

# VIDA CIENTÍFICA

La serie "Nuevos Materiales" continúa su andadura, esta vez con un trabajo de los investigadores Concepció Rovira y Jaume Veciana, del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), en el que describen cómo materiales orgánicos, considerados tradicionalmente como aislantes, pueden ser utilizados para obtener compuestos que presenten no solamente una alta conductividad eléctrica sino que pueden llegar a ser superconductores.

En el apartado de *Colaboraciones* contamos con un trabajo, en el área de Matemáticas, del prof. Teófilo Valdés de la UCM, que continúa la serie sobre Historia del Análisis Multivariante iniciada en el número anterior. Esta vez se hace una taxonomía de las técnicas clásicas utilizadas en este campo de la Estadística. En el área de Física, los profesores Ángel Pérez de Madrid y Pablo Sebastián Dormido nos presentan los supercomputadores caseros como la herramienta actual de la computación, necesaria para manejar ingentes cantidades de datos y realizar cantidades astronómicas de cálculos; su nombre, Beowulf, proviene del héroe épico escandinavo del siglo VI que logró derrotar al monstruo Grendel. Y, en el área de Química, la profesora Pilar Cabildo trata de la miniaturización de dispositivos a nivel molecular, cuya importancia radica en su utilización en campos como la nanotecnología.

Contamos con nuestras secciones habituales de *Novedades científicas*, *Semblanzas de los Premios Nobel* y *Efemérides*, realizadas todas ellas por un número cada vez mayor de profesores de la Facultad. En la última de las secciones mencionadas hemos incluido una colaboración del profesor Fidel José Fernández y Fernández-Arroyo sobre el Refugio de Rapaces de Montejo, que en su día promovió Félix Rodríguez de la Fuente, como homenaje a su figura en el vigésimo aniversario de su muerte.

La sección sobre *Mujer y Ciencia*, que iniciamos en el número anterior, cuenta con la colaboración de la profesora M.<sup>a</sup> Luisa Calvo Padilla de la UCM, en la que se hace una semblanza de las dos únicas mujeres que han sido galardonadas con el Premio Nobel de Física en sus cien años de historia: Marie Curie y María Göppert Mayer.

Y, por último, contamos con una colaboración de una profesora de la Facultad de Geografía e Historia de la UNED, Blanca Azcárate Luxán, en la que nos explica cómo los sistemas de información geográfica, es decir, la cartografía digital unida a los grandes bancos de datos y de modelos espaciales, permite a los geógrafos nuevas posibilidades de investigación y práctica geográfica.

## NUEVOS MATERIALES

### Conductores y Superconductores Moleculares Orgánicos

A pesar de que los compuestos orgánicos han sido considerados tradicionalmente como prototipos de materiales aislantes, ya en 1911 McCoy y Moore tuvieron el presentimiento de que era posible obtener materiales orgánicos compuestos por radicales que presentasen conductividades eléctricas de tipo metálico [1]. Esta idea, que en esos años era poco menos que "Ciencia-Ficción" es hoy en día una realidad ya que existen numerosos ejemplos de materiales orgánicos, tanto poliméricos como moleculares, capaces no sólo de conducir la electricidad como los metales sino incluso de ser superconductores [2]. Históricamente el primer compuesto orgánico en el que se observaron indicios de conductividad electrónica fue un material de naturaleza molecular, concretamente

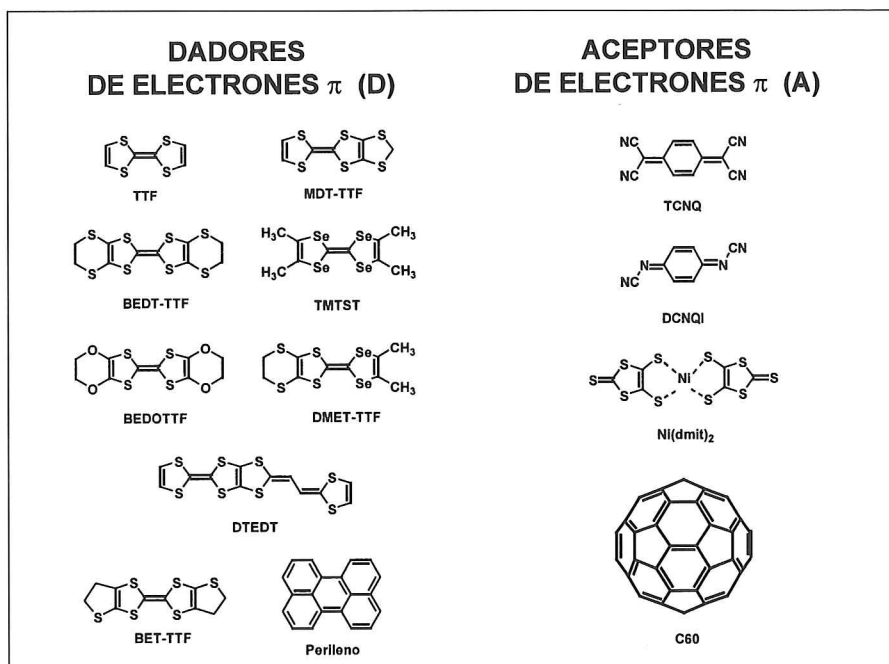


Figura 1. Dadores y aceptores electrónicos utilizados para la obtención de metales orgánicos.

el bromuro de perileno, para el que Akamatu y col. describieron en 1954 una conductividad de  $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, no fue hasta el 1972 cuando se descubrió el primer ejemplo de metal orgánico; el complejo de transferencia de carga TTF-TCNQ (TTF = tetratrafalvaleno; TCNQ = tetracianoquinodimetano; Figura 1), también de naturaleza molecular [3]. A partir de entonces la actividad en el campo de los conductores moleculares orgánicos ha sido enorme ya que éstos presentan propiedades físicas muy interesantes debido principalmente a su baja dimensionalidad e incluso alguno de ellos se comportan a bajas temperaturas como supercon-

ductores siendo el  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  el primer superconductor molecular a presión ambiente descubierto en 1981 [4]. Otro de los hitos importantes dentro de este campo fue el descubrimiento en el año 1977 del primer polímero conductor, el poliacetileno dopado [5], por el que A. J. Heeger, A. McDiarmid y H. Shirakawa recibieron conjuntamente el Premio Nobel de Química del año 2000 (ver páginas 62-65 de esta revista). A pesar de las importantes aplicaciones prácticas conseguidas con los polímeros conductores (baterías, LED's, sensores, etc.), en el presente artículo nos limitaremos, por motivos de extensión, a revisar algunos de los

aspectos más importantes de los materiales moleculares conductores de naturaleza cristalina.

