interference Device)로 통해 얻었다.

3. 결과 및 고찰

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{NaSO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ 를 혼합하여

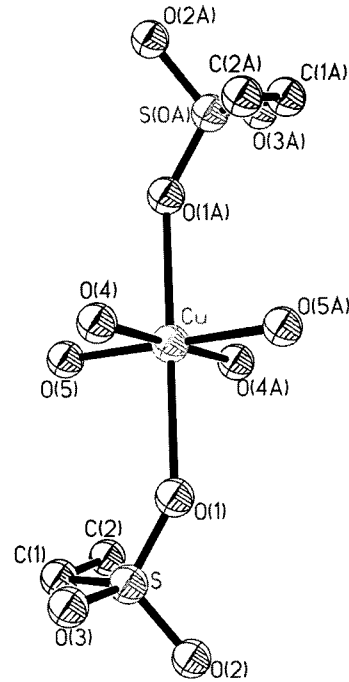


Fig. 1. The coordination environment of the copper atom in $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. All hydrogen atoms have been omitted for clarity. All atoms are represented by thermal ellipsoids drawn to encompass 30 % of electron density.

만든 수용액을 60°C에서 20일간 유지하고, 물분자를 증발시키면서 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정을 합성하였다. 좋은 결정을 합성하기 위해서는 물 분자를 천천히 증발시키는 것이 매우 중요하다. 빨리 증발시켰을 경우는 결정이 생기지 않고 분말이 생김을 확인하였다. $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정의 구조는 단결정 X-선 회절 장치를 통해서 얻었다.

합성한 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물의 결정 구조는 치환반응으로 합성해서 얻은 화합물과 같은 결정 구조를 가짐을 확인하였다. 이 화합물은 $P2_1/c$ 의 공간군(space group)을 가지며, $a = 6.213 \text{ \AA}$, $b = 9.081 \text{ \AA}$, $c = 11.324 \text{ \AA}$, $\beta = 108.65^\circ$, $V = 605.3 \text{ \AA}^3$ 인 격자 상수를 갖는다[12]. Fig. 1은 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정구조를 보여준다. Fig. 1에서는 그림을 단순하게 표현하여 쉽게 이해 할 수 있도록 하기 위해서 수소 원자를 나타내지 않았다. 중심에 있는 구리 원자는 4개의 물 분자의 산소 원자와 술폰기(SO_3)의 2개의 산소 원자가 결합되어 있다. 4개의 물 분자의 산소들은 거의 정사각형 모양을 하고 있으며, 술폰기의 2개의 산소는 물분자의 산소들에 의해서 만들어진 정사각형에 수직된 위치에 붙어 있다. 물 분자의 산소 원자와 구리 원자 사이의 거리는 1.95 Å이고, 술폰기의 산소원자와 구리 원자와의 거리는 2.36 Å이다. 또한, $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 화합물의 알킬 사슬의 구조 때문에 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 화합물이 양쪽 끝에 있는 술폰기의 산소는 각기 다른 구리 원자와 결합을 하게 되고,

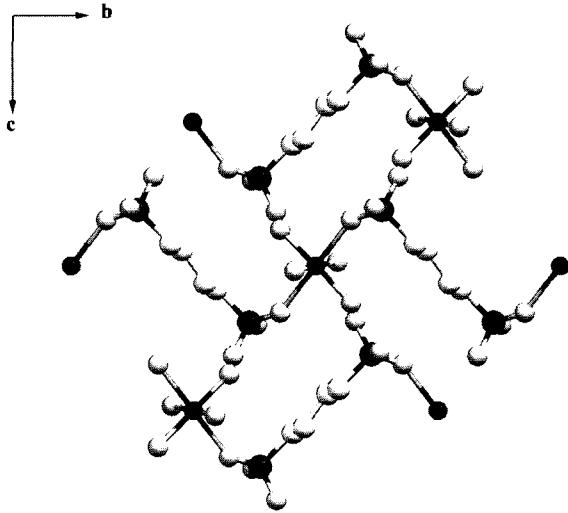


Fig. 2. Schematic depicting the solid-state structure of $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ within the crystallographic bc -plane. All hydrogen atoms have been omitted for clarity. ● (small black), ● (large black), ● (small gray), and ● (large gray) represent copper, sulfur, oxygen, and carbon atoms, respectively.

