

CAPÍTOL 2

SÒLIDS MOLECULARS DERIVATS DE DONADORS

TETRATIAFULVALÈNICS: SALS DE IÓ RADICAL

1. METODOLOGIA DE TREBALL

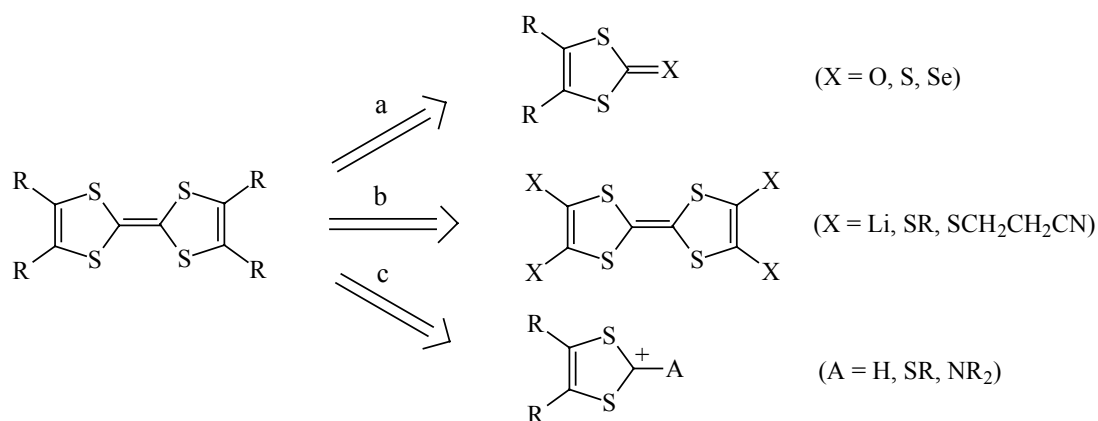
Per tal d'obtenir un compost orgànic amb interessants propietats conductores i/o magnètiques és necessari primer establir una metodologia de treball que va des del disseny a la caracterització dels compostos sintetitzats.

El primer pas serà dissenyar i sintetitzar el donador i/o l'acceptor electrònic. Per això, caldrà tenir en compte les seves propietats moleculars (capacitat donadora o acceptora d'electrons) i també les seves capacitats de formar estructures cristal·lines adequades que permetin formar bandes d'energia. Aquest treball es va centrar en els sòlids formats per donadors π electrònics basats en el tetratiafulvalè (TTF) i diferents anions amb metalls de transició.

La síntesi de les sals de transferència es realitza mitjançant l'electrocristal·lització, intentant obtenir així monocristalls prou bons com per poder ser caracteritzats estructuralment i poder realitzar, aleshores, l'estudi de les seves propietats físiques. Concretament, aquests compostos es caracteritzen estudiant les seves propietats elèctriques, magnètiques i òptiques, la qual cosa es duu a terme a través de mesures de conductivitat elèctrica, susceptibilitat magnètica (i/o espectroscòpia de ressonància paramagnètica) i espectroscòpia electrònica, respectivament. Tot seguit, descrivim breument els processos i tècniques utilitzats així com la informació que se'n treu.

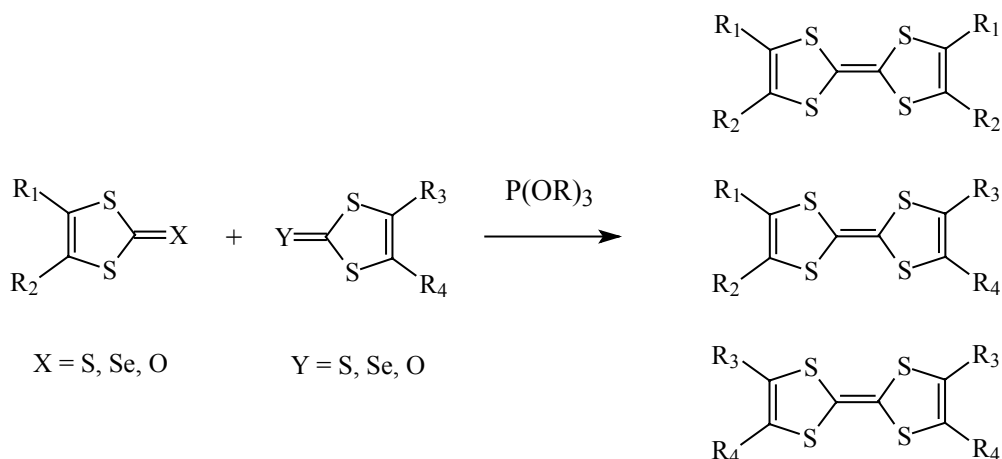
1.1. SÍNTESI DE DONADORS D'ELECTRONS π

A la literatura es troben mètodes molt diversos per l'obtenció de tetratiafulvalens¹ però, en general, tots ells es poden englobar en l'esquema següent:



Esquema 1. Mètodes de síntesi de derivats del TTF.

La via **a** implica la formació de l'enllaç central C=C en l'últim pas de la reacció i és un dels mètodes més utilitzats per obtenir donadors d'electrons π enriquits amb àtoms de sofre. Es tracta d'una reacció força general tot i que els rendiments varien molt en funció dels substituents i del calcògen en posició 2. L'inconvenient principal és que s'obtenen com a sub-productes els corresponents donadors simètrics, tal i com es mostra en l'esquema següent, i cal separar-los per cromatografia:



Esquema 2. Síntesi de derivats del TTF per acoblament amb compostos de P(III).

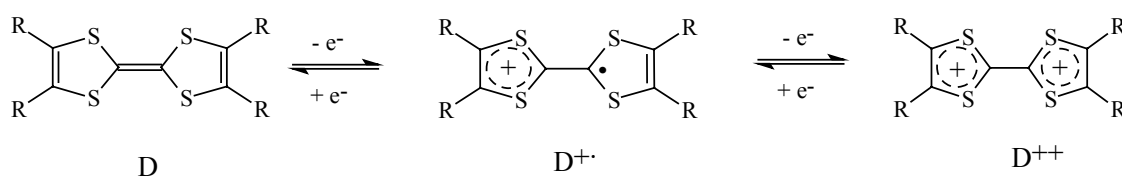
La via **b** consisteix en modificar l'esquelet de TTF. Aquesta metodologia resulta útil per sintetitzar donadors disimètrics amb certes funcions a partir dels quals es poden obtenir un gran nombre de compostos.^{2,3}

Per la síntesi selectiva de donadors disimètrics s'han descrit diferents mètodes basats en la via **c**, és a dir, a partir de sals 1,3-ditiol. Un dels mètodes desenvolupats es tracta d'una reacció de tipus Wittig o Wittig-Horner entre sals de 1,3-ditioli-2-fosfoni i sals de 1,3-ditioli o similars. Aquesta reacció, com ja s'ha explicat més detalladament en el capítol anterior, al transcórrer per intermedis de diferent naturalesa (un electròfil i un nucleòfil) és molt més específica.

En definitiva, la clau de l'èxit en la síntesi d'un donador de tipus TTF resideix en escollir el tipus d'acoblament i els precursors adequats.

1.2. ESTUDI DE LES PROPIETATS REDOX DELS DONADORS.

Els derivats tetratiafulvalènics són sistemes rics en electrons susceptibles de ser oxidats als seus respectius cations radicals i dications radicals (*Esquema 3*). Aquests processos d'oxidació són generalment reversibles ja que les espècies formades presenten una elevada estabilitat degut a l'alta deslocalització dels electrons en el sistema fulvalènic i a la presència d'àtoms de sofre que són molt polaritzables.



Esquema 3. *Processos redox dels tetratiafulvalens.*

La voltamperometria cíclica és la tècnica electroanalítica més adient per estudiar les espècies electroactives donada la seva capacitat per observar el comportament redox de nombroses espècies en un interval molt ample de potencials.⁴ Es basa en l'aplicació de rampes de potencial en sentit creixent i decreixent, per produir l'oxidació de les espècies i la seva posterior reducció. En el cas dels donadors d'electrons π derivats de TTF s'observen dues ones d'oxidació reversibles a potencials positius, que corresponen als processos representats a l'esquema anterior.⁵

El primer potencial ens permet valorar el caràcter donador del compost, essent bons donadors d'electrons els que tenen un potencial baix d'entre 0.3 i 0.6 V.⁶

També és important la diferència entre aquests dos potencials, ja que aquest valor és una mesura de l'energia de repulsió coulòmbica intramolecular (U). Quan aquesta energia és baixa, els electrons tenen menys impediment per desplaçar-se dins del sòlid molecular i, per tant, la conductivitat és més alta.⁷

1.3. SÍNTESI DE SALS DE IÓ RADICAL (SIR).

Les sals de ió radical es poden sintetitzar per oxidació química⁸ o per electrocristal·lització.⁹ Els dos mètodes es basen en oxidar la molècula donadora al corresponent catió radical i cristal·litzar-lo conjuntament amb el contraió corresponent.

L'electrocristal·lització és la tècnica més utilitzada ja que s'obtenen, en general, cristalls més bons i és més versàtil a l'hora d'introduir diferents anions. Aquesta tècnica consisteix en formar el catió radical del TTF per oxidació electroquímica i la cristal·lització simultània d'aquest amb el contraió corresponent sobre l'elèctrode de platí. Aquest procés té lloc en cel·les electroquímiques en forma d'H i en les quals hi ha dos compartiments separats per una placa porosa. Al compartiment anòdic s'hi introdueix el donador neutre i la cel·la s'omple amb una dissolució de la sal de tetrabutylamoni o trifenilfosfoni del contraió desitjat en un dissolvent orgànic. Aquesta sal té dues funcions: la d'aportar el contraió de la sal iónico-radicalària i la d'electròlit suport. Els paràmetres amb els que es poden jugar són molt diversos (dissolvent, mida de l'elèctrode de treball, intensitat de corrent, concentració d'electròlit, variació de l'electròlit) i d'ells depèn l'èxit en l'obtenció de bons cristalls. Els inconvenients principals són que s'obté molt poca quantitat de producte i que sovint s'obtenen sals de diferent estequiometria o de diferent fase cristal·logràfica en un mateix experiment.

1.4. CARACTERITZACIÓ DE LES SALS DE IÓ RADICAL.

La finalitat de la síntesi de sals de ió radical és obtenir compostos amb interessants propietats conductores i/o magnètiques. Per aquest motiu és necessari estudiar aquestes propietats en els cristalls obtinguts. També és molt important establir quins factors influeixen en les propietats físiques d'aquestes sals per tal de poder modificar-les i millorar-les. Per això es fa imprescindible conèixer la seva estructura cristal·lina per poder així estudiar els empaquetaments cristal·lins i les interaccions que tenen lloc, el que ens permetrà saber quins són els factors més importants per la formació de les estructures desitjades. Partint de les dades de l'estructura cristal·lina també es pot calcular l'estructura electrònica de bandes del compost i establir una correlació entre aquesta i les propietats de transport observades. Així doncs, els compostos es caracteritzen mitjançant l'estudi de les propietats òptiques, elèctriques i magnètiques, així com la seva estructura cristal·lina i electrònica.

1.4.1. Estudi de l'estructura electrònica de bandes[∇]

L'estructura electrònica d'un sòlid cristal·lí es descriu mitjançant bandes d'energia. Aquestes bandes es generen a partir de la combinació dels orbitals atòmics continguts en cada cel·la unitat. Com que el nombre de cel·les tendeix a infinit, l'espectre de nivells és continu. La banda ocupada d'energia més elevada s'anomena banda de valència (HOMO) i la banda desocupada de menor energia s'anomena banda de conducció (LUMO). El nivell més alt ocupat a la temperatura de zero Kelvin rep el nom de nivell de Fermi.

Els nivells d'energia d'una xarxa 2D estan definits per uns vectors d'ona k_i , els quals defineixen la primera zona de Brillouin de la xarxa 2D, que es representa a la *Figura 1*.

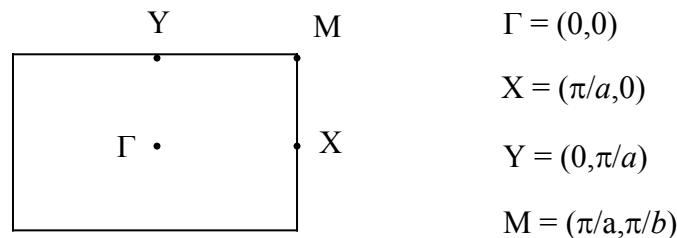


Figura 1. Primera zona de Brillouin d'un sistema 2D.

Si representem l'energia dels diferents estats en funció dels vectors d'ona al llarg de diverses línies de la primera zona de Brillouin: $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$, obtenim l'estructura de bandes, tal com es veu a la *Figura 2*. Hi ha tantes bandes com molècules no equivalents per cel·la unitat.

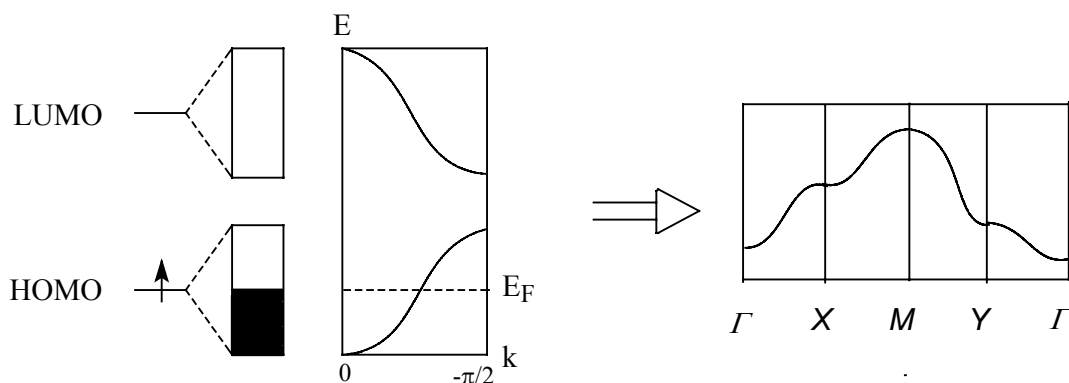


Figura 2.: Formació i representació d'una estructura de bandes.

[∇] Els estudis d'estructura de bandes presentats en aquest treball van ser realitzats pel Prof. Enric Canadell de l'ICMAB.

La dispersió de la banda (amplada de banda, W) depèn del tipus i de la interacció dels orbitals. Com major és l'amplada de banda, més mobilitat tenen els electrons. Quan una banda està parcialment ocupada, és a dir, en el cas de sistemes metàl·lics, hi ha uns vectors d'ona que condueixen a nivells ocupats (nivells inferiors al de Fermi) i uns altres que condueixen a nivells buits. Si es representen en un diagrama els vectors d'ona corresponents al nivell de Fermi, de manera que queden diferents regions corresponents a vectors ocupats i no ocupats, obtenim la superfície de Fermi. La seva projecció sobre un pla és una línia, tal com es veu a la *Figura 3*. Si les línies estan aïllades (*Figura 3a*), són superfícies de Fermi 1D. Si les línies són tancades, la superfície de Fermi és 2D (*Figura 3b*). Si un vector d'ona d'una certa direcció no creua una superfície de Fermi (per exemple la direcció $\Gamma \rightarrow Y$ a la *Figura 3a*), no hi ha electrons que tinguin moment en aquesta direcció i per tant el cristall condueix menys en aquesta direcció. La pressió pot fer variar molt la superfície de Fermi, ja que provoca modificacions en l'estructura cristal·lina i per tant en l'estructura de bandes.