Uno de los principales retos que existe hoy en día dentro de la Química de los Materiales Moleculares es modular las propiedades físicas de las organizaciones supramoleculares sólidas mediante la modificación de su arquitectura de forma controlada. Las disciplinas que permiten realizar dicha tarea y hacen posible obtener nuevos sólidos moleculares con propiedades conductoras de muy diversa índole (semiconductores, metales y superconductores) son dos: la *Síntesis Orgánica*, que permite obtener los bloques moleculares adecuados, y la *Ingeniería Cristalina*, que permite controlar la disposición relativa de dichos bloques moleculares en estado sólido, controlando así los principios que gobiernan el transporte electrónico en los sólidos. Este último aspecto es de vital importancia para poder entender y modular las propiedades electrónicas de los sólidos moleculares y de aquí que sea conveniente describir brevemente algunos conceptos generales relativos al fenómeno de la conductividad electrónica aplicados a los conductores moleculares.

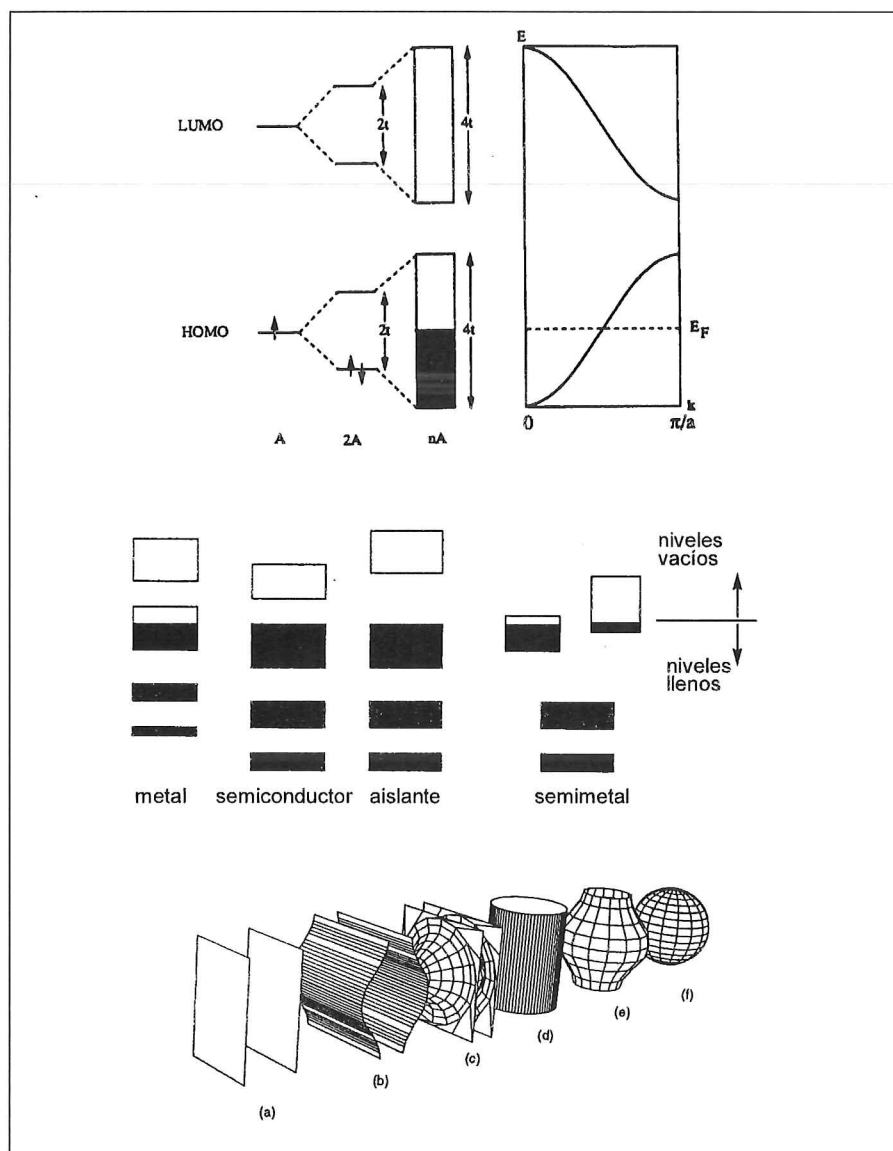


Figura 2. Arriba: Representación de la formación de bandas de energía a partir del solapamiento de  $n$  moléculas radicalarias cuyos orbitales  $\pi$  interactúan con una integral de transferencia  $t$ .  $E_F$  es el nivel de Fermi. Centro: Estructuras de bandas de sólidos que presentan diferentes propiedades eléctricas. Abajo: Superficies de Fermi de sólidos que presentan dimensionalidades de las interacciones distintas: (a) 1D, (b)cuasi-1D, (c) cuasi-1D con interacciones isotrópicas transversales, (d) 2D isotrópica, (e) cuasi-2D y (f) 3D isotrópica.

## CARACTERÍSTICAS ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES DE LOS CONDUCTORES MOLECULARES

Las condiciones básicas para que en cualquier sólido tenga lugar el transporte electrónico son dos: (i) formación de bandas de energía y (ii) ocupación parcial de las bandas en que se encuentra el nivel de Fermi; es decir, el último nivel energético ocupado. Es importante además que las bandas de energía formadas sean lo más anchas posibles ya que la conductividad eléctrica del sólido ( $\sigma$ ) es directamente proporcional al número ( $n$ ) y a la movilidad ( $\mu$ ) de los portadores de carga (e), según  $\sigma = n \cdot e^2 \cdot \mu$ , siendo la movilidad mayor cuanto mayor es la anchura de banda ( $W$ ) donde se encuentran los portadores de carga.

Debido a las consideraciones anteriores, las moléculas a escoger como bloques moleculares para formar un sólido conductor deberán tener orbitales con simetría  $\pi$  situados de tal forma que puedan interactuar entre sí en el sólido. Al interaccionar los orbitales de un número muy elevado de bloques moleculares se formarán bandas de energía continuas, tal y como se muestra en la Figura 2, que serán las responsables del fenómeno de la conductividad. Por otra parte, dichos bloques moleculares deberán ser capaces de ceder o aceptar electrones con un coste energético bajo para que las bandas formadas estén parcialmente ocupadas y se produzca el fenómeno del transporte eléctrico sin coste energético apreciable, en el caso de los metales, o bajo para los semiconductores. Finalmente, lo ideal es obtener sólidos moleculares estables y para ello tenemos que emplear moléculas capaces de formar no sólo radicales neutros o iones radicalarios sino que además sean persistentes. Uno de los grupos de compuestos orgánicos con propiedades metálicas, dentro del cual se encuentran también la mayoría de los superconductores orgánicos, son los sólidos formados por moléculas aceptoras (A) o dadoras (D) electrónicas del tipo que se muestran en la Figura 1. Estas moléculas son planas y sus electrones de valencia se encuentran situados por encima y por debajo del plano medio de la molécula en orbitales  $\pi$  bastante deslocalizados. Además, debido a su capacidad de aceptar o dar electrones, estas moléculas dan lugar a iones radicalarios –cationes-radicales ( $D^+$ ) en el caso de los dadores y aniones-radicales ( $A^-$ ) en el de los aceptores– muy persistentes que están estabilizados por la deslocalización de la carga y la formación de una especie aromática (Figura 3). Finalmente, dichas moléculas tienen una gran tendencia a apilarse de forma paralela dando lugar en estado sólido a columnas moleculares con distancias interplanares entre moléculas adyacentes pequeñas, por lo que se produce un solapamiento de orbitales que da lugar a la formación de bandas de energía. Dependiendo