이때 결합된 구리 원자들의 위치는 평면의 구조의 구리 원자들의 대각선의 위치에 있음을 알 수 있다. 따라서 구리 원자들과 술폰기의 산소 원자와의 결합에 의해서 공간을 형성하게 될 때 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 화합물의 구조적인 특성상 화합물 구조에 기공을 만들 것이라고 판단 된다.

Fig. 2는 a 축을 따라서 bc 평면을 본 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정 구조를 보여준다. Fig. 2에서는 그림을 명료하게 하기위해서 수소원자를 제외하였다. 작은 흑색공, 큰 흑색 공, 작은 회색 공, 그리고 큰 흑색 공은 각각 구리, 황, 산소, 탄소 원자를 의미한다. Fig. 2는 결정 구조가 매우 규칙적임을 보여준다. 또한 bc 평면에 수평으로 평면 구조를 가지며, 각각의 평면에 있는 분자들의 위치가 정확히 일치한다. 그림의 가운데에 구리 원자는 6개의 산소로 결합되어 있음을 알 수 있다. 구리 원자는 4개의 물분자와 2개의 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 분자에 결합되어 있으므로 6배위 되어있다. 그리고 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 분자의 양쪽의 술폰기의 산소들은 각각 다른 구리원자에 결합되어 있다. 따라서 구리 원자와 구리 원자를 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 분자가 지그재그 형태로 결합하고 있음을 알 수 있다. 또한 4개의 구리 원자 위치는 마름모 사각형을 이루고 있는데, $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 분자의 알킬 사슬이 이것을 이등분하고 있다. $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 의 양쪽에 결합된 구리 원자들 사이의 거리는 결정 상수 b 와 같은 9.081 \AA 이다. 그러나 구리 원자에 결합된 술폰기의 산소들의 위치가 수직형태로 되어 있는 것과 수평으로 되어 있는 것이 번갈아 가면서 있음을 알 수 있다. Fig. 2에서 보면 4개의 구리 원자는 마름모 사각형의 평면을 형성하고 있다. 그

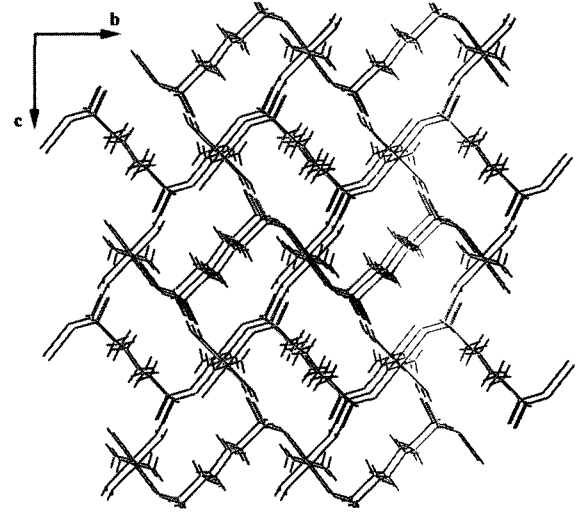


Fig. 3. Packing diagram of $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ along the a -axis.

리고 이 사각형은 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 의 부틸 사슬 $[-(\text{CH}_2)_4-]$ 에 의해서 정확히 반으로 나누어지면서 직사각형의 공간을 만들어 낸다. 이들 직사각형의 길이는 7.8 \AA 과 3.6 \AA 이다. 기공의 면적은 28.1 \AA^2 이 된다.