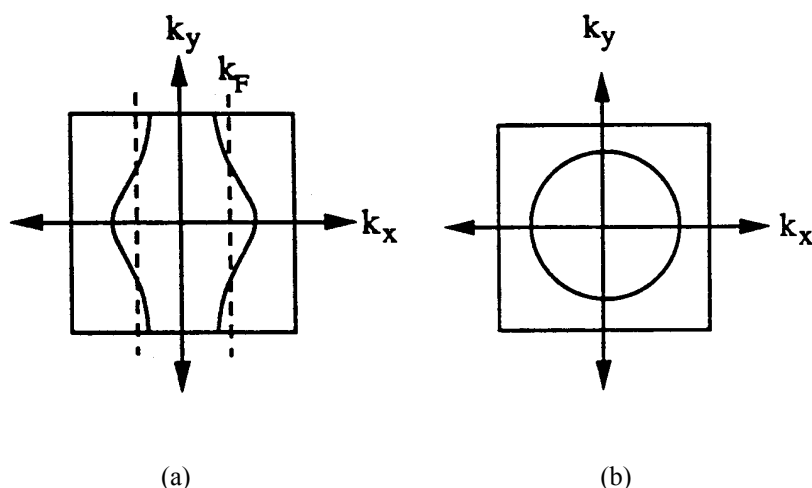


Figura 3. Exemples de superfícies de Fermi 1D (a) i 2D (b)

En la gran majoria de derivats del TTF, l'HOMO té una gran contribució dels àtoms de sofre interiors. En canvi, el LUMO està centrat en el doble enllaç dels anells de cinc membres. Això fa que els contactes curts S...S en l'estructura cristal·lina afavoreixin una major dispersió de la banda i per tant una major conductivitat.

A més d'explicar la dimensionalitat de les propietats metàl·liques, les superfícies de Fermi són importants per explicar les inestabilitats dels sistemes amb bandes

semiplenes. Quan una part de la superfície de Fermi pot ser traslladada amb un vector \mathbf{q} i superposada a una altra part de la superfície, es diu que existeix un "nesting" amb vector \mathbf{q} . Una superfície d'aquest tipus té inestabilitat electrònica i per tant pot experimentar una transició metall-aïllant, que obre un *gap* en el nivell de Fermi destruint la superfície i per tant la conductivitat. Aquest tipus de transicions metall-aïllant tenen lloc a través de modulacions de càrrega (ona de densitat de càrrega, "CDW") o de spin (ona de densitat de spin, "SDW"). La transició deguda a la formació d'una ona de densitat de càrrega s'anomena transició de Peierls i porta associat un canvi estructural (*Figura 4*), que pot ser una dimerització o una tetramerització depenent del grau d'ocupació de la banda i de les correlacions electròniques.

L'estructura de bandes d'un sòlid es calcula partint de les dades experimentals de raigs-X mitjançant el mètode "Extended Hückel Tight Binding".¹⁰

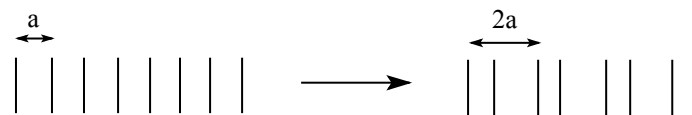
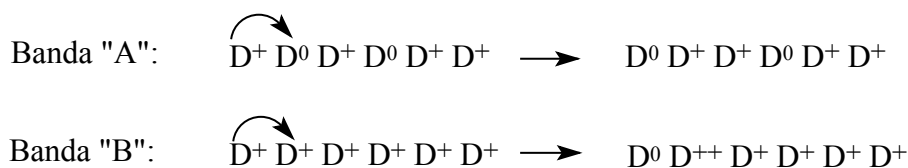


Figura 4. Representació esquemàtica dels canvis estructurals associats a una transició de Peierls amb dimerització (inestabilitat de tipus $4k_F$).

1.4.2. Propietats òptiques

Els processos de transferència electrònica intermoleculars que tenen lloc en una SIR tenen associades bandes d'absorció en la regió del visible i infrarroig proper (NIR). Aquestes bandes es troben representades en l'*Esquema 4* i van ser anomenades banda "A" i "B" per Torrance i col.¹¹ La banda "A" s'observa entre 2000 i 6000 cm^{-1} , mentre que la "B", de més energia, apareix entre 10000 i 15000 cm^{-1} .



Esquema 4. Bandes de transferència electrònica intermolecular.

Les SIR totalment iòniques sols presenten la banda “B” i les de valència mixta presenten sempre la “A” i, a vegades, també la “B”.

Una altra característica de les SIR és l’aparició de bandes entre 1000 i 2000 cm^{-1} corresponents als modes vibracionals a_g de l’enllaç C=C. Aquesta vibració és prohibida en IR però s’observa degut a l’acoblament dels electrons de conducció amb les vibracions intramoleculares simètriques.¹²

D’altra banda, per espectroscòpia de Raman és possible observar clarament els modes de vibració de l’enllaç central C=C i, a partir de la freqüència en que apareixen, fer una estimació de la càrrega formal del TTF.¹³

1.4.3. Propietats de transport

Per entendre el transport electrònic en les SIR primer de tot és necessari constatar les diferències entre els metalls orgànics i els metalls clàssics. Una de les diferències principals és l’elevada anisotropia dels metalls orgànics i el seu caràcter 1D ó 2D degut a que sols són conductors en la direcció a on es formen bandes, és a dir, la d’apilament, o en les direccions a on s’estableixen interaccions S··S. L’altra diferència important és l’ordre de magnitud de la conductivitat a temperatura ambient, la qual mentre que per un metall clàssic és de l’ordre de $10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, en un metall orgànic no és mai superior a $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Això és degut a que la conductivitat ve donada per:

$$\sigma = n e \mu = n e^2 \tau / m$$

on n és la densitat de portadors de càrrega e i massa m , μ és la mobilitat dels electrons i τ és el temps de relaxació entre processos de dispersió. En un metall orgànic el nombre de portadors és menor que en un metall clàssic ja que tenim un portador per cada una o dues molècules. També és menor el temps de relaxació, ja que aquest temps és proporcional al recorregut lliure mig dels electrons (λ), que a la vegada és inversament proporcional al número de fonons de la xarxa conductora, el qual és molt més gran en les molècules orgàniques degut a que les xarxes són molt menys rígides.

També existeixen diferències entre els semiconductors clàssics i la majoria de les SIR semiconductores. Els primers es caracteritzen per tenir una banda electrònica totalment plena i propera a una banda buida. En canvi, les sals de ió radical totalment iòniques (d’estequiometria 1:1) que són semiconductores tenen una banda plena fins a la meitat però degut a que la repulsió electrònica intramolecular (U) és major que

l'amplada de banda (W), els electrons es troben localitzats. Són el que anomenem aïllants de Mott-Hubbard.

La dependència de la conductivitat amb la temperatura presenta diferents característiques segons en quin tipus d'estructura de bandes ens trobem:

- *Metalls*: la conductivitat disminueix al augmentar la temperatura degut a que augmenten les vibracions de la xarxa (fonons) i, per tant, disminueix el temps de relaxació.
- *Semiconductors clàssics*: la conductivitat augmenta en augmentar la temperatura ja que els electrons tenen energia suficient per passar a la banda buida i augmenta doncs el número de portadors.
- *Aïllants de Mott-Hubbard*: es comporten igual que els semiconductors degut a que en augmentar la temperatura els electrons tenen més energia per contrarestar la repulsió coulombiana i augmenta la mobilitat. Per aquests tipus de compostos es defineix una magnitud, l'energia d'activació (E_a), que dóna idea de la repulsió electrònica intramolecular (U).

Les propietats de transport es determinen mitjançant mesures de conductivitat i de poder termoelèctric. En les mesures de conductivitat[†] realitzades s'ha utilitzat la tècnica dels quatre contactes flotants. Aquesta tècnica consisteix en enganxar quatre fils de platí al cristall, aplicar un corrent elèctric entre els dos fils exteriors i mesurar la diferència de potencial entre els dos fils interiors, obtenint-se així la resistència al pas de corrent (*Figura 5*).

La conductivitat (σ , $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) es calcula a partir de l'equació següent:

$$\sigma = \frac{I}{R} \frac{L}{A}$$

i la resistivitat es calcula com: $\rho = \sigma^{-1}$ (Ωcm)

on: R: resistència que mesura l'aparell (Ω).

L: distància entre els elèctrodes que mesuren la diferència de potencial (cm).

A: secció del cristall (cm^2).

[†] Les mesures de conductivitat presentades en aquest treball van ser realitzades pel Prof. Vladimir Laukhin (de l'ICMAB), el Dr. Scott Turner (del grup del Prof. Peter Day, del Royal Institution de Londres) i per la Dr. Elsa López (del grup del Prof. Manuel Almeida, Instituto Tecnológico e Nuclear, Sacavém).

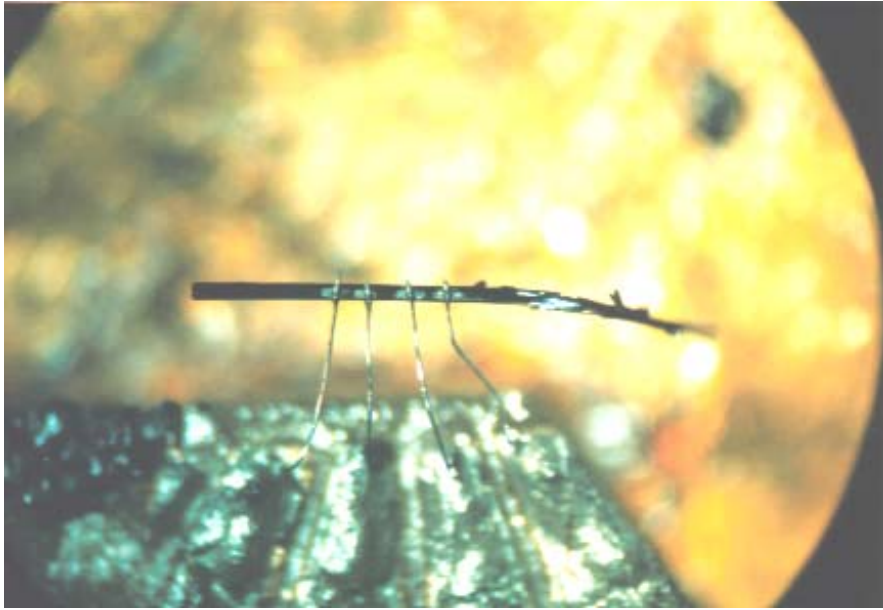


Figura 5. Fotografia del muntatge d'un cristall per mesurar la seva conductivitat amb el mètode dels quatre contactes.

El poder termoelèctric[‡] també és una mesura dels portadors de càrrega de les molècules que consisteix en escalfar la mostra per un extrem i mesurar la diferència de potencial entre l'extrem fred i el calent.¹⁴ Es tracta d'una mesura de l'energia calorífica per portador front la temperatura, o de l'entropia per portador. La relació entre el potencial creat i la diferència de temperatura s'anomena coeficient de Seebeck:

$$\mathbf{E} = \mathbf{S} \cdot \nabla T$$

Es pot treure informació d'aquesta mesura considerant:

- *signe d'S*: positiu indica que els portadors són forats i negatiu que són electrons.
- *dependència amb la temperatura*: pels metalls el poder termoelèctric és proporcional a la temperatura i pels semiconductors és inversament proporcional.

[‡] Les mesures de poder termoelèctric presentades en aquest treball van ser realitzades per Elsa López del grup del Prof. Manuel Almeida, Instituto Tecnológico e Nuclear, Sacavém.

1.4.4. Propietats magnètiques

Les propietats magnètiques són degudes a les contribucions intramoleculares dels spins dels electrons en un camp magnètic i a les interaccions electròniques intermoleculares en el sòlid cristal·lí. En les SIR hi poden haver fins a dos sistemes que contribueixin al magnetisme: el format pel catió radical del donador i el format pel metall no diamagnètic que pugui estar formant part del contraió.

Per estudiar el magnetisme es poden fer mesures de la susceptibilitat magnètica estàtica mitjançant la balança Faraday¹ o el SQUID i mesures d'espectroscòpia de ressonància paramagnètica electrònica.

1.4.4.1. Susceptibilitat magnètica estàtica:

En aplicar un camp magnètic \mathbf{H} extern a un sòlid, s'indueix una magnetització (\mathbf{M} , moment magnètic per unitat de volum) proporcional a aquest:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{T}$$

on χ és la susceptibilitat magnètica estàtica.

Els camps magnètics induïts es poden oposar al camp extern (resposta diamagnètica) o alinear-se a aquest (resposta paramagnètica). Per cada molècula la susceptibilitat vindrà donada per la suma d'una contribució diamagnètica (χ_d) intrínseca de cada molècula, de valor negatiu i independent de la temperatura, i una contribució paramagnètica (χ_p) de valor positiu i amb una forta dependència amb la temperatura. Els electrons interns de la molècula que es troben aparellats contribueixen en el diamagnetisme d'aquesta, en canvi, els electrons desaparellats prendran part en el paramagnetisme.

Dels resultats de la mesura de la susceptibilitat es pot treure informació sobre el tipus d'interacció que té lloc entre els spins dels electrons:

a) En un sistema paramagnètic ideal, els electrons desaparellats localitzats no interaccionen entre sí. Aleshores, la susceptibilitat magnètica segueix la *lleï de Curie*:

¹ Les mesures de magnetisme utilitzant la balança de Faraday presentades en aquest treball van ser realitzades per l'Helena Alvés de grup del Prof. Manuel Almeida, Instituto Tecnológico e Nuclear, Sacavém.

$$\chi = C/T, \text{ on } C = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} = \frac{N g^2 \mu_B^2}{4k_B} \text{ per } S = 1/2$$

on S és el número quàntic de spin total del sistema, N és el número d'Avogadro, μ_B el magnetó de Bohr i k_B la constant de Boltzmann.

b) Si existeix una petita interacció entre els electrons, el sistema pot seguir la *llei de Curie-Weiss*:

$$\chi = C / (T - \theta)$$

on θ és la constant de Curie-Weiss i dóna idea de la naturalesa i magnitud de la interacció entre els spins. Si θ és positiva la interacció és ferromagnètica i si és negativa antiferromagnètica.

c) Si hi ha fortes interaccions entre els spins, existeixen molts tipus de comportaments sovint descrits per models teòrics. En alguns casos, també es pot observar ordenament magnètic. Quan els spins interaccionen alineant-se en el mateix sentit es parla de ferromagnetisme i quan ho fan en sentits oposats d'antiferromagnetisme. Si els spins que interaccionen en sentits oposats tenen diferent magnitud es parla de ferrimagnetisme.

d) Finalment, si els electrons es troben deslocalitzats, cas dels metalls, la susceptibilitat serà baixa i pràcticament constant amb la temperatura i es parlarà de paramagnetisme de *Pauli*. En els compostos que presentin una transició a una fase superconductora (diamagnètica) s'observarà una disminució sobtada de la susceptibilitat.

1.4.4.2. Ressonància paramagnètica electrònica[≡]

La ressonància paramagnètica electrònica (EPR) és una tècnica utilitzada per estudiar sistemes amb electrons lliures i constitueix una eina molt útil per estudiar les SIR. La gran avantatge d'aquesta espectroscòpia envers les mesures de susceptibilitat és la seva gran sensibilitat, permetent fer mesures amb quantitats molt petites de mostra i

[≡] Les mesures de resonància paramagnètica electrònica es van realitzar a l'ICMAB pel Dr. José Vidal.

fins i tot amb un monocristall que, a més, es pot estudiar en les tres direccions del cristall.