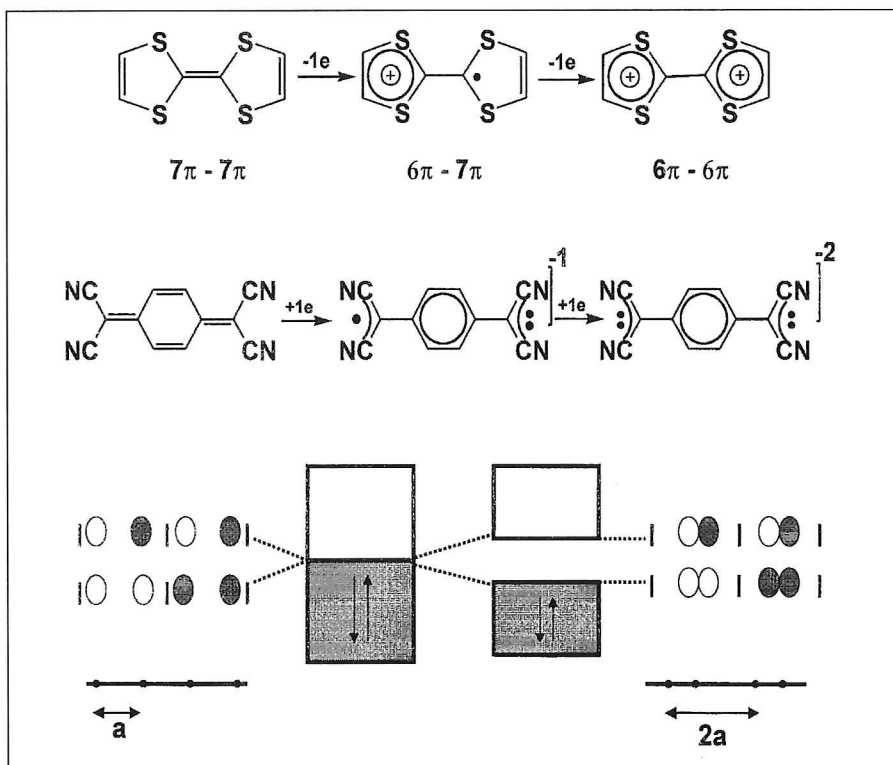


Figura 3. Formación de iones radicalarios y especies doblemente cargadas derivadas del dador TTF (arriba) y del aceptor TCNQ (centro). Esquemización de la transición de Peierls (abajo).

de cómo se produzca la superposición de las moléculas en el cristal y de cuál sea la integral de transferencia ( $t$ ) se forman distintas estructuras de bandas y en consecuencia se obtienen compuestos que se comportarán como aislantes, semiconductores, metales o superconductores. Es de destacar que cuanto mayor sea el solapamiento de orbitales mayor será la integral de transferencia  $t$  y más ancha ( $W$ ) será la banda de energía. Por lo general, este tipo de moléculas por ser planas tiene una dirección privilegiada de apilamiento lo que provoca que los compuestos que se derivan de ellas sean “cuasi unidimensionales” y presenten por ello una conductividad muy anisotrópica, siendo mucho mayor en la dirección de apilamiento que en las otras direcciones del sólido. Este hecho diferencia a los metales moleculares orgánicos de los metales clásicos que en la mayoría de casos son conductores tridimensionales. Esta característica estructural también provoca que a bajas temperaturas se produzcan cambios de fase de metal a semiconductor (o a aislante) debidos a la llamada distorsión estructural de Peierls. Esta

distorsión provoca un desdoblamiento de la banda semiocupada en dos, una completamente llena y la otra vacía (Figura 3). Este cambio energético lleva asociado una distorsión estructural por lo que el compuesto pierde su apilamiento regular y pasa a formar columnas regulares de dímeros con la consiguiente pérdida de conductividad convirtiéndose por ello en aislantes. Esta transición suele denominarse como inestabilidad metal-aislante. Una manera de evitar estas distorsiones es emplear moléculas capaces de interactuar en el sólido mediante el solapamiento de orbitales semi-lenos en más de una dirección. Esto es lo que ocurre por ejemplo en el caso del dador BEDT-TTF que forma estructuras en las que se producen interacciones dentro y entre los apilamientos vecinos. Estos últimos lo hacen a través de los orbitales de los átomos de azufre laterales de las moléculas y por lo tanto el sólido presenta estructuras de bandas bidimensionales (Figura 4). Este hecho permite que en muchas de sus sales se suprima la inestabilidad metal-aislante y se produzca a temperaturas bajas

incluso la transición hacia la superconductividad.

El ejemplo más claro del papel que juega la dimensionalidad electrónica en las propiedades conductoras de los sólidos moleculares lo tenemos en el fullereno  $C_{60}$  (Figura 5). Este aceptor electrónico por el hecho de tener una forma esferoidal y orbitales  $\pi$  radiales posibilita una estructura electrónica tridimensional en los conductores que se derivan de él y algunas de las sales del tipo  $K_3C_{60}$  son los únicos superconductores orgánicos tridimensionales que además tienen la temperatura crítica más alta entre los superconductores orgánicos descritos hasta la fecha [6].