Fig. 3은 Fig. 2의 영역을 좀 더 확대시켜서 여러 층이 어떻게 적층 되었는지를 보여준다. Fig. 3에서는 각각의 원자들의 위치보다는 전체적인 결정의 구조를 보여주기 위해서 원자 사이의 결합을 막대기로 표시했고 원자들의 위치를 나타내는 공들을 없앴다. 또한, Fig. 2와 달리 수소 원자들까지 고려하였다. Fig. 3은 bc 평면이 여러 층으로 이루어져 있는 것을 보이기 위해서 약간 측면의 위치에서 그림을 그린 것이다. 구리 원자가 4개의 물분자와 2개의 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 분자에 결합되어 있는 것을 명확하게 확인 할 수 있다. 그리고 4개의 구리 원자에 의해서 생기는 마름모꼴의 사각형이 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 의 부틸 사슬 $[-(\text{CH}_2)_4-]$ 에 의해서 정확히 반으로 나누어지면서 직사각형의 공간이 만들어 있음을 더 명확하게 볼 수 있다. 이들 기공의 형태는 마치 벽돌과 같은 모양으로 되어 있으며 2개의 짝으로 수평, 수직, 수평, 수직 형태를 반복하게 된다. 따라서 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물은 매우 규칙적이고 하나의 정확한 크기의 기공을 가지고 있는 화합물임을 확인하였다.

Fig. 4는 c 축을 따라서 본 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정 구조이다. 화합물은 마치 일차원의 실(wire)과 같은 구조를 가지고 있다. 하나의 실의 구조는 마치 싸인 함수와 같은 형태를 보인다. 그것은 부틸 사슬 $[-(\text{CH}_2)_4-]$ 의 구조 때문에 생긴 것이다. Fig. 2에서 보면 대각선에 있는 2개의 구리 원자를 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 분자가 싸인 함수처럼 연결해 주고 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4는 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 분자의 기하학적인 구조 때문에 한 개의

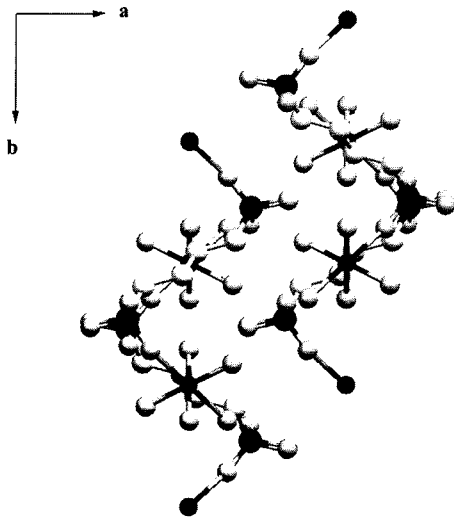


Fig. 4. Schematic depicting the solid-state structure of $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ within the crystallographic ab -plane. All hydrogen atoms have been omitted for clarity. ● (small black), ● (large black), ○ (small gray), and ○ (large gray) represent copper, sulfur, oxygen, and carbon atoms, respectively.

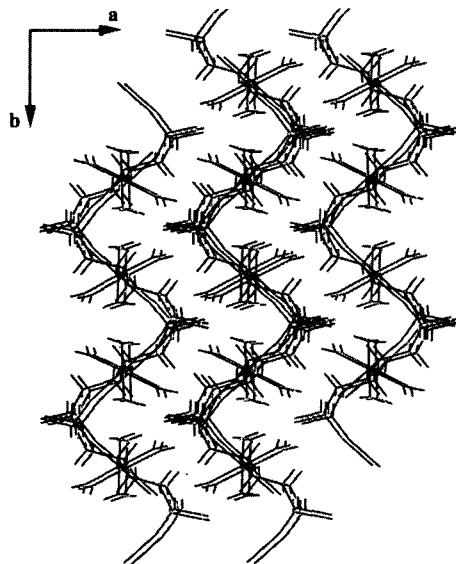


Fig. 5. Packing diagram of $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ along the c -axis.

실의 구조가 좀 더 복잡하게 보인다. Fig. 4는 Fig. 2 보다 복잡하게 보이지만 실제로는 단순한 일차원의 실(wire)의 모양을 보여준다. Fig. 5는 Fig. 4의 영역을 좀 더 확대시켜서 3차원의 결정 적층 구조를 나타내었다. 수소 원자들까지 고려하였으며 원자간의 결합만을 막대기로 나타내었다. 구리 원자와 구리 원자들은 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 분자의 결합에 의해서 실처럼 연결됨을 확인하였다.