Per un monocristall d'un catió radical derivat del TTF s'obté, en general, un senyal d'una sola línia de forma lorentziana ja que l'acoblament amb els hidrògens no s'observa en mostres sòlides degut a les amplades del senyal. No obstant, si la part orgànica interacciona amb el spin de la part inorgànica es poden tenir senyals més complexes i de vegades difícils d'interpretar.

Els paràmetres que ens poden donar informació en els estudis d'EPR són:

- Amplada de línia pic a pic* (ΔH_{pp}): ve determinada per les interaccions entre molècules al llarg del cristall i, per tant, dona informació de la dimensionalitat electrònica i estructural. Per compostos 1D l'amplada de línia és petita (5-10 G) i per compostos 2D pot arribar a 50-100 G. També pot ser molt més gran si hi ha interacció entre els electrons de conducció i els spins dels metalls de la part inorgànica. A més, és un paràmetre útil per identificar fases cristal·lines ja que en les diferents fases les interaccions entre les molècules varien.
- Factor de Landé* (g): ve donat principalment per les interaccions dels electrons desaparellats amb els orbitals de la molècula. És anisotròpic i dona informació de l'orientació de la molècula en el cristall. Pels TTF's, el valor de g és mínim quan el camp és perpendicular al pla de la molècula i màxim quan és paral·lel al doble enllaç central (*Figura 6*). També és un paràmetre característic de la fase cristal·lina.
- Intensitat del senyal*: és proporcional a la susceptibilitat del spin i la seva variació amb la temperatura ens dona informació de les propietats magnètiques que provenen sols dels electrons lliures. En general, es molt similar a la susceptibilitat magnètica estàtica.

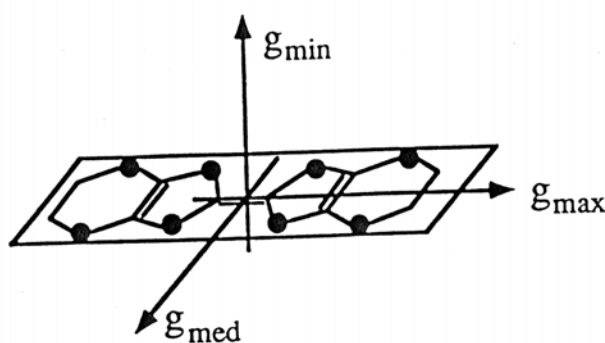
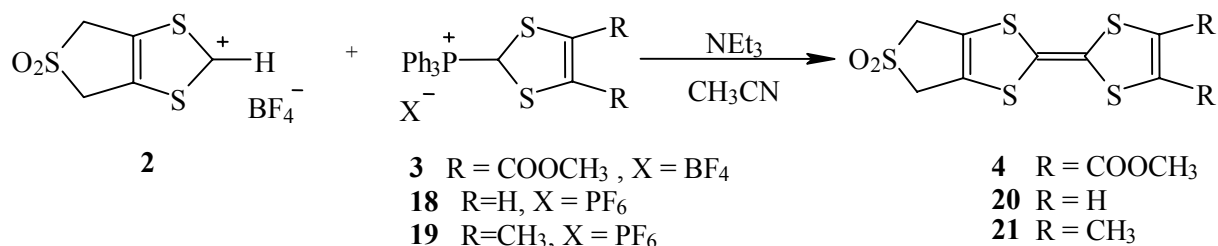


Figura 6. Variació del factor g en un derivat de TTF segons la direcció el camp magnètic.

2. SÍNTESI DELS DONADORS

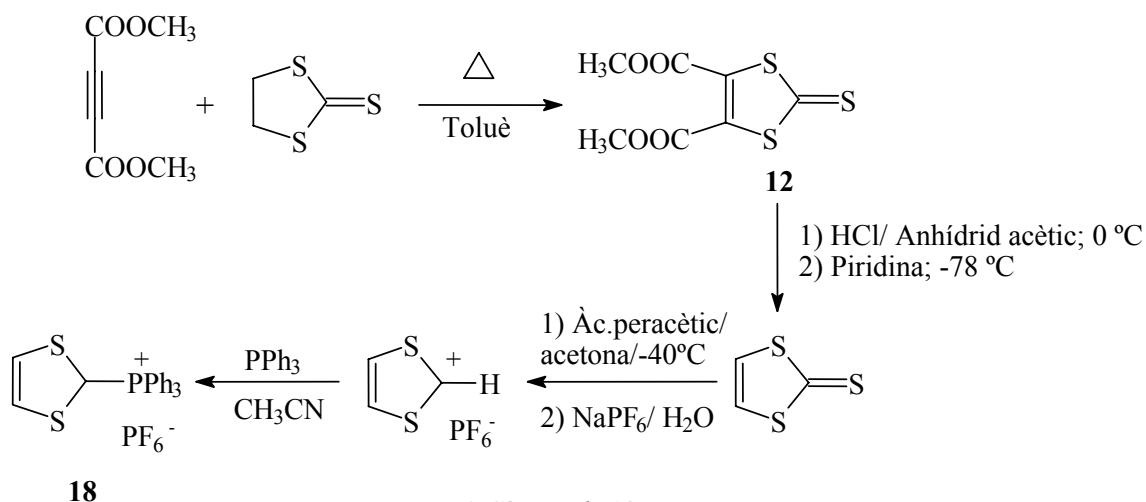
2.1. SÍNTESI DE DONADORS D'ELECTRONS π DERIVATS DEL TTF AMB UNA AGRUPACIÓ 3-SULFOLÈ

Per la síntesi d'aquests derivats de TTF es va seguir la mateixa metodologia que es va utilitzar per la síntesi del donador **4** ja descrita en el capítol 1. Els donadors **20** i **21** que es van sintetitzar ara contenen com a substituents $-H$ i $-CH_3$, respectivament. Aquests donadors són interessants per la preparació de nous CTC i SIR ja que, a més de tenir un potencial adequat, el grup funcional SO_2 pot intervenir en interaccions de tipus pont d'hidrogen, les quals poden proporcionar interaccions anió-catió i catió-catió donant lloc a un augment de la dimensionalitat estructural. Tot i que ja s'havien sintetitzat anteriorment,¹⁶ aquests derivats de TTF mai havien estat utilitzats en la preparació de SIR.

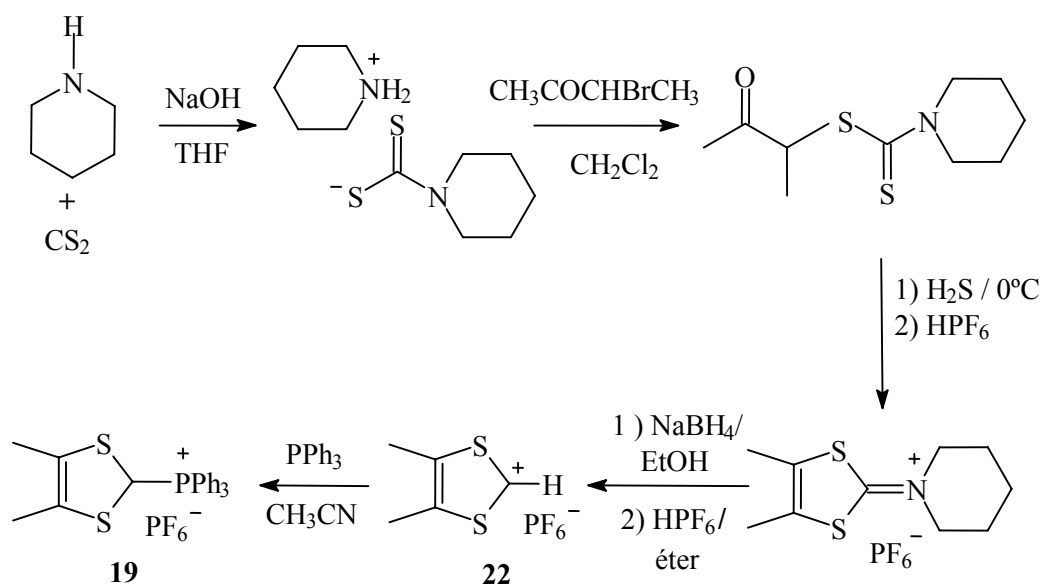


Esquema 5. Síntesi dels donadors que contenen un grup 3-sulfolè.

Per les síntesis de les sals de trifenilfosfina **18** i **19** es van adaptar els mètodes que es troben a la literatura¹⁵⁻¹⁶ i es mostren en els esquemes següents.



Esquema 6. Síntesi de **18**.

Esquema 7. Síntesi de **19**.

Mitjançant les reaccions d'acoblament amb trietilamina de les sals **18** i **19** amb la sal del tetrafluoroborat **2**, s'obtingué selectivament els donadors asimètrics **20** i **21** amb un rendiment força alt del 73 i 82%, respectivament.

Per recristal·lització amb acetonitril, es van obtenir cristalls en forma d'agulles del donador **21** prou bons per ser caracteritzats per difracció de raigs X. Les dades cristal·logràfiques es troben recollides a la *Taula 1* i a la *Figura 7* es mostra l'estructura molecular d'aquest donador. Com es pot observar, el donador **21** és gairebé pla, a excepció de l'àtom de sofre S1 del grup SO₂ que es desvia 12° de la planaritat. A la *Figura 8* s'observa com el compost **21** cristal·litza formant apilaments regulars alternats al llarg de l'eix *a*. Tot i que dins de cada pila les molècules tenen la mateixa orientació, respecte les piles veïnes l'orientació és cap-i-cua. És a dir, al llarg de les direccions *c* i *b-c* les molècules estan orientades alternativament. Entre els diferents apilaments, es troben distàncies S...S curtes (3.7-3.8 Å).

Taula 1. Dades cristal·logràfiques, paràmetres d'enregistrament de l'espectre i d'afinament de l'estructura de **21**.

Donador	21
Fórmula	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ S ₅
Massa molecular	322.48
T (K)	223
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	<i>P</i> -1
a (Å)	5.1091 (5)
b (Å)	11.386 (2)
c (Å)	12.3296 (5)
α (°)	113.068 (8)
β (°)	100.524 (1)
γ (°)	90.678 (9)
V (Å ³)	646.03 (13)
Z	2
D _{calc} (g·cm ³)	1.658
Reflexions observades	923
R (%)	12.66
wR (%)	3.221
Dimensions (mm)	0.3x0.04x0.03
μ (mm ⁻¹)	0.881

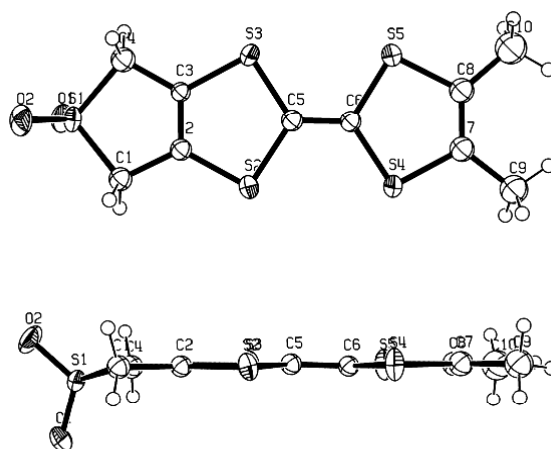


Figura 7. Estructura molecular del donador **21**.

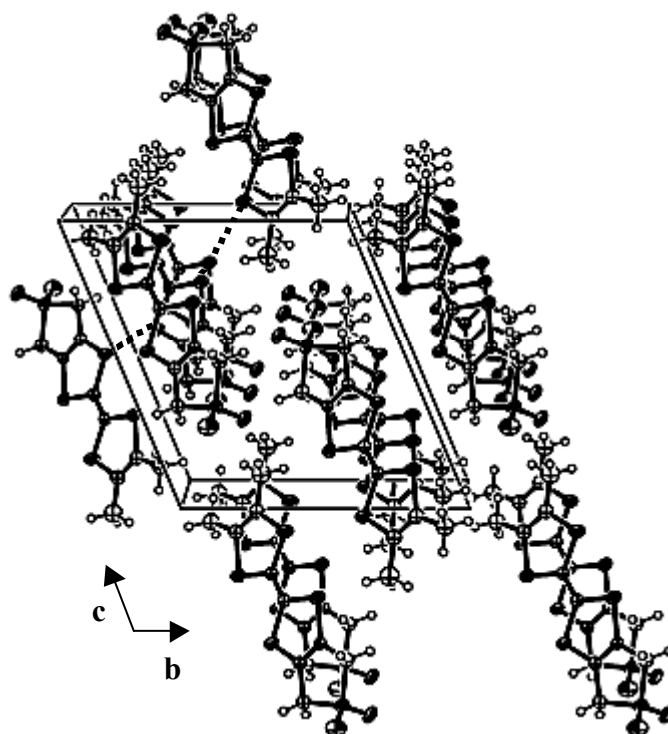


Figura 8. Vista del pla *bc* de l'estructura cristal·lina de **21** indicant les interaccions *S*⋯*S*.

A més a més, i seguint la mateixa tendència trobada pels altres dos compostos de la família **4** i **20**,¹⁶ el grup SO_2 proporciona dos tipus d'interaccions curtes $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$, anomenades **a** i **b**, que es troben representades a la *Figura 9*. Les distàncies i els angles corresponents a aquestes (**a**: $\text{O}\cdots\text{C} = 3.17 \text{ \AA}$, $\theta(\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}) = 122^\circ$; **b**: $\text{O}\cdots\text{C} = 3.19 \text{ \AA}$, $\theta(\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}) = 139^\circ$) indiquen que es tracten d'interaccions intermoleculars de tipus pont d'hidrogen entre molècules veïnes, donant lloc a parelles de cadenes en el pla *bc*. En termes d'anàlisi de gràfics,¹⁷ la xarxa formada per ponts d'hidrogen en l'estructura cristal·lina presenta dos tipus de tendències. Per una banda, les interaccions de tipus **b** formen anells que uneixen cada molècula d'un apilament (A) amb únicament una altra d'un altre apilament (B) obtenint aleshores interaccions entre cada parella d'apilaments (A⋯B). D'altra banda, els ponts d'hidrogen **a** formen cadenes dins de cada apilament al llarg de l'eix *a*. La notació del grup gràfic unitari serà doncs $\text{N}_1=\text{C}(\mathbf{4})[\mathbf{R}_2^2(\mathbf{8})]$.