Como se ha mencionado, el distinto grado de ocupación de las bandas afecta sensiblemente a las propiedades electrónicas del sólido. Esto se debe básicamente a que para obtener una conductividad metálica se debe cumplir que la anchura de banda ( $W$ ) debe ser mayor que las repulsiones Coulombianas ( $U$ ) entre dos electrones de conducción cuando se encuentran éstos residiendo en una misma molécula ( $W > U$ ). Si se cumple la relación contraria, es decir  $U \geq W$ , los electrones se localizan en cada una de las moléculas y el comportamiento del sólido será el de un semiconductor aunque tenga las bandas semiocupadas. Este tipo de sólidos suelen denominarse aislantes de Mott. Para conseguir un valor bajo de  $U$  cada bloque molecular deberá ser capaz de estabilizar a la vez dos electrones (y sus cargas asociadas) y para ello lo más adecuado es que sea muy polarizable y presente una distribución inhomogénea de carga tal y como sucede en el caso del TCNQ y del TTF (ver Figura 3). Por lo tanto, el valor y la separación de los dos potenciales redox consecutivos de las moléculas D y A jugarán un papel muy importante ya que están relacionados con la mayor o menor extensión de la repulsión Coulombiana intramolecular  $U$ . Por otra parte, para evitar al máximo las repulsiones Coulombianas entre moléculas adyacentes ( $V$ ) de una misma columna y favorecer así la conductividad metálica a lo

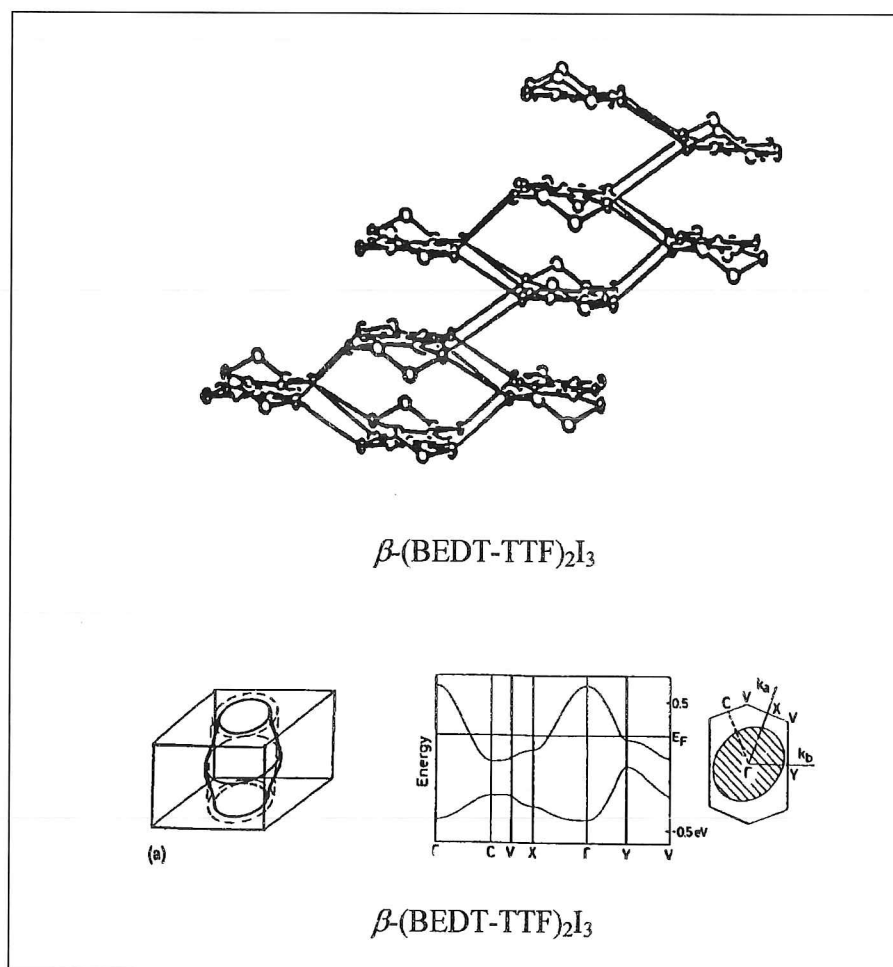


Figura 4. Arriba: Estructura cristalina de la fase  $\beta$  de la sal  $(BEDT-TTF)_2I_3$  en la que se muestran los contactos  $S \cdots S$  bidimensionales. Abajo: Estructura de bandas y superficie de Fermi de la fase  $\beta$  de la sal  $(BEDT-TTF)_2I_3$ .

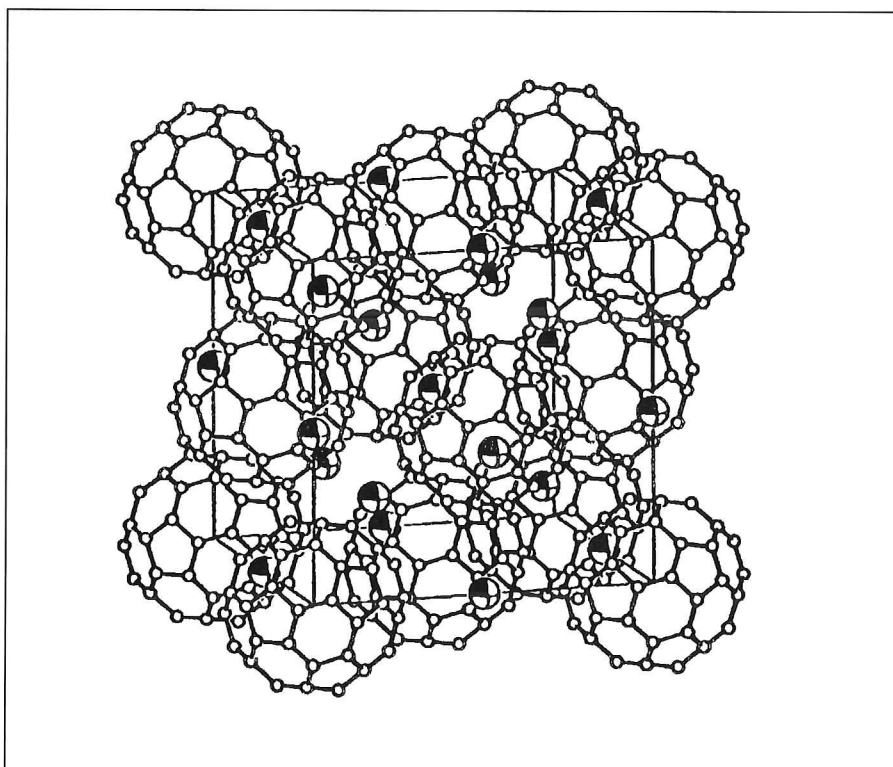


Figura 5. Estructura cristalina del superconductor  $K_3C_{60}$  mostrando el carácter tridimensional de la sal.

largo de ésta lo más efectivo es obtener sólidos que estén parcialmente ionizados en los que coexistirán moléculas neutras junto a moléculas iónico radicalarias; es decir, obtener sólidos de valencia mixta (Figura 6).

Los conductores moleculares se suelen caracterizar mediante el estudio de sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas así como mediante la determinación de su estructura cristalina que permite calcular la estructura de bandas del sólido. Sin lugar a dudas la propiedad más importante para determinar si un sólido es un "metal orgánico" es su conductividad (o resistividad) y en concreto su dependencia en función de la temperatura. Si el compuesto se comporta como un metal la resistividad presentará valores pequeños y además ésta disminuirá al disminuir la temperatura hasta llegar a la denominada temperatura de transición en las que pasará a ser aislante, debido a una inestabilidad metal-aislante, o bien transitará hacia la superconductividad. Por el contrario, si el compuesto es un semiconductor la resistividad será mayor y aumentará al disminuir la temperatura. En la Figura 7 se muestran varios ejemplos de esos tipos de comportamientos eléctricos.