따라서 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 화합물은 전형적인 규칙적인 격자 구조를 가지는 화합물이다. 특히 금속 원자 사이를 연결해 주는 유기 화합물인 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 는

화합물의 격자를 안정하게 시키는데 중요한 역할을 한다. $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 의 부틸 사슬 $[-(\text{CH}_2)_4-]$ 에 있는 각각의 탄소는 sp^3 혼성궤도 함수를 하고 있고, 이들 탄소 원자 사이의 단일 결합의 자유 회전(free rotation)에 의한 공간 안에서의 위치의 이동이 수월하게 된다. 따라서 안정한 구조를 가질 수 있도록 자발적으로 탄소 원자들의 위치가 이동되면서 규칙적인 결정을 만들게 된다. 이것은 일종의 자기 조립(self assembly)의 현상으로 해석 될 수 있다. 따라서 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물은 자기 조립에 의해서 안정한 구조의 격자를 안정적으로 만들어진다. 또한 규칙적이고 동일한 규격의 격자 공간이 만들어짐을 확인하였다.

$\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물의 구리 원자 사이의 상호작용을 이해하고자 자기적 성질을 측정하였다. Cu^{2+} 은 $3d^9$ 의 전자 배치를 하고 있으므로, 홀전자(unpaired electron)는 한 개이다. 따라서 $S = \frac{1}{2}$ 이다. SQUID 실험을 하여 화합물의 자기적 성질을 조사하였다. 측정 온도의 범위는 2 K에서 300 K까지 하였다. Fig. 6은 여러 온도에서 측정한 몰 자기화율(molar magnetic susceptibility, χ)을 도시한 것이다. Fig. 6에서 확인하듯이 50 K 이하에서 온도가 감소하면서 몰 자기화율은 급격하게 증가한다. 이는 전형적인 상자기성을 나타내는 그림이다. 그리고 상자기성의 화합물은 $\chi T = C$ (Curie constant)와 같은 Curie 법칙을 따른다[14]. 여기에서 $C = N(g\mu_B)^2 S(S+1)/(3k_B)$ 이다. N , g , μ_B , k_B 는 각각 분자의 몰 수, g 값, Bohr 상수, Boltzmann 상수이다. Fig. 6에서 확인하듯이 실험 데이터가 Curie 법칙을 잘 만족함을 알 수 있다. 데이터를 처리하여 $g = 2.17$ 임을 얻었다. Fig. 7은 χT 를 온도에 대해서 도시한 것이다. Fig. 7은 χT 값이 10 K 이하에서의 약간의 변화를 제외하고 온도와 무관하게 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 따라서 $\chi T = C$ 의

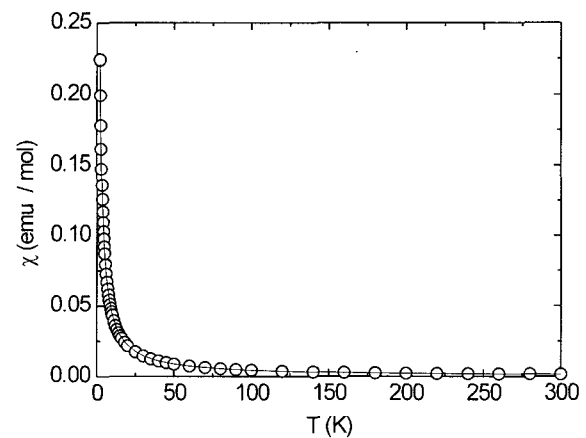


Fig. 6. Molar magnetic susceptibility (χ) measured in an applied field of 1 kG of $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The fit to the data is shown by the solid line.