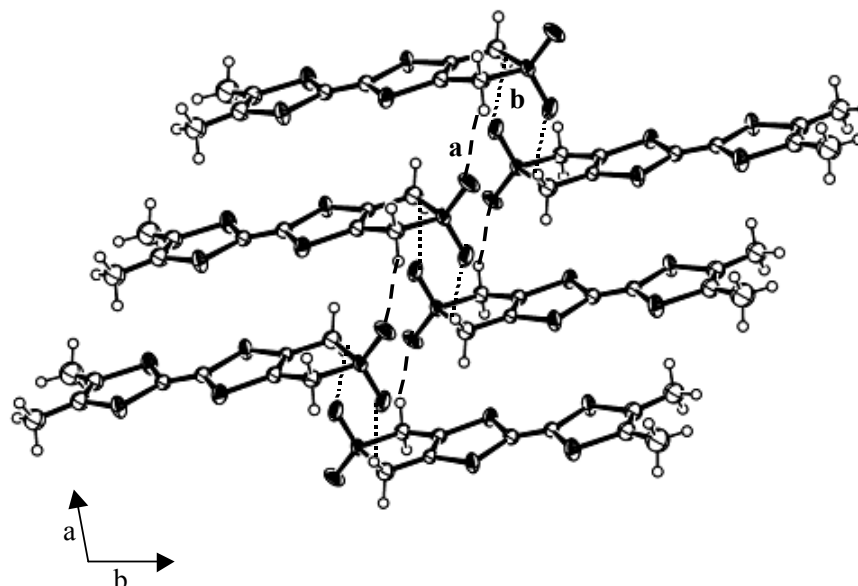
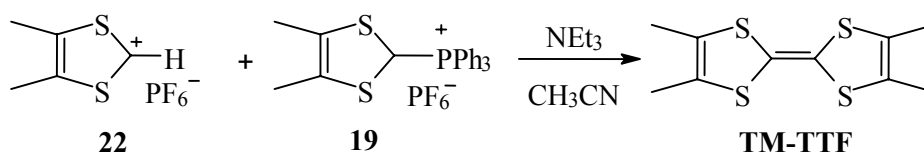


Figura 9. Estructura cristal·lina de **21** en el pla *ab* indicant les interaccions de pont d'hidrogen *a* i *b*.

Tot i les grans expectatives dipositades en aquests compostos per la preparació de noves SIR i nous CTC degut a les interaccions que el grup SO₂ pot proporcionar, tots els intents d'obtenció de cristalls no donaren resultats gaire encoratjadors. Encara que es van provar molts anions diferents (anions simples i complexos aniònics amb metalls) no es van poder obtenir cristalls prou bons com per a poder resoldre la seva estructura cristal·lina o fer mesures de conductivitat i, a més, la quantitat de material dipositada a l'ànode, quan n'hi havia, era molt petita.

2.2. SÍNTESI DEL DONADOR D'ELECTRONS π TETRAMETIL-TETRATIAFULVALÈ (TM-TTF)

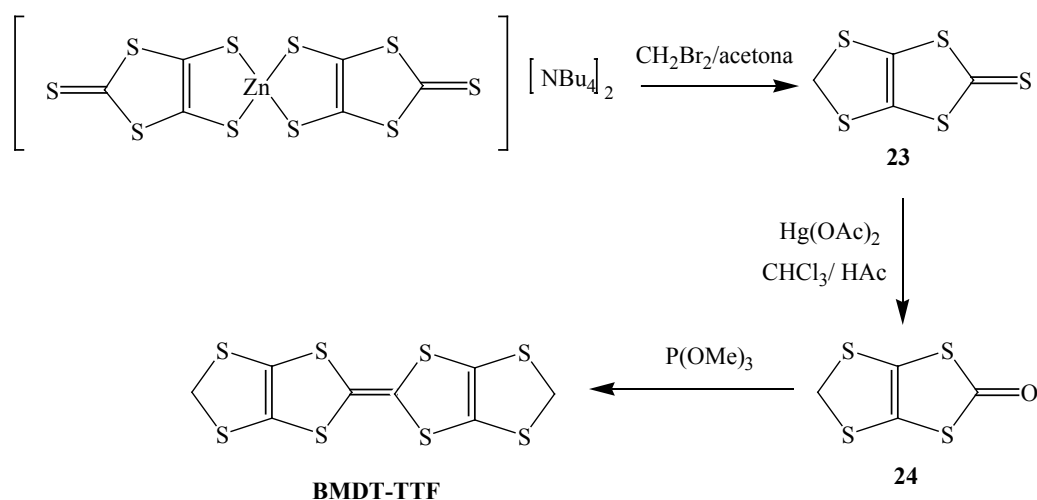
La síntesi d'aquest donador es va realitzar adaptant la metodologia descrita anteriorment,¹⁵ és a dir, a través de l'acoblament amb trietilamina de les sals **19** i **22**.



Esquema 8. Síntesi del donador TM-TTF.

2.3. SÍNTESI DEL DONADOR D'ELECTRONS π BISMETILDITIO-TETRATIAFULVALÈ (BMDT-TTF)

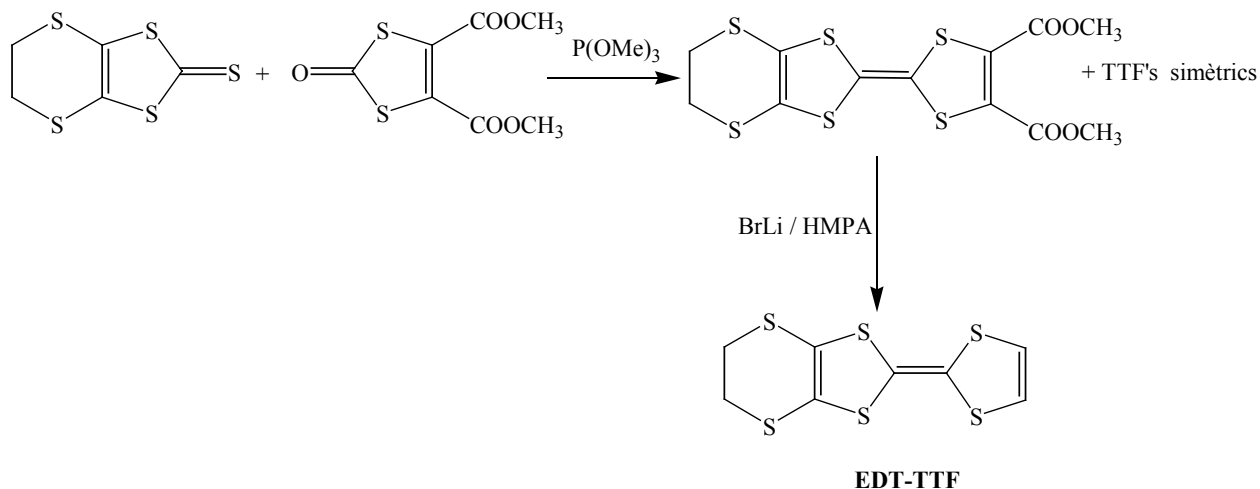
Per la síntesi del donador BMDT-TTF es va seguir el mètode que es troba descrit a la bibliografia¹⁸ però enlloc de fer l'acoblament final a partir de la tiona **23**, s'ha fet utilitzant la cetona corresponent **24**, ja que aleshores s'obté un rendiment major, passant d'un 10 a un 40 %.



Esquema 9. Síntesi del donador BMDT-TTF.

2.4. SÍNTESI DEL DONADOR D'ELECTRONS π ETILENDITIO-TETRATIAFULVALÈ (EDT-TTF)

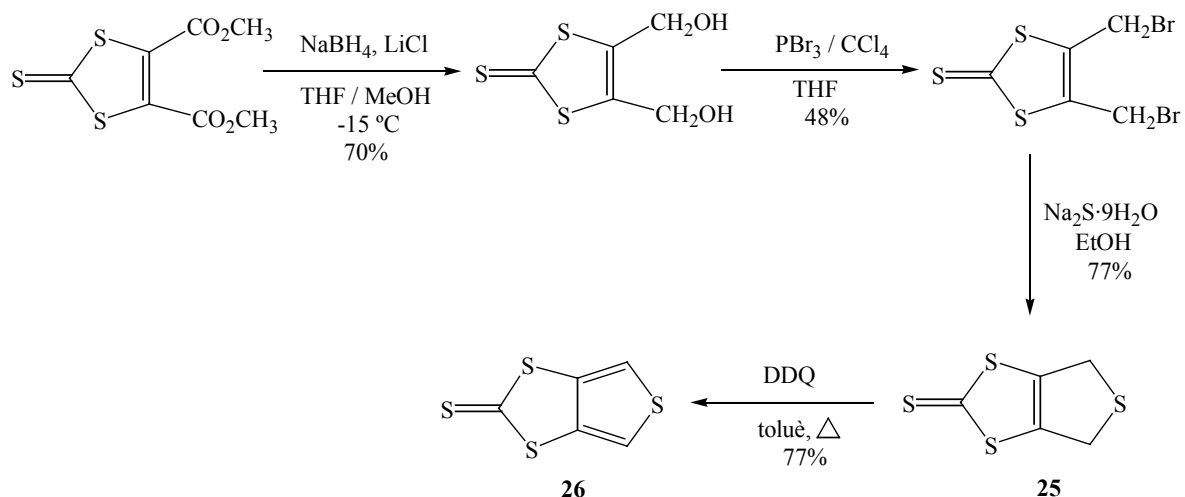
La síntesi del donador EDT-TTF es va realitzar tal i com es mostra en l'Esquema 10.¹⁹ De la reacció d'acoblament s'obté una barreja del TTF desitjat amb els corresponents TTF's simètrics, que cal separar amb una columna cromatogràfica de sílica eluint amb CH_2Cl_2 /hexà 1/1.



Esquema 10. Síntesi del donador EDT-TTF.

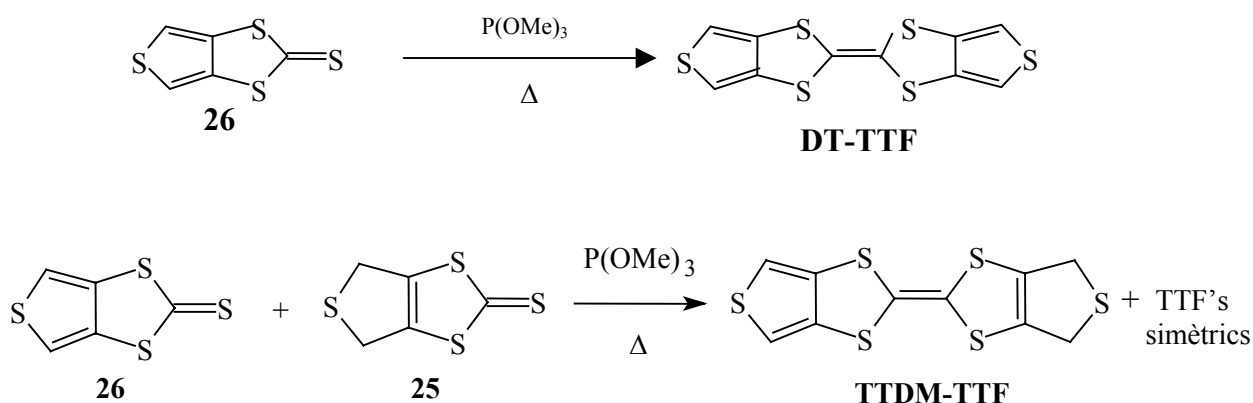
2.5. SÍNTESI DELS DONADORS D'ELECTRONS π DITIOFÈ-TETRATIAFULVALÈ (DT-TTF) i TIOFÈ-TIODIMETILÈ-TETRATIAFULVALÈ (TTDM-TTF)

Aquests compostos es van sintetitzar per acoblament amb trimetilfosfit de les tiones precursors **25** i **26**. Aquestes es van preparar seguint una metodologia desenvolupada per M. A. Fox i col.²⁰ i per P. J. Skabara i col.,²¹ que es troba representada a l'*Esquema 11*. Malauradament, el rendiment no és gaire alt (rend. total = 20%), ja que en algunes de les etapes, en fer la reacció en quantitats més grans, no es va poder reproduir el rendiment publicat. A més, el mètode és bastant llarg degut a la necessitat de purificació dels productes intermedis.



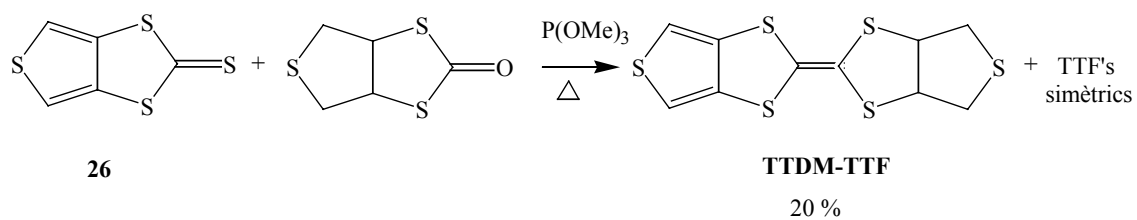
Esquema 11. Esquema de síntesi de les tiones **25** i **26**.

Per homoacoblament de la tiona **26** s'obté el donador DT-TTF i amb un 30% de rendiment i per acoblament de **25** i **26** el TTDM-TTF amb un rendiment molt baix, 5 %.



Esquema 12. Reaccions d'acoblament per la síntesi dels donadors DT-TTF i TTDM-TTF.

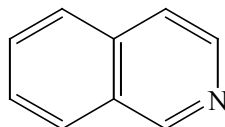
Per intentar millorar el rendiment es van realitzar els acoblaments a partir de les cetones derivades de les tiones **25** i **26**, tant l'homoacoblament com els acoblaments a partir dels encreuaments tiona/cetona. En el millors dels casos, es va obtenir un rendiment del 20% en la síntesi del donador TTDM-TTF tal i com es mostra en l'esquema següent:



Esquema 13. Reacció d'acoblament creuat tiona/cetona per la síntesi del donador TTDM-TTF.

Lamentablement, encara no hi ha una metodologia ràpida i amb bon rendiment per obtenir aquests donadors, la qual cosa dificulta molt l'obtenció de sals de ió radical amb quantitat suficient per realitzar els estudis físics i espectroscòpics necessaris per a caracteritzar-les.

3. SALS DE IÓ RADICAL AMB ELS DONADORS BMDT-TTF I TM-TTF I ELS ANIONS $[Cr(NCS)_4(ISOQUINOLINA)_2]^-$, $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ I $[Cr(NCSe)_6]^{3-}$



Isoquinolina

3.1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS

Des del descobriment del primer metall orgànic el 1.972,²² s'han dedicat molts esforços en la preparació de noves sals de ió radical basades en el tetratiafulvalè i els seus anàlegs amb l'objectiu d'estudiar les seves propietats elèctriques. No obstant, en els darrers anys hi ha també un gran interès en l'obtenció de compostos multifuncionals que combinin diferents propietats físiques que no es troben en els sòlids inorgànics clàssics. Degut a la clara separació entre els components orgànics i inorgànics en les SIR, és possible preparar materials moleculars en els que poden coexistir propietats elèctriques i magnètiques. Típicament les propietats magnètiques s'introdueixen *via* complexos aniònics amb centres paramagnètics. Així va ser com s'obtingué el primer superconductor molecular que conté electrons localitzats, la sal β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Fe(C₂O₄)₃]·C₆H₅CN.²³

Per tal d'introduir ordenament magnètic, alguns grups han estat treballant amb anions bimetàl·lics del tipus $[M^{III}M^{II}Cr(C_2O_4)_3]^{n-}$, el que ha donat lloc al primer material molecular que presenta ferromagnetisme i conductivitat metàl·lica.²⁴ En aquest cas, com en la majoria de compostos coneguts en els que coexisteix conductivitat i magnetisme, l'origen d'aquestes propietats prové de xarxes independents i, per tant, el donador no intervé en l'ordenament magnètic.