Existen otras técnicas que aportan información acerca de las propiedades físicas de los conductores metálicos como es la espectroscopía electrónica de absorción, ya que ésta permite observar la presencia de bandas de transferencia de carga en la región del infrarrojo cercano, muy característica de los compuestos de valencia mixta, parcialmente ionizados, y por ello de los metales orgánicos.

### TIPOS DE CONDUCTORES MOLECULARES ORGÁNICOS

Con todo lo expuesto anteriormente vemos que la obtención de un nuevo conductor o superconductor orgánico molecular requiere de dos fases distintas. En primer lugar, la síntesis de los dadores y/o aceptores electrónicos adecuados y, en segundo lugar, la formación del sólido molecular conductor propiamente dicho.

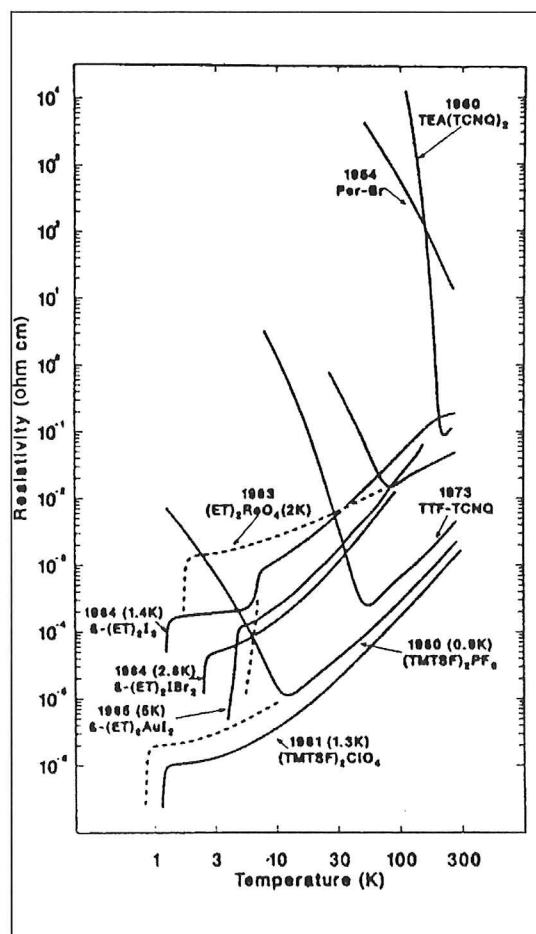


Figura 7. Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura de diversos metales orgánicos indicándose su año de descubrimiento. La temperatura crítica de los superconductores figura indicada entre paréntesis. Las líneas de puntos indican el comportamiento de la resistividad bajo presión.

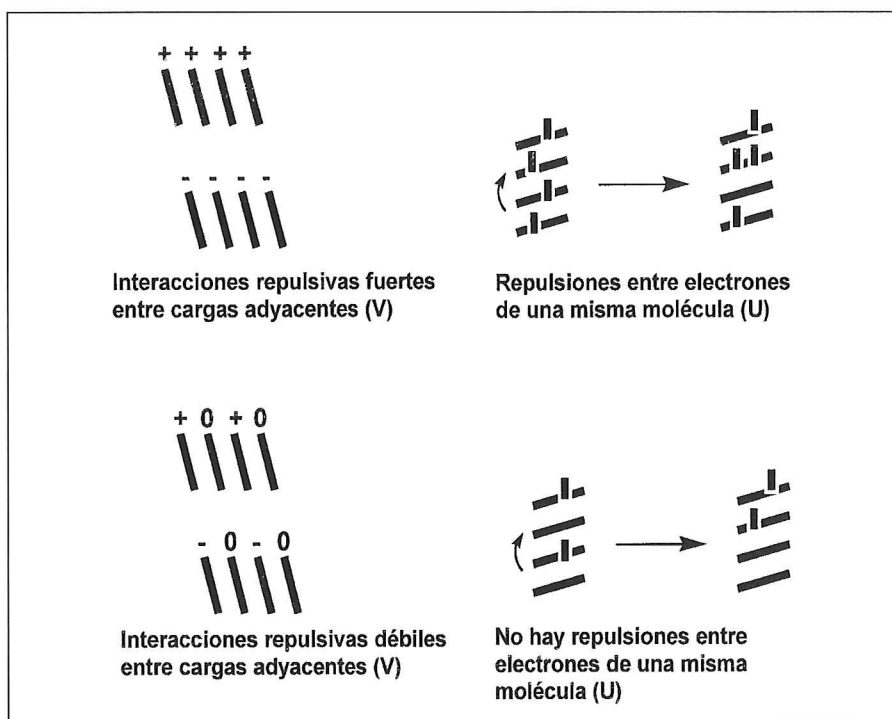


Figura 6. Esquematización de las repulsiones Coulombianas en un sólido conductor molecular con transferencia de carga total (arriba) y parcial -compuesto de valencia mixta (abajo).

Estos últimos pueden ser de dos tipos: los Complejos de Transferencia de Carga (CTC), formados entre un dador y un aceptor orgánicos, D:A, y las Sales Iónico Radicalarias (SIR), de fórmula  $D_mX_n$  o  $Y_mA_n$ , donde X e Y representan iones de capa electrónica cerrada.

**Complejos de transferencia de carga (CTC).** Para que un CTC entre un dador y un aceptor electrónicos, D:A, presente una conductividad de tipo metálico se deben cumplir dos requisitos. Uno estructural que establece que en el sólido deben formarse columnas segregadas de dadores ( $\cdots D \cdot D \cdot D \cdot D \cdots$ ) y de aceptores ( $\cdots A \cdot A \cdot A \cdot A \cdots$ ); ya que de lo contrario, en el caso de formarse columnas no segregadas ( $\cdots D \cdot A \cdot D \cdot A \cdot D \cdots$ ), los electrones quedarían atrapados en pozos de potencial entre cada par de D y A contiguos del CTC. De esta

forma, los orbitales HOMO de los aceptores por una parte y los orbitales LUMO de los dadores por otra interaccionarían entre sí dando lugar a sendas bandas de conducción. El otro requisito es de tipo electrónico y presupone que la transferencia de carga efectiva ( $\delta$ ) entre las moléculas del D y del A en el CTC ha de ser parcial para conseguir compuestos de valencia mixta del tipo  $D^{\delta+}A^{\delta-}$ , ya que si la transferencia de carga fuese total ( $\delta = 1$ ), la repulsión Coulombiana entre moléculas adyacentes ( $V$ ) sería demasiado elevada para conseguir la conductividad deseada (ver Figura 6). Para conseguir en la práctica este último requisito electrónico, es necesario emplear pares D/A tales que posean potenciales de reducción y de oxidación próximos entre sí ya que esto favorece la transferencia de carga parcial entre el D y el A siendo el valor óptimo de ésta para obtener un metal orgánico de  $\delta \approx 0,5 \pm 0,1$ . Aplicando estos criterios en la elección del par D/A se tiene una cierta garantía de éxito para conseguir un nuevo metal orgánico aunque ésta no es en ningún caso total. En efecto, si los potenciales