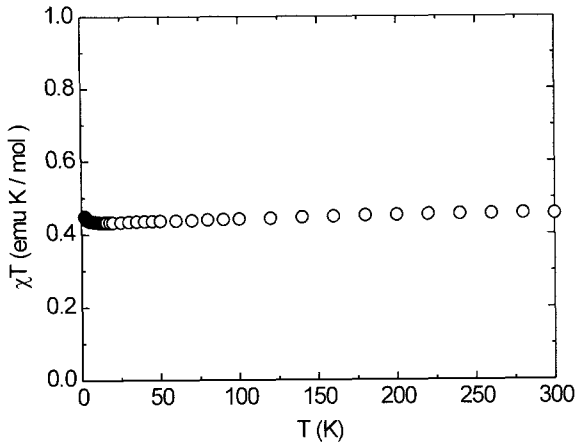


Fig. 7. The plot of χT vs. T in an applied field of 1 kG of $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

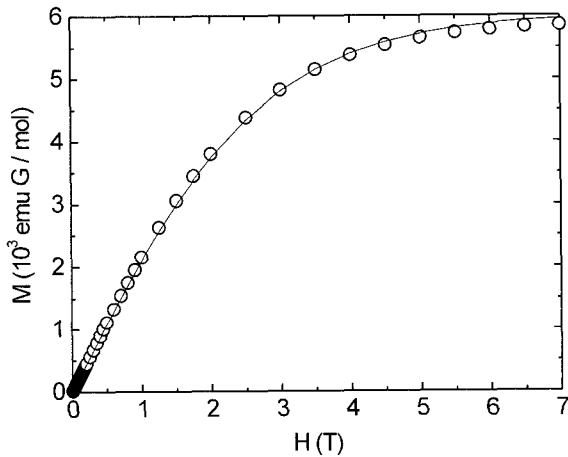


Fig. 8. Molar magnetization (M) at 2 K from 0 to 7T. The data have been corrected for background signals arising from the sample container. The results of fitting to the $S = 1/2$ Brillouin function (appropriate for non-interacting spins) is given by the solid line.

Curie 법칙이 잘 맞음을 보인다. 즉, $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물이 전형적인 상자기성(paramagnetic)을 가지고 있음을 의미한다.

2 K에서 자기장을 7T까지 변화시키면서 자기화(magnetization)를 측정한 것을 Fig. 8에 도시하였다. 서로 상호작용을 하지 않는 자기 스핀(magnetic spin)을 잘 설명해 주는 $S = 1/2$ 의 Brillouin 함수를 사용하여 실험 데이터를 맞추어 봤다[14]. Brillouin 함수로 처리한 곡선은 실험 데이터 결과와 잘 일치하였고, 이 식으로부터 $g = 2.16$ 임을 얻었다. 따라서 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물의 구리 이온들이 서로 자기적 상호 작용을 하지 않는 상자기성 화합물이다.

$\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에서 유기 화합물인 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 은 구리 이온과 구리 이온 사이를 화학적으로 결합을 시

키는 반면에 자기적으로는 전혀 역할을 하지 못함을 의미한다. 즉, 구리 이온과 구리 이온은 서로 상호 작용이 전혀 없다. $[\text{KCuCl}_3]_2$ 와 같은 간단한 이합체(dimer) 구리 화합물은 서로의 구리 이온들에 대하여 큰 상호 작용을 한다[15]. 이러한 경우는 구리 이온들 사이에 있는 간단한 분자나 원자들이 구리 원자의 궤도 함수에 영향을 미쳐서 일어나는 것으로 알려져 있다. 그러나 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에서 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 은 구리 원자의 궤도 함수에 영향을 미치지 못하기 때문에 자기적 영향이 없으리라 판단된다. 따라서 $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물은 구리 원자들이 옆의 구리 원자들에 의해서 상호작용을 하지 않고 독립적으로 작용하는 이 전형적인 상자기성임을 확인하였다.