Una segona estratègia consisteix en la preparació de materials que presentin fortes interaccions entre les dues xarxes de manera que pugui haver acoblament entre els seus sistemes electrònics. Recentment, el grup dirigit pel Prof. Peter Day, ha preparat una família de sals en les quals existeixen fortes interaccions donador-acceptor i un subseqüent ordenament ferrimagnètic.²⁵ Això s'ha aconseguit utilitzant anions del tipus $[Cr(NCS)_4(N-N)_{1,2}]^-$, a on N-N = 1,10'-fenantrolina o isoquinolina. L'objectiu

d'utilitzar aquests anions és que al tenir lligands amb grups aromàtics poden proporcionar interaccions de tipus $\pi-\pi$, a més d'interaccions $S\cdots S$ entre els donadors i els acceptors. Efectivament, els compostos ferrimagnètics que en resulten mostren aquests dos tipus d'interaccions i, aleshores, es fa difícil determinar el paper de cada un d'ells en el magnetisme. Per aquest motiu, també s'han preparat sals utilitzant hexaciano complexes que sols poden establir contactes $S\cdots S$ curts, però de moment no s'ha observat ordenament magnètic en aquestes sals.²⁶

En aquesta tesi, i en col·laboració amb el grup del Prof. Peter Day de Londres, es va continuar en l'estudi d'aquestes sals utilitzant els donadors BMDT-TTF i TM-TTF.

3.2. COMPOSTOS DERIVATS DELS DONADORS D'ELECTRONS π BMDT-TTF I TM-TTF AMB EL COMPLEX $[Cr(NCS)_4(ISOQUINOLINA)_2]$, $(BMDT-TTF)[Cr(NCS)_4(ISOQUINOLINA)_2]$ (27) I $(TM-TTF)[Cr(NCS)_4(ISOQUINOLINA)_2]$ (28).

La síntesi de les sals es va realitzar per electrocristal·lització en clorur de metilè dels corresponents donadors, utilitzant com a electròlit $[C_9H_8N][Cr(NCS)_4(isoquinolina)_2]$ i aplicant un corrent constant de 1 μA . Al cap d'aproximadament una setmana es van obtenir cristalls negres en forma d'agulles per la sal amb BMDT-TTF i en forma de prismes per la sal amb TM-TTF.

Desafortunadament, per la sal amb BMDT-TTF no es van poder obtenir cristalls prou bons per poder ser caracteritzats per raigs X. No obstant, els resultats dels anàlisis elementals estan d'acord amb la fórmula molecular $(BMDT-TTF)[Cr(NCS)_4(isoquinolina)_2]\cdot H_2O$, **27**. L'absència d'una banda A en el seu espectre de Vis-NIR confirma que es tracta d'una sal completament iònica.

Com ja s'ha dit anteriorment, el grau de ionicitat dels derivats de TTF pot ser estudiat tenint en compte les freqüències de vibració a les que apareix l'enllaç C=C central del donador, ja que s'ha vist que hi ha una dependència aproximadament lineal entre la ionicitat i la freqüència de vibració C=C en les sals basades en el donador BEDT-TTF.¹³ L'espectre de Raman del donador BMDT-TTF mostra dues bandes a 1501.9 i 1549.7 cm^{-1} mentre que l'espectre de la sal **27** en mostra dues a 1420.0 i 1447.9 cm^{-1} . Ajustant aquestes dades amb les equacions utilitzades per les sals de BEDT-TTF¹³

es troba per la sal **27** una ionicitat de +1, coincidint amb els resultats obtinguts per l'espectre Vis-NIR.

Les mesures de susceptibilitat magnètica (SQUID) de la sal **27** indiquen que és paramagnètica i la seva susceptibilitat es pot ajustar a una llei Curie-Weiss en tot l'interval de temperatures (2-300 K) amb una constant de Curie pràcticament ideal per Cr(III) d'alt spin (1.918) i una petita constant de Weiss negativa (-4.779).

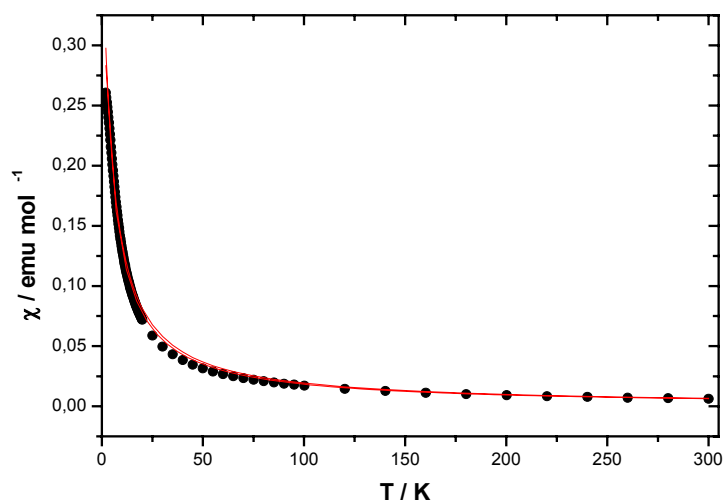


Figura 10. Susceptibilitat magnètica envers la temperatura per la sal $(\text{BMDT-TTF})[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{isoquinolina})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. La línia contínua és l'ajust a una equació de Curie-Weiss.

Per altra banda, es resolgué l'estructura cristal·lina de la sal amb TM-TTF a 213 i 123 K i fou caracteritzada com $(\text{TM-TTF})[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{isoquinolina})_2]$, **28**. La unitat asimètrica està formada per mitja molècula de donador i mitja d'anió tal i com s'observa a la *Figura 11*. A la *Taula 2* es recullen els paràmetres cristal·logràfics i d'afinament de l'estructura.

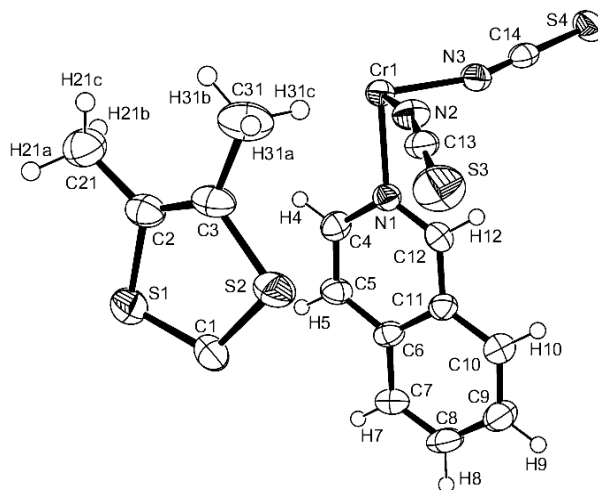


Figura 11. Unitat asimètrica de la sal $(\text{TM-TTF})[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{isoquinolina})_2]$.

Taula 2. Paràmetres cristal·logràfics i d'afinament de l'estructura de la sal (TM-TTF)[Cr(NCS)₄(isoquinolina)₂] **28** a 213 i 123 K.

Fórmula Molecular	C ₃₂ H ₂₆ CrN ₆ S ₈	C ₃₂ H ₂₆ CrN ₆ S ₈
a, Å	8.269(1)	8.112(6)
b, Å	10.211(2)	9.886(6)
c, Å	11.176(2)	11.507(9)
α, °	89.244(9)	83.89(5)
β, °	88.114(6)	82.37(3)
γ, °	74.227(7)	76.34(6)
V, Å ³	907.6(3)	886.1(11)
Z	1	1
Massa molecular	803.07	803.07
Grup espacial	P-1 (No. 2)	P-1 (No. 2)
T, K	213(2)	123(2)
λ, Å	0.71073, MoK _α	0.71073, MoK _α
ρ _{calcd} , g cm ⁻³	1.469	1.505
μ, cm ⁻¹	8.08	8.28
R ₁ (F _o ²)	0.0331	0.0636
WR ₂ (F _o ²)	0.0725	0.1379

Aquesta sal cristal·litza formant capes alternades d'anions i cations al llarg de la direcció *c* tal i com es veu a la *Figura 12*. Com s'esperava, la disposició dels lligands al voltant del Cr és gairebé idealment octaèdrica. Els enllaços Cr-N dels grups –NCS són lleugerament més curts (1.989 Å a 213 K) que els de la isoquinolina (2.079 Å a 213 K). A diferència de la majoria de les sals de TTF, les distàncies interatòmiques més curtes es troben entre anió-catió enlloc d'entre catió-catió. De fet, aquesta sal no cristal·litza formant bons apilaments de donadors i la distància S⋯S més curta, mesurada pràcticament paral·lelament a l'eix *a*, és de 4.270 Å a 213 K i 4.360 Å a 123 K. No obstant, hi ha una clara evidència de les interaccions π–π entre cations i anions ja que a

213 K la distància més curta entre les molècules de TM-TTF i els lligands isoquinolina és C1-C7 3.610 Å (3.907 Å a 123 K) i l'angle diedre entre els plans N1-C7-C10 i C2-S2-C2' és de tan sols 3.74°. A 123 K la distància més curta passa a ser 3.630 Å (3.889 Å a 213 K) entre els àtoms S1 i C8 i l'angle diedre equivalent 9.34°. El canvi en les interaccions de tipus π - π amb la temperatura es deuen principalment al gir de 12° que experimenten els cations a baixa temperatura, fet que contribueix en la desviació dels angles cristal·logràfics α i β en 6° i a l'augment de desordre en l'estructura. També trobem distàncies S...S entre els dos tipus de ions més curtes que la suma dels radis de Van der Waals (3.6 Å): la distància S1...S4 és de 3.416 Å a 213 K i 3.322 Å a 123 K. Finalment, també hi ha interaccions π - π entre les isoquinolines dels anions, sent la distància entre els lligands més curta de 3.510 Å a 123 K i 3.580 Å a 213 K. L'angle entre els plans d'aquests lligands és pràcticament de 0°.

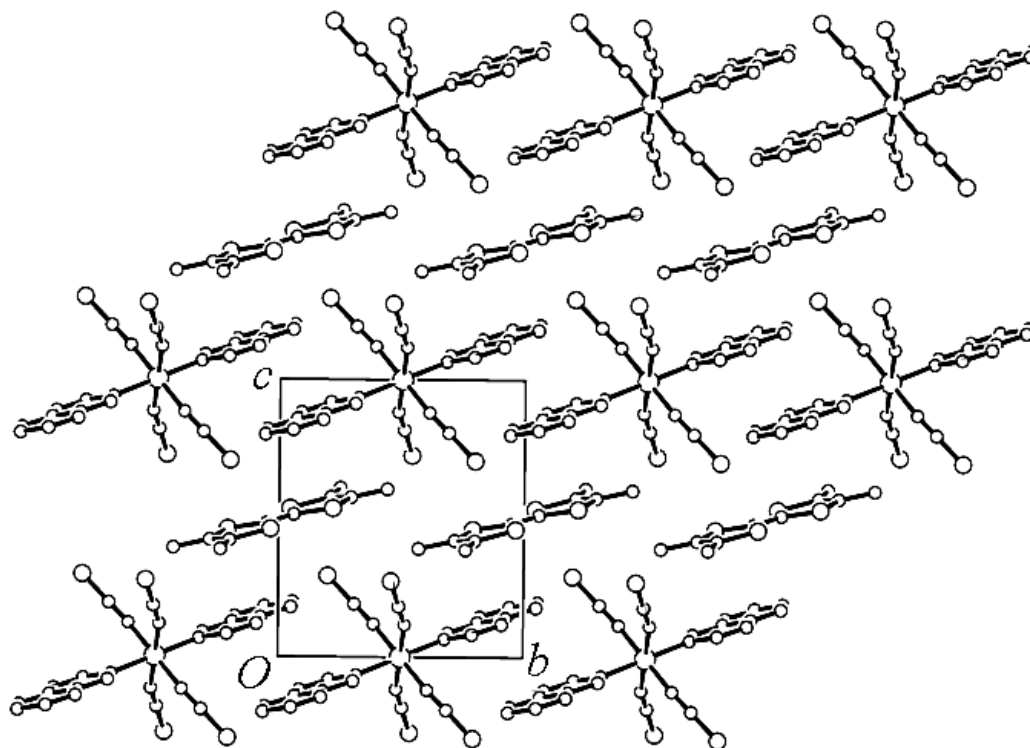


Figura 12. *Empaquetament cristal·lí de la sal (TM-TTF)[Cr(NCS)₄(isoquinolina)₂].*

D'acord amb el seu caràcter iònic, la sal (TM-TTF)[Cr(NCS)₄(isoquinolina)₂] és aïllant i en el seu espectre de Vis-NIR no s'observa banda A.

La dependència de $\chi_p T$ envers T a 100 G es mostra a la *Figura 13*, a on χ_p és la susceptibilitat paramagnètica molar i T és la temperatura mesurada. L'aparença general d'aquesta corba és la que s'espera per un compost ferrimagnètic, observant-se un mínim de $\chi_p T$ a 12.5 K seguit d'un dràstic increment de la susceptibilitat. A 2 K s'observa una corba d'histerèsis amb un camp coercitiu de 130 G i una magnetització reminiscent de $0.14 N\beta$ (interior *Figura 13*). La component imaginària de la magnetització AC a un camp de 10e i a diferents freqüències es troba representada a la *Figura 14*. Es pot observar clarament que apareix un pic a 6.6 K que no depèn de la freqüència i que indica que hi ha un ordenament magnètic a una T_c de 6.6 K que no és degut a un estat metamagnètic. Cal destacar, però, que el valor del màxim en la corba $\chi_p T$ vs T és més petit de l'esperat per un ferrimagnet, fet que ens condueix a pensar que hi ha un *spin canting*, és a dir, que els spins no es troben completament alineats sinó que formen un cert angle d'inclinació.

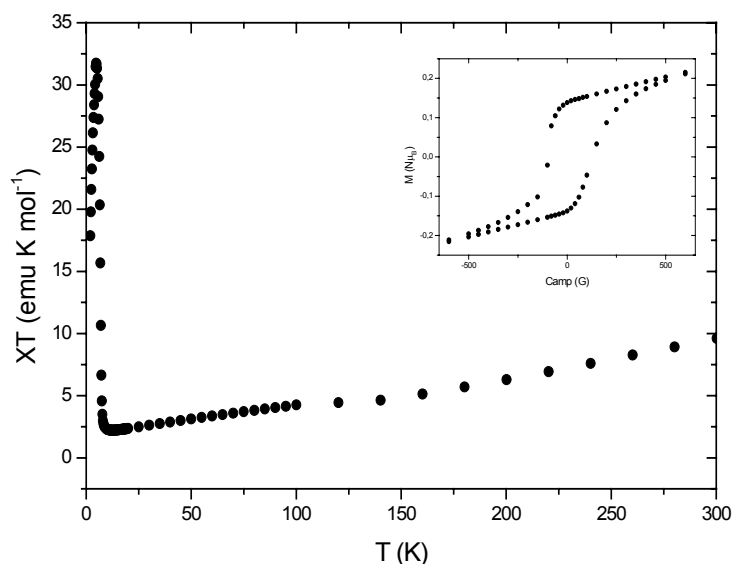


Figura 13. Dependència de $\chi_p T$ envers T per la sal (TM-TTF)[Cr(NCS)₄(isoquinolina)₂].

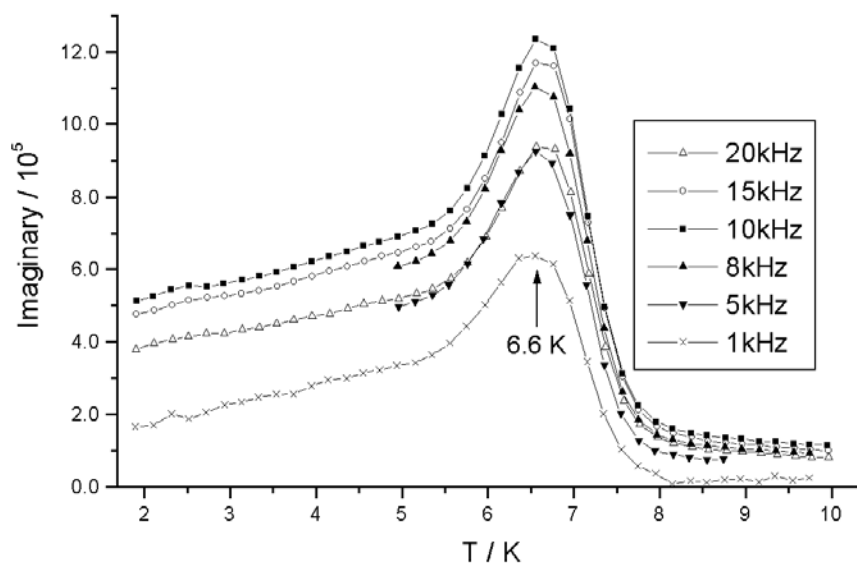


Figura 14. Component imaginària de la susceptibilitat AC a diferents freqüències per la sal **28**.