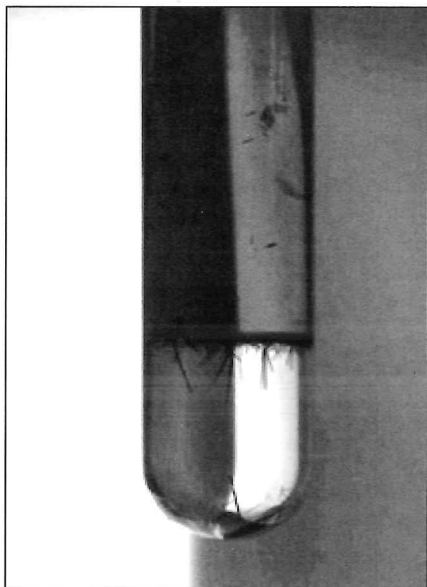


Figura 8. Cristales del CTC entre el dador BTDM-TTF y el aceptor TCNQ obtenidos mediante la técnica de difusión lenta en un tubo recto.

del dador y el aceptor son los correctos se podrá formar un complejo con transferencia de carga parcial (valencia mixta) pero el control de la disposición segregada de las

moléculas en el sólido es mucho más difícil y depende de factores menos conocidos.

El método más sencillo de obtener un CTC del tipo D:A es mezclar una solución saturada del dador y otra del aceptor a temperatura elevada y dejar enfriar lentamente. Escogiendo adecuadamente los disolventes se pueden obtener cristales de buena calidad. También se pueden obtener cristales apropiados por recristalización de los CTC sólidos obtenidos por evaporación lenta de la solución en que se han formado. Sin embargo, por regla general el método que conduce a mejores resultados es el de difusión lenta, ya sea en un tubo recto o en un tubo en forma de H. Si se utiliza un tubo recto el dador y el aceptor se disuelven por separado en disolventes no miscibles lo que permite la difusión lenta de la disolución del dador neutro en otra del aceptor neutro que se encuentra en la parte inferior del tubo o viceversa. De este modo se forma lentamente en la interfase cristales de gran calidad del CTC (Figura 8).

#### **Sales Iónico Radicalarias (SIR).**

A diferencia de los CTC, en la formación de estos sólidos moleculares sólo interviene un tipo de molécula orgánica capaz de originar iones radicalarios y que puede ser o bien un dador o un aceptor electrónico. La neutralidad del sólido la confiere el correspondiente contraión que por lo general es de naturaleza inorgánica. Por lo tanto, las SIR's se pueden dividir en dos categorías: i) Sales de aniones radicalarios,  $A_m Y_n$ , donde A es un aceptor orgánico del tipo tetracianoquinodimetano (TCNQ), dicianoquinodiimina (DCNQI), ditiolatos, o quinonas (por ejemplo, cloranilo) e Y es un contraión que puede ser o bien un metal o un amonio cuaternario o un ion sulfonio o fosfonio. ii). Sales de cationes radicalarios,  $D_m X_n$ , donde D es un dador del tipo porfirina, ftalocianina, tetratietraceno o tetratíafulvaleno (TTF) y sus derivados. En estas sales, los contraiones pueden ser monovalentes —con geometrías tetraédricas ( $XO_4^-$ ), octaédricas ( $XF_6^-$ ), o lineales ( $I_3^-$ )— o diva-

lentes ( $XF_6^{2-}$ ). También se pueden emplear contraiones poliméricos (por ejemplo:  $M_x(CN)_y$ ,  $Cu_x(NCS)_y$ ,  $Cu[N(CN)_2]Br$ , etc.) o de tipo cluster como los polioxometalatos.

Como ocurre en el caso de los CTC, para que las SIR presenten conductividades eléctricas de tipo metálico éstas deben ser sales de valencia mixta y su estructura cristalina debe ser la adecuada para producir un solapamiento continuo de los orbitales  $\pi$ , a ser posible en más de una dirección. La naturaleza y las características del contraión como son la geometría, forma, volumen, carga y naturaleza magnética juegan un papel muy importante en las propiedades físicas de estos compuestos ya que la estructura del sólido molecular vendrá determinada en gran parte por estas características. Se conocen numerosos casos en que la misma molécula orgánica forma con aniones monovalentes de geometría distinta compuestos con propiedades que van desde aislantes hasta superconductoras. No existe a priori criterio alguno que permita predecir el efecto de los distintos iones sobre las propiedades de las sales de transferencia de carga. Por lo tanto si se desea obtener metales orgánicos partiendo de un nuevo dador o aceptor electrónico es necesario sintetizar y estudiar un número elevado de sales con contraiones de diferente naturaleza. A posteriori, basándose en los resultados obtenidos será posible establecer algún criterio de geometría, morfología y volumen que permita escoger nuevos aniones con más probabilidades de éxito.

Las SIR's derivadas de dadores (o aceptores) orgánicos se pueden obtener bien sea por oxidación (o reducción) directa, por metátesis, por oxidación (o reducción) fotoquímica u electroquímica. Tanto el método de obtención como las condiciones experimentales influyen enormemente en la estequiometría de la sal y en su morfología y estructura en estado sólido. En el proceso de síntesis hay dos fases diferenciadas. En primer lugar, la formación del ion radicalario a partir de la molécula neutra y, en segundo lugar, la cristalización de la sal que se forma entre este ión radica-

lario orgánico y el contraíón deseado. En este proceso de cristalización es importante que intervengan moléculas neutras para dar lugar a sales de valencia mixta del tipo  $D_mX_n$  (o  $A_mY_n$ ), donde coexistan moléculas neutras D (o A) junto con iones radicalarios  $D^+$  (o  $A^-$ ).