4. 결 론

$\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물을 합성하였다. 이 화합물은 육면체의 중심에 있는 구리 원자는 4개의 물 분자의 산소 원자와 술폰기(SO_3)의 2개의 산소 원자가 결합되어 있으며, 4개의 물 분자의 산소들은 거의 정사각형 모양을 하고 있으며, 술폰기의 2개의 산소는 물분자의 산소들에 의해서 만들어진 정사각형에 수직된 위치에 붙어 있음을 확인했다. 3차원 결정 구조로부터 구리 원자에 결합된 술폰기의 산소들의 위치가 수직형태로 되어 있는 것과 수평으로 되어 있는 것이 번갈아 가면서 있음을 알 수 있다. 특히 bc 평면에서는 4개의 구리 원자는 마름모 사각형의 평면을 형성하고 있고, 이 사각형은 $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3$ 의 부틸 사슬에 의해서 정확히 반으로 나누어 지면서 기공의 면적은 28.1 \AA^2 인 직사각형의 공간이 생겼다. $\text{Cu}[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 화합물은 기공의 형태는 2개씩 한 짝을 이루면서 수평, 수직, 수평, 수직 형태를 반복하는 매우 규칙적이고 하나의 정확한 크기의 기공을 가지고 있는 화합물임을 확인하였다. 반면에 ab 평면에서 이 화합물은 1차원의 실과 같은 구조를 가짐을 확인하였다. 또한 SQUID 실험 결과 이 화합물의 홀전자가 한 개씩 가진 구리 이온들은 서로 상호 작용을 하지 않는 전형적인 상자기성 화합물임을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2003학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음. 저자는 SQUID 측정을 허락해 주신 Univ. of Florida의 Prof. D. R. Talham(Dept. of Chemistry)와 Prof. M. W. Miesel(Dept. of Physics)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] O. Cador, C. Mathoniere and O. Kahn, "Single-crystal polarized optical absorption spectroscopy of the one-dimensional ferrimagnet $Mn^{II}Cu^{II}(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$ ", *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3799.
- [2] O. Castillo, A. Luque, J. Sertucha, P. Roman and F. Lloret, "Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of a one-dimensional polymeric copper (II) complex containing an unusual 1,1'-bicoordinated oxalato bridge", *Inorg. Chem.* 39 (2000) 6142.
- [3] M.A. Lawandy, X. Huang, R.J. Wang, J. Li, J.Y. Lu, T. Yuen and C.L. Lin, "Two-dimensional coordination polymers with one-dimensional magnetic chains", *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5410.
- [4] O.M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson and T.L. Groy, "Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids", *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 474.
- [5] B. Moulton and M.A. Zaworotko, "From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids", *Chem. Rev.* 101 (2001) 1629.
- [6] V.A. Russell and M.D. Ward, "Molecular crystals with dimensionally controlled hydrogen-bonded nanostructures", *Chem. Mater.* 8 (1996) 1654.
- [7] O.M. Yaghi, H. Li and T.L. Groy, "A molecular railroad with large pores: synthesis and structure of $Ni(4,4'-bpy)_2(H_2O)_2(ClO_4)_2 \cdot 1.5(4,4'-bpy) \cdot 2H_2O$ ", *Inorg. Chem.* 36 (1997) 4292.
- [8] M. Ogawa and K. Kuroda, "Photofunctions of intercalation compounds", *Chem. Rev.* 95 (1995) 399.
- [9] T.J. Pinnavaia, "Intercalated clay catalysts", *Science* 220 (1983) 365.
- [10] T. Sato and A. Okuwaki, "Intercalation of benzenecarboxylate ions into the interlayer of hydrotalcite", *Solid State Ionics* 45 (1991) 43.
- [11] F. Charbonnier, R. Faure and H. Loiseau, "Crystal data for a tetrahydrated compound of 1,4-butanedisulphonic acid with Cu^{II} : $Cu[SO_3(CH_2)_4SO_3] \cdot 4H_2O$ ", *J. Appl. Cryst.* 10 (1977) 490.
- [12] F. Charbonnier, R. Faure and H. Loiseau, "Structure cristalline du butanedisulfonate-1,4 de cuivre tetrahydrate: $Cu[SO_3(CH_2)_4SO_3] \cdot 4H_2O$ ", *Acta Cryst.* B33 (1977) 3759.
- [13] F. Charbonnier, "Crystal data for a tetrahydrated compound of 1,2-ethanedisulphonic acid with Cu^{II} : $Cu[SO_3(CH_2)_2SO_3] \cdot 4H_2O$ ", *J. Appl. Cryst.* 9 (1976) 366.
- [14] R.L. Carlin, "Magnetochemistry", Ch. 1 (Springer-Verlag, Berlin 1986) p.14.
- [15] G.J. Maass, B.C. Gerstein and R.D. Willett, "Magnetism and bonding in $KCuCl_3$ ", *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 401.