S'estudià la dependència del senyal d'EPR amb la temperatura en una mostra policristal·lina de **28**. A temperatura ambient s'observa un senyal ample amb un factor g de 1.990 i una amplada de línia de 246 G, és a dir, les contribucions de l'anió i del catió no es veuen separatament, pel que podem afirmar que hi ha interacció entre els dos subsistemes. De fet, aquests paràmetres no són els típics dels cations radicals de tipus TTF,^{27,28} sinó que el valor del factor g observat és pròxim al dels complexos octaèdrics de Cr^{3+} ,²⁹ indicant que el senyal d'EPR de **28** prové principalment dels spins dels anions. En disminuir la temperatura apareixen noves senyals amples i complexes causades per les fortes interaccions entre els spins dels donadors i dels acceptors (*Figura 15*). Aquestes noves senyals es comencen a observar a prop de la temperatura crítica T_c . D'altra banda, també cal destacar que el factor g dels senyals d'EPR obtinguts a diferents temperatures es manté pràcticament constant fins a 12 K, però a partir d'aquesta temperatura comença a fluctuar i a 6.7 K disminueix bruscament fins a 1.582 a 4 K (*Figura 16*). Això es deu a l'augment del camp magnètic intern provocat per l'ordenament magnètic.

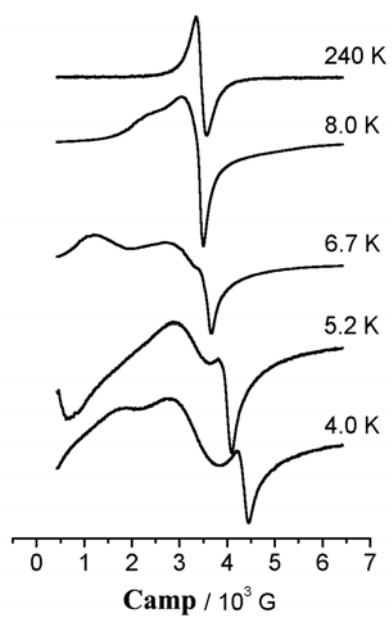


Figura 15. Senyals d'EPR obtinguts per la sal **28** a diferents temperatures.

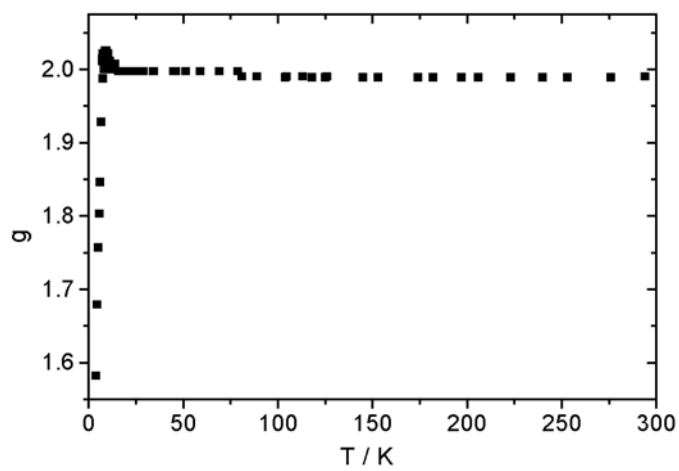


Figura 16. Dependència del factor g amb la temperatura per la sal (TM-TTF)[Cr(NCS)₄(isoquinolina)₂].

3.3. COMPOSTOS DERIVATS DELS DONADORS D'ELECTRONS π BMDT-TTF I TM-TTF AMB HEXACIANOCOMPLEXOS DE Cr(III), (BMDT-TTF)₄[Cr(NCS)₆] (29), (TM-TTF)₄[Cr(NCS)₆]·2CH₃CN (30), (TM-TTF)₄[Cr(NCSe)₆]·2CH₃CN (31)

Seguint la mateixa metodologia de síntesi que en l'apartat anterior es van preparar cristalls de les sals (BMDT-TTF)₄[Cr(NCS)₆] (**29**), (TM-TTF)₄[Cr(NCS)₆]·2CH₃CN (**30**) i (TM-TTF)₄[Cr(NCSe)₆]·2CH₃CN (**31**). A la *Taula 3* es mostren els paràmetres cristal·logràfics de les sals **29** i **31**. La sal **30** és isoestructural amb la **31** (a = 13.806(7), b = 19.41(1), c = 14.63(1) Å, β = 103.03(4)°, V = 3818.7(4) Å³ a 223 K) però s'ha resolt amb un factor R més elevat (18.5 %). La sal amb BMDT-TTF cristal·litza, en canvi, de forma ben diferent.

Taula 3. Paràmetres cristal·logràfics de les sals **29** i **30**.

Sal	(BMDT-TTF) ₄ [Cr(NCS) ₆]	(TM-TTF) ₄ [Cr(NCS) ₆]·2CH ₃ CN
	29	31
Fórmula	C ₃₈ H ₁₆ CrN ₆ S ₃₈	C ₅₀ H ₅₄ CrN ₈ S ₁₆ Se ₆
a / Å	37.286(3)	13.787(3)
b / Å	10.0539(6)	19.507(3)
c / Å	21.069(2)	14.735(5)
α / °	90.00	90.0
β / °	124.348(4)	102.90(3)
γ / °	90.00	90.0
V/Å ³	6520.9(9)	3862.9(17)
Z	4	2
Massa Molecular	1826.85	1805.73
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	C2/c	C2/m
T / K	223(2)	223(2)
Reflections I > 2 σ (I)	2549	1234
ρ_{calcd} / g cm ⁻³	1.861	1.552
μ / mm ⁻¹	1.433	3.444
R (F _o)	0.0371	0.1639
Rw (F _o ²)	0.0731	0.4066

La unitat asimètrica de la sal **29** es mostra a la *Figura 17* i està formada per mitja molècula d'anió i una molècula sencera i dues meitats de donador. Aquesta sal cristal·litza formant capes segregades de cations i anions amb els lligands NCS d'aquests últims penetrant dins les capes catióniques (*Figura 18a*). L'empaquetament de les molècules de BMDT-TTF en cada capa és força inusual (*Figura 18b*) i pot ser descrit en termes de dos tipus d'arranjaments: una fila 'A' que consisteix en dímers de donador alternats amb una molècula perpendicular de donador; i una fila 'B' que es troba entre les files 'A' i que està formada per molècules de BMDT-TTF casi aïllades i que tenen el pla paral·lel al de les molècules que formen els dímers de la fila 'A' però es troben desplaçades respecte aquestes. A més, estan en diferent direcció ja que si ens fixem en l'eix dels enllaços C=C centrals dels donadors de la fila 'A' i 'B' estan girats entre ells aproximadament amb un angle de 31°. La majoria de les distàncies S...S intermoleculares curtes es troben a la fila 'A' i varien des de 3.40 Å dins dels dímers a 3.57 Å entre molècules del dímer i les que es situen perpendicularment. Hi ha dos contactes curts entre molècules de les dues files (3.53 i 3.54 Å) i també es troben interaccions S...S entre anions i cations (3.55, 3.58 i 3.60 Å). D'altra banda, no hi ha interaccions importants entre els anions, sent la distància S...S més curta de 4.06 Å.

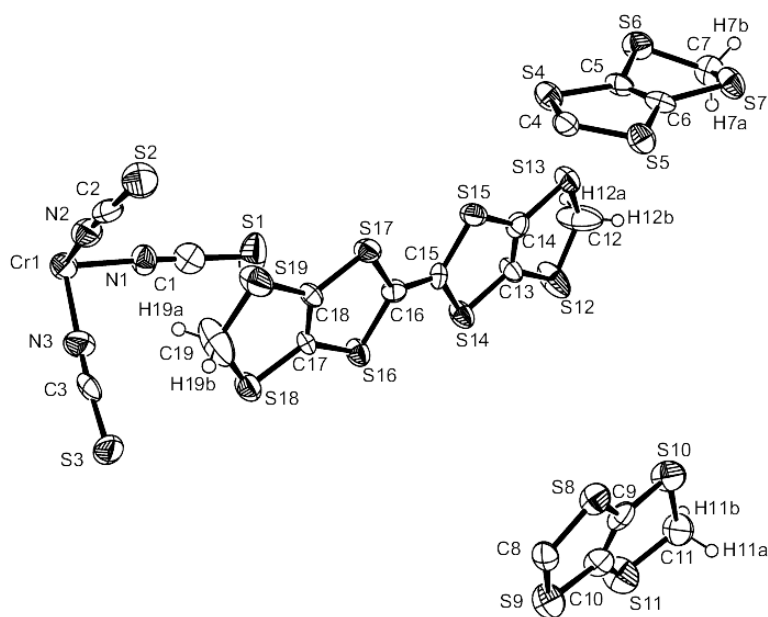


Figura 17. Unitat asimètrica de la sal $(\text{BMDT-TTF})_4[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

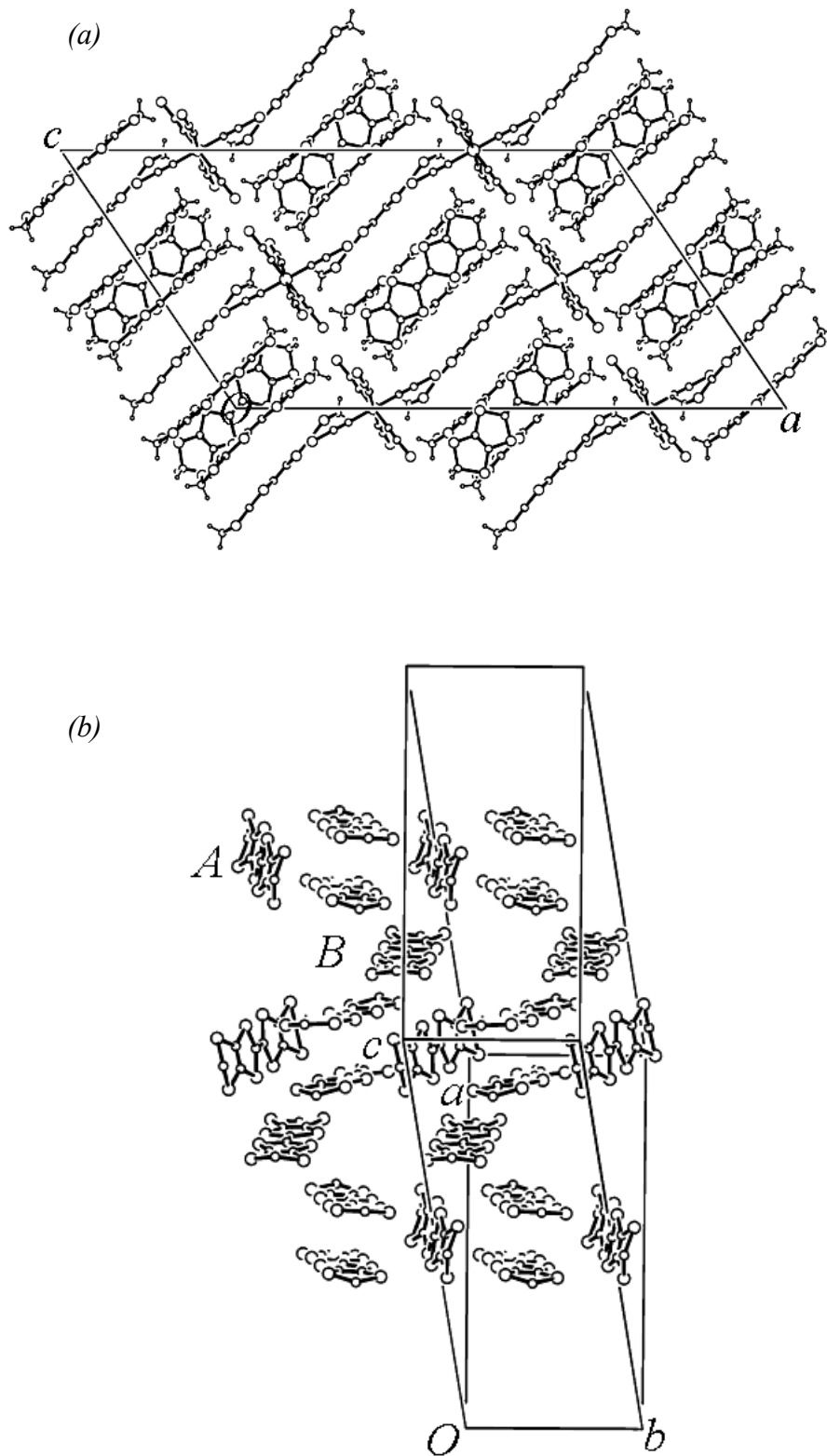


Figura 18. Estructura cristal·lina de $(BMDT-TTF)_4[Cr(NCS)_6]$ (a) vista perpendicular al pla ac . (b) empaquetament de les molècules de donador.

Les estructures cristal·lines de les sals $(\text{TM-TTF})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ **30** i $(\text{TM-TTF})_4\text{Cr}(\text{NCSe})_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ **31** sols es van poder refinar amb un factor R elevat a causa del desordre unidimensional de les capes d'anions. Aquestes sals cristal·litzen formant apilaments de donadors en forma de zig-zag al llarg de l'eix a i presenten interaccions intermoleculares $\text{S} \cdots \text{S}$ (3.65-3.81 Å) (*Figura 19*). Les distàncies entre molècules de donador d'apilaments veïns al llarg de l'eix c s'alternen degut a la penetració dels grups NCX ($X = \text{S}, \text{Se}$) dels lligands. A la *Figura 20* es mostra una representació simplificada d'una capa d'anions paral·lela al pla cristal·logràfic ab de **31** en la que sols s'han representat els àtoms de Cr i de Se. Tan sols les unitats CrSe_6 amb els enllaços en negreta formen una capa aniònica regular, però en el refinament de l'estructura totes les posicions estan ocupades amb un factor de 0.5, a excepció dels àtoms de Se(1) que ho estan amb un factor de 1 ja que es solapen al llarg de b . El desordre al llarg de c és causat per un desplaçament de la capa regular d'anions amb una constant de cel·la meitat al llarg de la direcció b .