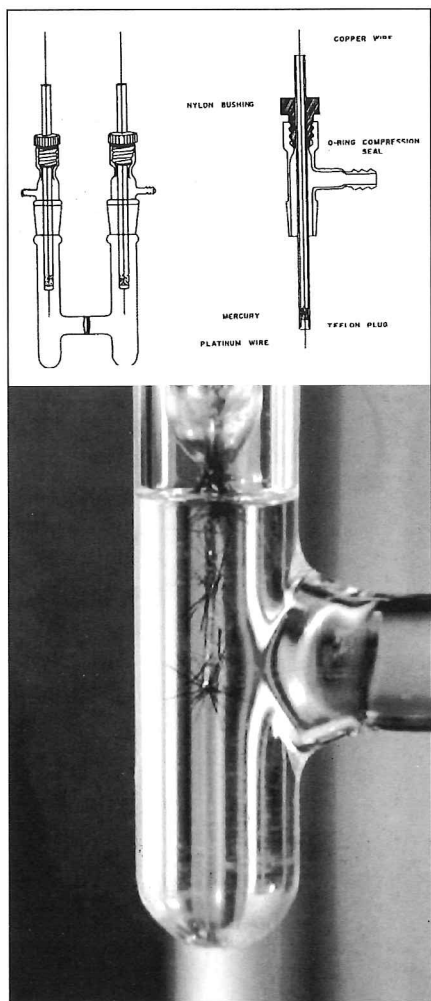


Figura 9. Arriba: Esquema de la celda empleada para las electrocristalizaciones. Abajo: Cristales del metal orgánico (BET-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> generados sobre el electrodo de platino.

La técnica que da los mejores resultados para la obtención de las SIR's es la electrocristalización que consiste en la formación del ion radicalario por oxidación o reducción electroquímica y cristalización simultánea de la sal derivada con el contraíón inorgánico presente en el medio de la electrólisis como electrolito soporte (Figura 9).

La modificación de cualquiera de las variables experimentales de la electrocristalización, como son el disolvente, la concentración, la intensidad de corriente, el área del

electrodo, la temperatura y el tiempo, conlleva por lo general variaciones en la sal obtenida. Así, partiendo de los mismos productos iniciales se pueden obtener variaciones ya sea en su estequiometría, en su estructura cristalina (distintas fases con una misma estequiometría) o en la calidad de los cristales obtenidos. En muchos casos es necesario llevar a cabo varios experimentos para optimizar el proceso de obtención de una sal determinada. Se debe resaltar que en un mismo experimento también se pueden obtener varias fases cristalinas distintas como ocurre por ejemplo con las sales (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> y (BEDT-TTF)<sub>2</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Así, la primera de esas sales cristaliza en un mismo experimento en tres fases polimórficas distintas ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) con características estructurales y propiedades eléctricas muy diferentes que van desde el comportamiento aislante al superconductor. Esto es debido a que los tres polimorfos tienen energías cristalinas muy parecidas y de aquí que se formen simultáneamente. Además, en cada una de las formas polimórficas se producen distintos tipos de solapamientos, tanto intra como interapilamientos, lo que provoca una gran diferencia en sus propiedades físicas.

### INGENIERÍA MOLECULAR Y CRISTALINA DE NUEVOS DADORES ELECTRÓNICOS

En los últimos diez años en el Laboratorio de Materiales Orgáni-

cos del ICMAB (CSIC) hemos emprendido la síntesis y el estudio de diversos dadores  $\pi$  electrónicos derivados del TTF que contienen azufres en los sustituyentes cíclicos con el fin de promover dimensionalidades elevadas en los CTC y las SIR derivadas de ellos [7]. Todos los dadores que se muestran en la Figura 10 poseen uno o dos anillos de cinco miembros con un átomo de S como sustituyentes del esqueleto tetratiafulvalénico. Por lo general, esta característica estructural no les hace variar demasiado sus propiedades redox ni tampoco la distribución del electrón desapareado en los correspondientes cationes radicalarios; tal y como se ha demostrado mediante experimentos en solución con voltametría cíclica y espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE).

Por el contrario, esos átomos de S sí que juegan un papel destacado en los empaquetamientos cristalinos de los dadores neutros y también de los CTC y de las SIR's que se han obtenido a partir de ellos. Este resultado se atribuye al hecho de que esos átomos de S promueven interacciones débiles atractivas de tipo CH...S y S...S entre moléculas que pertenecen a pilas diferentes modulando los empaquetamientos cristalinos. En el caso concreto de que los átomos de S estén conjugados con el esqueleto tetratiafulvalénico, estas interacciones promueven un aumento de la dimensionalidad electrónica. Esta herramienta de ingeniería cristalina

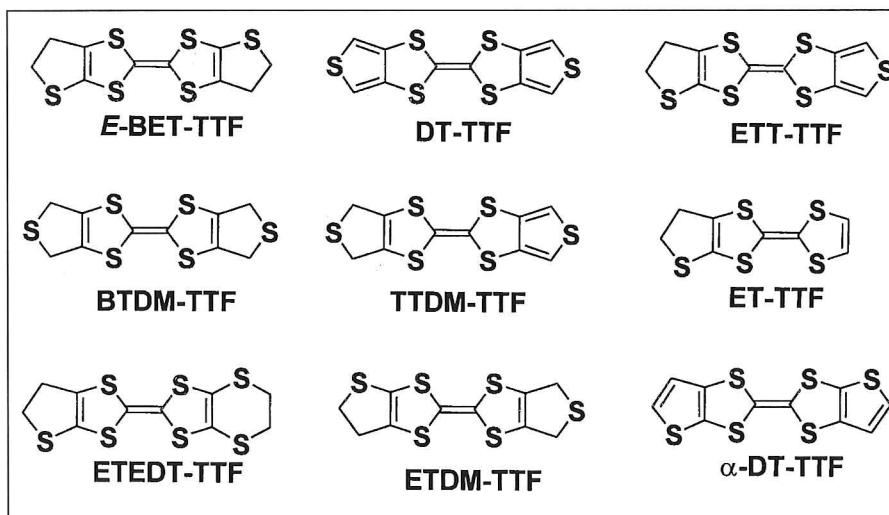


Figura 10. Dadores electrónicos derivados del TTF sintetizados en el ICMAB.

ha permitido obtener SIR's con dimensionalidades electrónicas que van desde un carácter puramente 1-D hasta casos donde la sal se comporta como un metal orgánico 2-D. Otro de los factores que influyen de forma notable en los empaquetamientos cristalinos y en la dimensionalidad electrónica de las sales es la naturaleza del contraión. Así con muchos de los dadores de la Figura 10 se han obtenido SIR's empleando contraiones monovalentes con geometrías tetraédricas ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{GaCl}_4^-$ , etc.), octaédricas ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{Cr}(\text{NCS})_6$ , etc.), lineales ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{IBr}_2^-$ , etc.), esféricas ( $\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; etc.) y di- y tetravalentes de tipo cluster ( $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ;  $\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}$ , y  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ;  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ; etc.) que presentan una amplia variedad de comportamientos eléctricos que van desde los totalmente aislantes, a los semiconductores y metálicos e incluso en un caso superconductor. En la Figura 11 se muestra una vista del empaquetamiento cristalino de la sal  $(\text{BET-TTF})_2\text{Br}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  que transita a superconductor por debajo de 2 K; siendo el primer ejemplo de este tipo de materiales moleculares obtenido en España hasta la fecha [8]. Con esta familia de dadores

electrónicos también se obtuvo el primer ejemplo descrito de una "escaleira de espín orgánica"; concretamente el de la sal  $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$  [9].