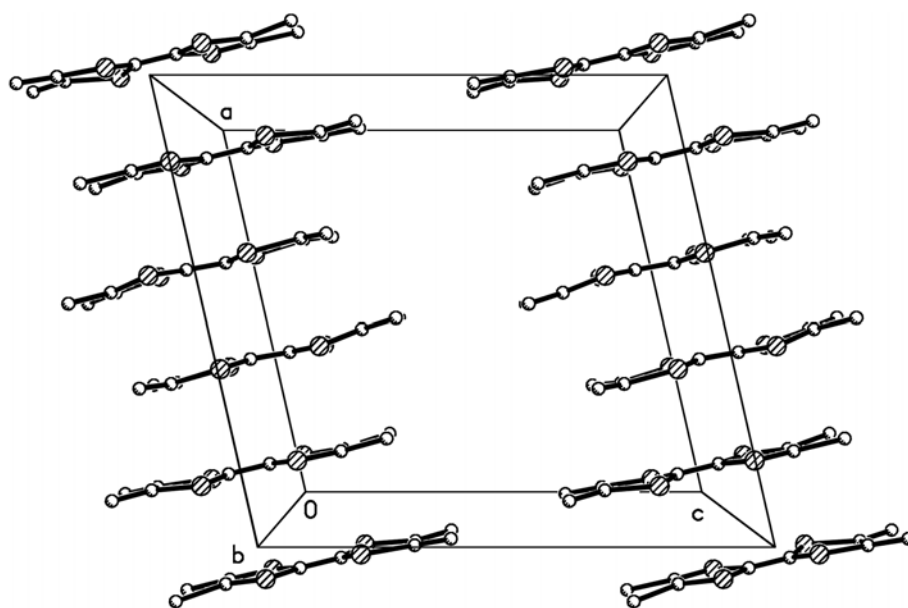


Figura 19. Empaquetament de les molècules de donador *TM-TTF* en els compostos **30** i **31**.

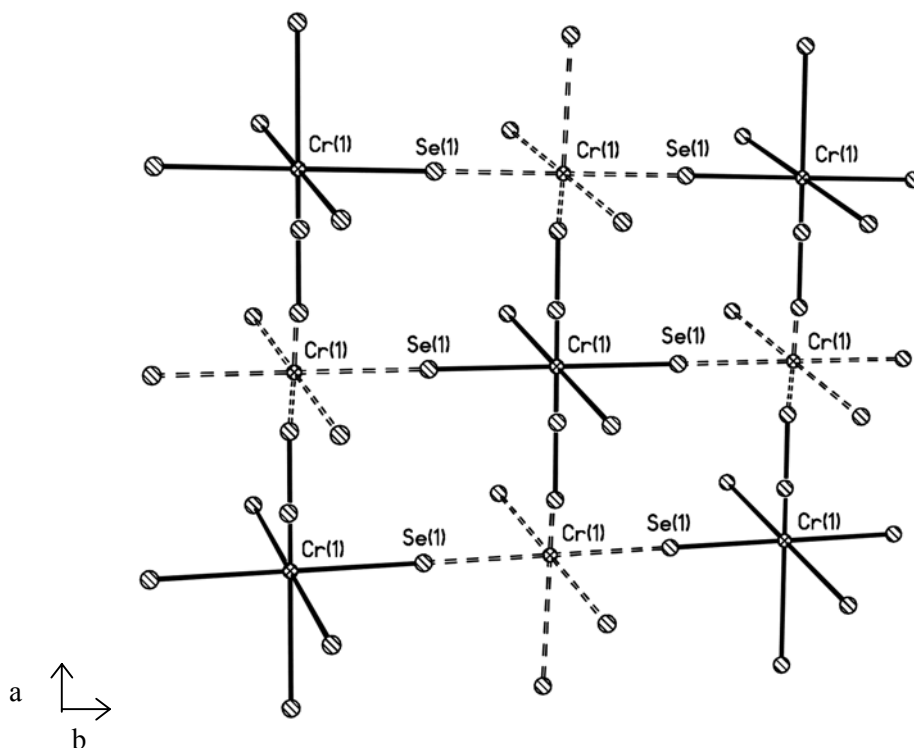


Figura 20. Dues capes de $\text{Cr}(\text{NCSe})_6^{3-}$ solapades pel desordre unidimensional de **31**.

El caràcter de valència mixta de les sals **29-31** es va confirmar per la presència d'una banda A en el seus espectre de Vis-NIR centrada a aproximadament 3300, 2400 i 2350 cm^{-1} , respectivament.

En l'espectre de Raman de la sal **29** s'observa una única banda de vibració C=C a 1438.6 cm^{-1} que indica que totes les molècules de donador tenen la mateixa càrrega. Fent servir la relació lineal entre grau de ionicitat i freqüència de vibració trobada pel cas de les sals de BEDT-TTF,¹³ s'estima una càrrega formal sobre les molècules de BMDT-TTF de +0.75 coincidint amb l'estequiometria determinada per difracció de raigs X de monocristall.

La conductivitat de la sal $(\text{BMDT-TTF})_4[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \mathbf{29}$ va ser mesurada entre 300 i 120 K observant-se un comportament semiconductor amb una energia d'activació de 0.10 eV i una modesta conductivitat a temperatura ambient de $4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figura 21).

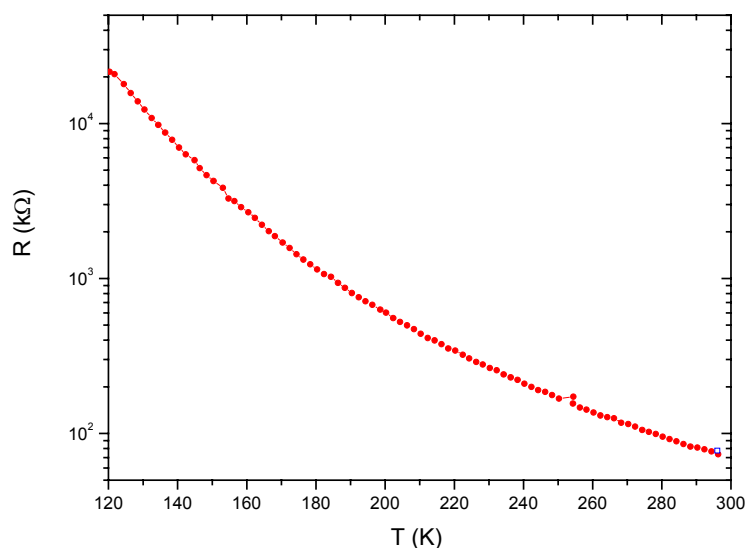


Figura 21. Dependència de la resistència amb la temperatura per un monocristall de $(BMDT-TTF)_4[Cr(NCS)_6]$.

Pel compost $(TM-TTF)_4Cr(NCS)_6 \cdot 2CH_3CN$ **30**, degut a la geometria dels cristalls obtinguts (plaques hexagonals llargues), es van poder mesurar les propietats elèctriques en les tres direccions perpendiculars. Per les tres direccions es va obtenir una dependència de la conductivitat amb la temperatura de tipus Arrhenius, característica d'un semiconductor. Perpendicularment al pla de les plaques s'obté una conductivitat de a 300 K de $2.26 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ i una energia d'activació de 0.05 eV; al llarg de la direcció més llarga de l'hexàgon $\sigma_{300K} = 3.07 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ i $E_a = 0.04 \text{ eV}$; al llarg de la direcció curta de la placa, $\sigma_{300K} = 6.02 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ i $E_a = 0.04 \text{ eV}$.

Els cristalls de $(TM-TTF)_4Cr(NCSe)_6 \cdot 2CH_3CN$ **31** es van obtenir en forma d'agulles i sols es va poder mesurar la conductivitat al llarg d'aquestes. Tot i que es va observar una alta conductivitat a temperatura ambient de $454.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, la variació amb la temperatura segueix un comportament semiconductor amb una energia d'activació de 0.06 eV (Figura 22).

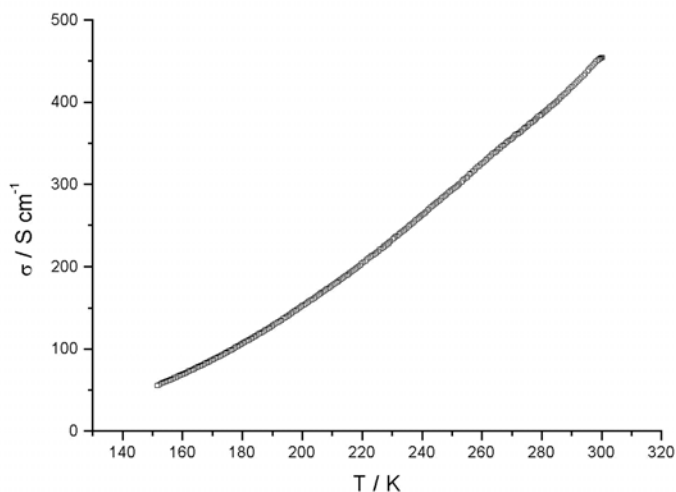


Figura 22. Dependència de la conductivitat amb la temperatura per un monocristall de $(\text{TM-TTF})_4[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

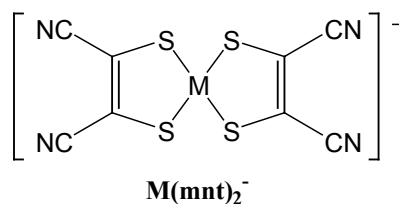
Les mesures magnètiques de la sal $(\text{BMDT-TTF})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6$ **29** demostren que és un material paramagnètic amb una susceptibilitat magnètica dominada pel complex metàl·lic. La representació de la susceptibilitat envers la temperatura es pot ajustar a una equació de Curie-Weiss amb una constant de Curie (C) de $2.49 \text{ emu K mol}^{-1}$ i una petita constant de Weiss negativa de -1.1 K . Per les sals amb TM-TTF **30-31** s'obtenen dependències de la susceptibilitat amb la temperatura similars a la sal anterior que poden ser ajustades amb $C = 2.10 \text{ emu K mol}^{-1}$ i $\theta = -0.05 \text{ K}$ per la sal amb $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ i $C = 1.94 \text{ emu K mol}^{-1}$ i $\theta = -0.28 \text{ K}$ per $[\text{Cr}(\text{NCSe})_6]^{3-}$. Les tres sals, doncs, donen lloc a constants de Curie majors de les teòriques pel $\text{Cr}(\text{III})$ ($S=3/2$, constant de Curie esperada = $1.875 \text{ emu K mol}^{-1}$) indicant que, tal i com s'espera per un semiconductor, el radical del donador també contribueix en el magnetisme. A més a més, les tres sals també s'ajusten a lleis de Curie amb constants de Weiss lleugerament negatives demostrant que hi ha certes interaccions antiferromagnètiques.

En l'espectre d'EPR de la sal $(\text{BMDT-TTF})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6$ **29**, realitzat a temperatura ambient sobre una mostra policristal·lina, s'observa un sol senyal ample amb un factor g de 2.0134 i una amplada de línia de 320 G , indicant que hi ha una interacció efectiva entre els spins del metall i del donador. Es va estudiar la dependència dels paràmetres d'EPR amb la temperatura fins a 108 K però no es van observar canvis significatius que poguessin indicar canvis de fase.

Les sals (TM-TTF)₄Cr(NCS)₆·2CH₃CN **30** i (TM-TTF)₄Cr(NCSe)₆·2CH₃CN **31** donen a temperatura ambient dues senyals d'EPR superposades: un senyal estret (7.5 G) amb un factor g de 2.0076, característic dels cations-radicals derivats del TTF,^{27,28} i un senyal ample que prové del spin del Cr(III) amb un factor g de 1.8455.²⁹ El fet que veiem les contribucions dels dos centres paramagnètics separatament indica que no hi ha interaccions electròniques entre ells. Per tal d'examinar la contribució magnètica del catió-radical derivat del donador es va estudiar la dependència dels paràmetres del senyal estret amb la temperatura fins a 4K. La variació de la intensitat del senyal amb la temperatura segueix una llei de Curie-Weiss, mentre que la resta dels paràmetres romanen inalterats.

Com a conclusió podem dir que en totes les sals sintetitzades fins ara utilitzant Cr(NCX)₆³⁻ (X = S, Se) com a contraió i en les que sols hi ha interaccions de tipus S...S o S...Se entre molècules de donador i d'acceptor no s'ha observat ordenament magnètic a llarg abast. Altres estratègies consistents en intentar establir contactes curts entre els diferents ions utilitzant halògens³⁰ o interaccions de pont d'hidrogen,³¹ tampoc han aconseguit establir ordenament magnètic. Per tant, sembla prou clar que en les famílies de sals ferrimagnètiques obtingudes utilitzant els anions [Cr(NCS)₄fenantrolina]⁻ i [Cr(NCS)₄(isoquinolina)₂]⁻ el mecanisme d'interaccions magnètiques ve determinat per les interaccions de tipus π-π.

4. SALS DE IÓ RADICAL AMB ELS ANIONS $[M(mnt)_2]^{n-}$ (M=Au, Ni, Pt i mnt= MALEONITRILDITIOLAT)



4.1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS

A l'igual que en l'apartat anterior, l'interès en l'obtenció de sals iòniques radicalàries basades amb els anions $[M(mnt)_2]^{n-}$ és degut a que a demés de metalls orgànics podem obtenir sistemes en els que coexisteixen electrons localitzats i deslocalitzats, ja que variant el metall M del complex els anions poden ser diamagnètics o paramagnètics.

Existeixen precedents amb aquests anions que han donat lloc a compostos amb propietats molt interessants. Així, la família de sals metàl·liques amb el donador aromàtic perilè, $\alpha-(per)_2M(mnt)_2$, és una de les primeres en les que es va observar interacció entre electrons mòbils i localitzats.^{32,33} L'estructura cristal·lina d'aquestes sals pot ser descrita com dues piles regulars de molècules donadores de perilè parcialment oxidades, $(per)^{0.5+}$, una al costat de l'altra, envoltades per quatre piles regulars dels contraanions $[M(mnt)_2]^-$. Les interaccions perilè-perilè entre columnes són extremadament dèbils en comparació amb les fortes interaccions existents dins de cada apilament. Com a conseqüència, aquests compostos són metàl·lics amb un caràcter força unidimensional.

En el nostre grup de treball es va preparar una nova família de sals que també contenen aquests anions però substituint les molècules de perilè pel donador ditiofetetratiafulvalè (DT-TTF).^{34,35} Aquest donador, com el perilè, és aromàtic i pla, però incorpora sis àtoms perifèrics de sofre que poden establir interaccions entre les cadenes de donadors i entre els donadors i els acceptors. Les sals $(DT-TTF)_2M(mnt)_2$ presenten el mateix empaquetament cristal·lí que les $\alpha-(per)_2M(mnt)_2$. Depenent de la naturalesa del metall de transició, es van observar diferents propietats conductores i magnètiques. Les sals $(DT-TTF)_2M(mnt)_2$ amb M=Pt i Ni contenen dos sub-sistemes magnètics que interaccionen antiferromagnèticament i són quasi metàl·liques. Per altra banda, en la sal

isoestructural $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$, en la qual l'anió és diamagnètic, els electrons del donador es troben localitzats i interaccionen seguint un model d'escala de spin de dues potes. D'aquesta forma, la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ constituí, doncs, la primera escala de spin orgànica coneguda juntament amb la sal $(\text{BEDT-TTF})\text{Zn}(\text{SCN})_3$.^{36,37}

L'interès d'aquests materials radica en què estan a mig camí entre els sistemes monodimensionals i bidimensionals i tenen propietats diferents d'uns i d'altres, fet que obre un ampli camp d'estudi dins la física d'estat sòlid (*Figura 23*).