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mc Coy, H. N.; Moore, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, *33*, 273.
- [2] Para una visión global del tema consultar:  
 a) "Introduction to Synthetic Electrical Conductors" Eds. J. Ferraro, J. M. Williams; Academic Press: San Diego, 1987.  
 b) "Organic Superconductors" Eds. T. Ishiguro, K. Yamaji; Springer-Verlag: Heidelberg, 1990.  
 c) "The Physics and Chemistry of Organic Superconductors" Eds. G. Saito, S. Kagoshima; Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.  
 d) "Organic Superconductors, Synthesis, Structure, Properties and Theory" J. M- Williams y col.; Prentice Hall, New Jersey, 1992.  
 e) "Organic Conductors: Fundamentals and Applications" Ed. J. P. Farges; Marcel Dekker, 1994.
- [3] Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3372.
- [4] Bechgaard, K.; Carneiro, K.; Rasmussen, F. B.; Olsen, H.; Rindorf, G.; Jacobsen, C. S.; Pedersen, H.; Scott, J. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 2440.
- [5] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *JCS Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- [6] a) Haddon R. C. y col.; *Nature*, **1991**, *350*, 600.  
 b) Morris, D. E. y col.; *Science*, **1991**, *254*, 826.
- [7] a) Rovira, C.; Veciana, J.; Santaló, N.; Tarrés, J.; Cirujeda, J.; Molins, E.; Llorca, J.; Espinosa, E. *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 3307-3313  
 b) Novoa, J. J.; Rovira, M. C.; Rovira, C.; Veciana J.; Tarrés, J. *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 233-237.  
 c) Rovira, C.; Tarrés, J.; Santaló, N.; Mas, M.; Molins, E.; Veciana, J.; Lee, H.; Yang, S.; Cowan, D. O.; Doublet, M. -L.; Canadell, E. *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1558-1567.  
 d) Rovira, M.C.; Novoa, J. J.; Tarrés, J.; Rovira, C.; Veciana, J.; Yang, S.; Cowan D.O.; Canadell, E. *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 1023-1027.  
 e) Coronado, E.; Falvello, L.; Galán-Mascarós, J.R.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J.; Lauhkin, V.; Pérez-Benítez, A.; Rovira, C.; Veciana, J. *Adv. Mat.*, **1997**, *9*, 984-987.  
 f) Rovira, C.; Tarrés, J.; Llorca, J.; Molins, E.; Veciana, J.; Yang, S.; Cowan, D. O.; Garrigou-Lagrange, C.; Amiell, J.; Delahes, P.; Canadell, E.; Pouget, J. P. *Phys. Rev. B*, **1995**, *52*, 8747-8758.  
 g) Llacay, J.; Mata, I.; Molins, E.; Veciana, J.; Rovira, C. *Adv. Mat.*, **1998**, *10*, 330-334.  
 h) Ribera, E.; Rovira, C.; Veciana, J.; Tarrés, J.; Canadell, E.; Rouseau, R.; Molins, E.; Mas, M.; Schoeffel, J.-P.; Pouget, J. P.; Morgado, J.; Henriques, R. T.; Almeida, M. *Chem., Eur. J.*, **1999**, *5*, 2025-2039.  
 i) Ribera, E.; Veciana, J.; Molins, E.; Mata, I.; Wurst, K.; Rovira, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2867-2875.
- [8] Laukhina, E.; Ribera, E.; Vidal-Gancedo, J.; Khasanov, S.; Zorina, L.; Shibaeva, R.; Canadell, E.; Lauhkin, V.; Honold, M.; Nam, M. S.; Singleton, J.; Veciana, J.; Rovira, C. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 54-58.
- [9] a) Rovira, C.; Veciana, J.; Ribera, E.; Tarrés, J.; Canadell, E.; Rouseau, R.; Mas, M.; Molins, E.; Almeida, M.; Henriques, R. T.; Morgado, J.; Schoeffel, J.-P.; Pouget, J. P. *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1997**, *109*, 2324-2326.  
 b) Rovira, C. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1723-1729.

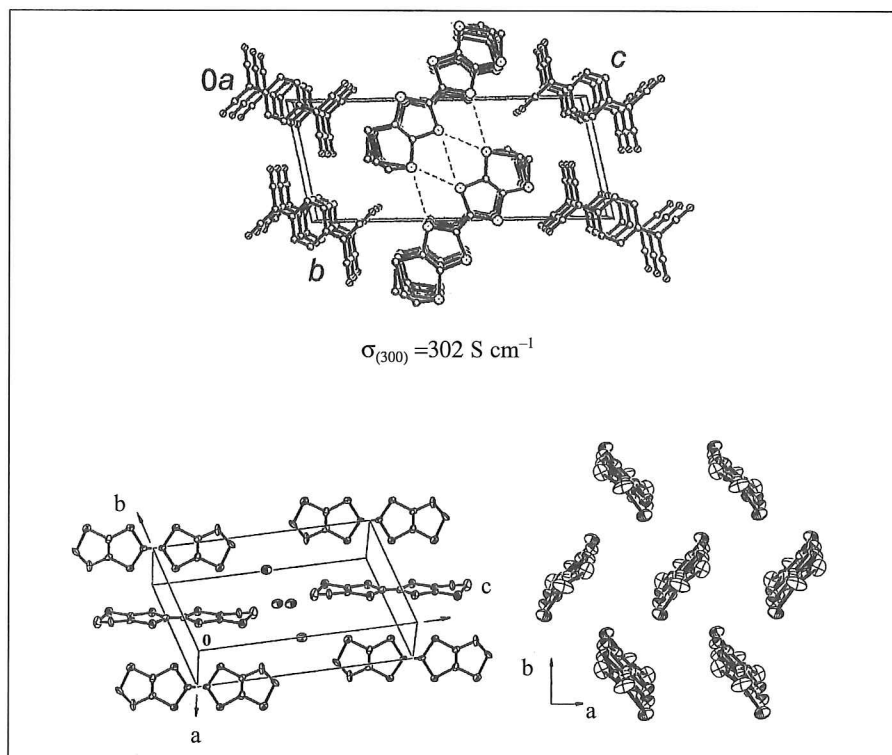


Figura 11. Arriba: Estructura cristalina del CTC: ETEDT-TTF/TCNQ. Abajo: Estructura de las sales isoestructurales  $(\text{BET-TTF})_2\text{X}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Concepció Rovira Angulo  
 Jaume Veciana Miró  
 Institut de Ciència de Materials de  
 Barcelona (CSIC)  
 Campus Universitari de Bellaterra  
 08193-Cerdanyola