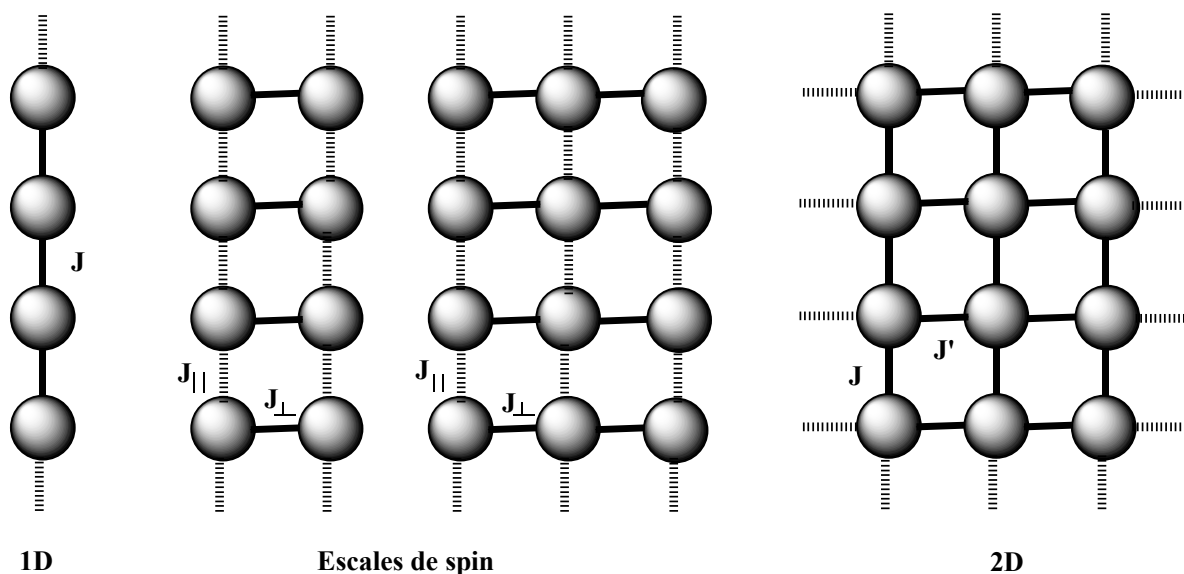


Figura 23. Esquema de sistemes d'escala de spin de dues i tres potes.

Les escales de spin amb nombre parell i senar de potes es diferencien en el seu estat fonamental. En les primeres, aquest consisteix en parells de singlets correlacionats, que es formen per l'aparellament dels electrons en els esglaons de l'escala. Aquest estat s'anomena "líquid de Luttinger".^{38,39,40,41} En canvi, les escales de spin de nombre senar de potes tenen un ordenament antiferromagnètic a baixa temperatura.^{40b} A més, segons les prediccions de la teoria, les escales de spin de nombre parell de potes poden esdevenir superconductores al dopar-les. De fet, ja hi ha un compost inorgànic en el qual s'ha observat aquest fenomen.⁴²

Amb l'objectiu d'obtenir noves escales de spin moleculars o nous compostos en els que puguin coexistir propietats magnètiques i elèctriques, es van sintetitzar i caracteritzar noves SIR utilitzant dues estratègies diferents:

- i) Modificant el donador tetratiafulvalènic.
- ii) Modificant el complex ditiolat.

Totes les sals es van obtenir mitjançant l'electrocristal·lització utilitzant CH_2Cl_2 com a dissolvent.

Degut a que alguns anions $[M(\text{mnt})_2]^-$ ($M=\text{Ni}, \text{Pt}$) són bons acceptors,* serà important, abans de començar a analitzar les propietats d'aquestes sals, caracteritzar totalment l'estat d'oxidació de les molècules de donador i d'acceptor, ja que aquest afecta al comportament elèctric i magnètic de les sals. És un fet conegut que en alguns casos quan l'anió té un caràcter acceptor pot haver una transferència de càrrega del donador a l'anió durant el procés d'electrocristal·lització,⁴³ amb la qual cosa els anions també podrien tenir valència mixta.

4.2. COMPOSTOS DERIVATS DEL DONADOR D'ELECTRONS π BMDT-TTF I COMPLEXES DE MALEONITRILDITIOLAT AMB METALLS DE TRANSICIÓ, $(\text{BMDT-TTF})_2M(\text{mnt})_2$, $M=\text{Au}$ (32), Ni (33), Pt (34)

Mitjançant la tècnica d'electrocristal·lització i utilitzant dissolucions en clorur de metilè del donador BMDT-TTF i de la sal de tetrabutylamoni $[M(\text{mnt})_2]^-$ com electròlit, en aproximadament quantitats estequiomètriques, es van obtenir després d'una setmana i aplicant un corrent constant de $1 \mu\text{A}$ cristalls en forma de plaques negres de les sals $(\text{BMDT-TTF})_2M(\text{mnt})_2$, a on $M= \text{Au}$ (32), Ni (33), Pt (34).

Es va determinar l'estructura cristal·lina de les tres sals per difracció de raigs X en monocristall. Els paràmetres cristal·logràfics es mostren a la *Taula 4*. Les tres sals són pràcticament isoestructurals i cristal·litzen en el sistema triclínic. A la *Figura 24* es troba representada l'estructura molecular de la sal amb Ni. En les tres sals les unitats $[M(\text{mnt})_2]$ estan gairebé planes, en canvi, els àtoms de carboni externs de les molècules de BMDT-TTF es desvien del pla molecular amb un angle que varia de 28 a 40°.

* Per voltametria cíclica de les sals de partida de tetrabutylamoni s'obté: $E_{1/2}$ per $\text{Pt}(\text{mnt})_2^- \leftrightarrow \text{Pt}(\text{mnt})_2^{2-} = 0.32 \text{ V}$ i per $\text{Ni}(\text{mnt})_2^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{mnt})_2^{2-} = 0.35 \text{ V}$ vs Ag/AgCl en CH_2Cl_2 .

Taula 4. Dades cristal·logràfiques, paràmetres d'enregistrament de l'espectre i d'afinament de les estructures de les sals $(BMDT-TTF)_2M(mnt)_2$ 32-34

SIR	(BMDT-TTF) ₂ Au(mnt) ₂ 32	(BMDT-TTF) ₂ Ni(mnt) ₂ 33	(BMDT-TTF) ₂ Pt(mnt) ₂ 34
	C ₂₄ H ₈ S ₂₀ N ₄ Au	C ₂₄ H ₈ S ₂₀ N ₄ Ni	C ₂₄ H ₈ S ₂₀ N ₄ Pt
Massa Molecular	1190.51	1052.25	1188.63
T/K	223(2)	223(2)	223(2)
Dimensions /mm	0.3x0.15x0.015	0.4x0.2x0.1	0.25x0.2x0.01
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	P-1(No.2)	P-1(No.2)	P-1 (No.2)
a /Å	7.9890(3)	7.9748(3)	8.0431(3)
b /Å	9.0629(3)	8.5611(4)	8.4565(6)
c /Å	12.6676(5)	12.8436(6)	12.9562(9)
α /°	92.882(2)	90.344(3)	89.835(3)
β /°	94.161(2)	91.196(2)	90.696(4)
γ /°	96.189(2)	95.762(3)	95.508(4)
Volum /Å³	907.87(6)	872.22(7)	877.10(9)
Z	1	1	1
ρ_{calc}/g.cm⁻³	2.178	2.003	2.250
Intervals h, k, l	0-8, ±9, ±13	0-9, ±10, ±15	0-8, ±9, ±14
2θ_{max} /°	46	42	42
Reflexions	4714	3239	3375
Reflexions	2514	1849	1879
Reflexions >2σ(I)	2476	1754	1824
R1	0.0240	0.0343	0.0538
wR2	0.0601	0.0868	0.1346

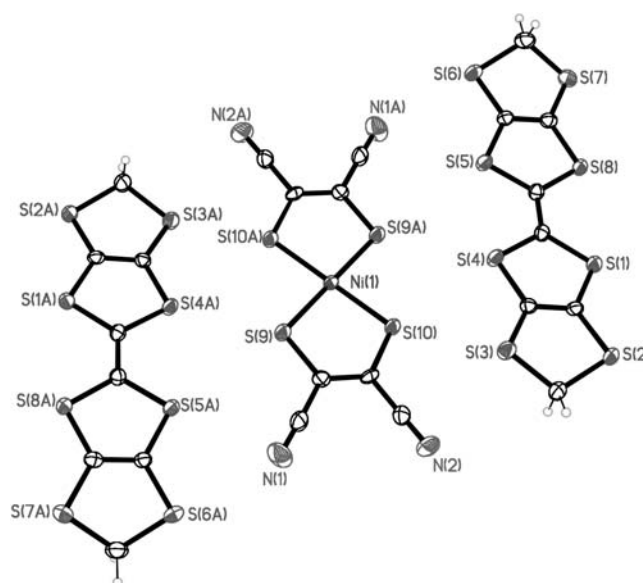


Figura 24. Estructura molecular de la sal $(BMDT-TTF)_2Ni(mnt)_2$.

La projecció de l'empaquetament cristal·lí de la sal amb Ni **33** es mostra a la *Figura 25*. Les tres sals cristal·litzen formant apilaments mixtes al llarg de la direcció *a-b* alternant dues molècules de donador amb una del complex aniónic (ADDA). Considerant la direcció *a*, les molècules de BMDT-TTF formen cadenes de dímers en les quals es troben interaccions S...S curtes intra- i inter-dímers. També es poden trobar distàncies curtes sofre-sofre entre les molècules de donador al llarg de les direccions *b* i *c*, tot i que electrònicament són menys importants ja que es tracten d'interaccions laterals en les que principalment es troben implicats sofres externs que tenen una menor contribució en l'HOMO de la molècula. Finalment, també trobem interaccions S...S entre molècules d'anió i donador (*Taula 5*).

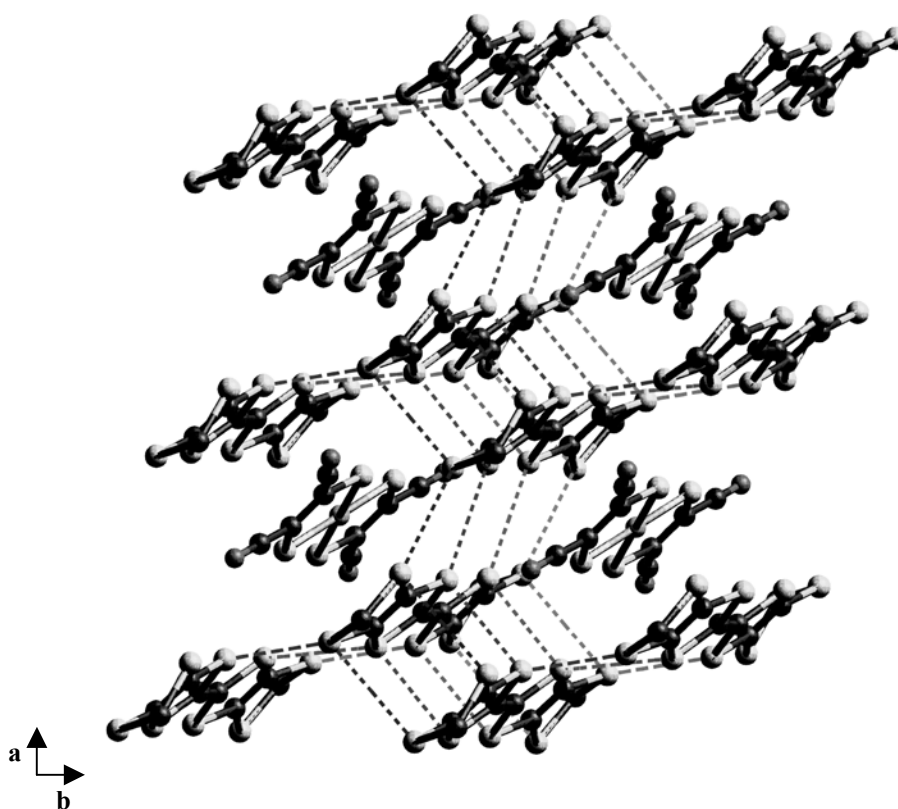


Figura 25. Vista de l'empaquetament de la sal $(BMDT-TTF)_2Ni(mnt)_2$ al llarg de l'eix *c*.

Taula 5. Distàncies curtes S...S en les sals (BMDT-TTF)₂M(mnt)₂ 32-34.

Distàncies S...S (Å)	(BMDT-TTF) ₂ Au(mnt) ₂ 32	(BMDT-TTF) ₂ Ni(mnt) ₂ 33	(BMDT-TTF) ₂ Pt(mnt) ₂ 34
<i>Intradímer</i>	3.564, 3.594, 3.937, 3.952	3.395, 3.405, 3.819, 3.861	3.406, 3.415, 3.842, 3.877
<i>Interdímer al llarg d'a</i>	3.557, 3.649, 3.904	3.468, 3.636, 3.893	3.486, 3.674, 3.887
<i>Interdímer al llarg de b</i>	3.622, 3.834	3.439, 3.688	3.429, 3.699
<i>Interdímer al llarg de c</i>	3.623, 3.644	3.494, 3.720	3.609, 3.778
<i>BMDT-TTF...[M(mnt)₂]</i>	3.513, 3.559, 3.590 3.723, 3.796, 3.892, 3.894, 3.954, 3.996	3.439, 3.492, 3.526, 3.563, 3.564, 3.818, 3.855, 3.883, 3.916	3.438, 3.480, 3.508, 3.587, 3.635, 3.821, 3.829, 3.890, 3.901

Com hem dit abans, és important conèixer l'estat d'oxidació de l'anió en les sals formades. Per tal d'estudiar-ho es va fer servir tant la freqüència de vibració d'estirament de l'enllaç CN, $\nu(\text{CN})$, com la distància d'enllaç M-S, que són sensibles a la càrrega de l'anió. Best i col. van estudiar la dependència de la $\nu(\text{CN})$ amb la càrrega (-1 a -3) dels complexos que contenen $\text{M}(\text{mnt})_2^-$.⁴⁴ Aquesta freqüència augmenta uns $15 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ en l'oxidació del monoanió al dianió. D'altra banda, és ben sabut que la geometria dels complexos varia amb la població electrònica dels seus orbitals moleculars. Concretament, la distància d'enllaç M-S és molt sensible a l'estat d'oxidació formal del metall.^{32,45,46,47,48,49,50,51,52,53}

Comparant els modes de vibració $\nu(\text{CN})$ i les distàncies d'enllaç M-S de les sals de BMDT-TTF amb altres sals conegudes i ben caracteritzades basades amb els anions $[\text{M}(\text{mnt})_2]^{n-}$ (Taula 6), podem concloure que mentre que en la sal (BMDT-TTF)₂Au(mnt)₂ l'anió té una càrrega formal de -1, tot sembla indicar que en les sals corresponents amb Ni i Pt la càrrega de l'anió és de -2.

La presència en l'espectre de Vis-NIR de la sal $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ d'una banda A centrada a 3500 cm^{-1} , característica dels sistemes de valència mixta,¹¹ està d'acord amb l'estequiometria 2:1 trobada per aquesta sal i amb l'anterior assignació de la càrrega del complex metàl·lic, ja que això comporta una càrrega mitja de +0.5 en les molècules de BMDT-TTF. Per altra banda, en l'espectre de Vis-NIR de la sal $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Ni}(\text{mnt})_2$ no s'observa banda A, sols es veu una banda B, fet que confirma el seu caràcter iònic (totes les molècules de donador tenen una càrrega de +1). Tenint en compte els resultats anteriors, per la sal $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Pt}(\text{mnt})_2$ esperariem obtenir un espectre de Vis-NIR molt similar al de la sal corresponent amb Ni. No obstant, en l'espectre d'aquesta sal es va observar una banda A inesperada per una sal completament iònica. Una possible explicació podria ser que tenim diferents estats de valència en la sal o bé una barreja de fases en la mostra.

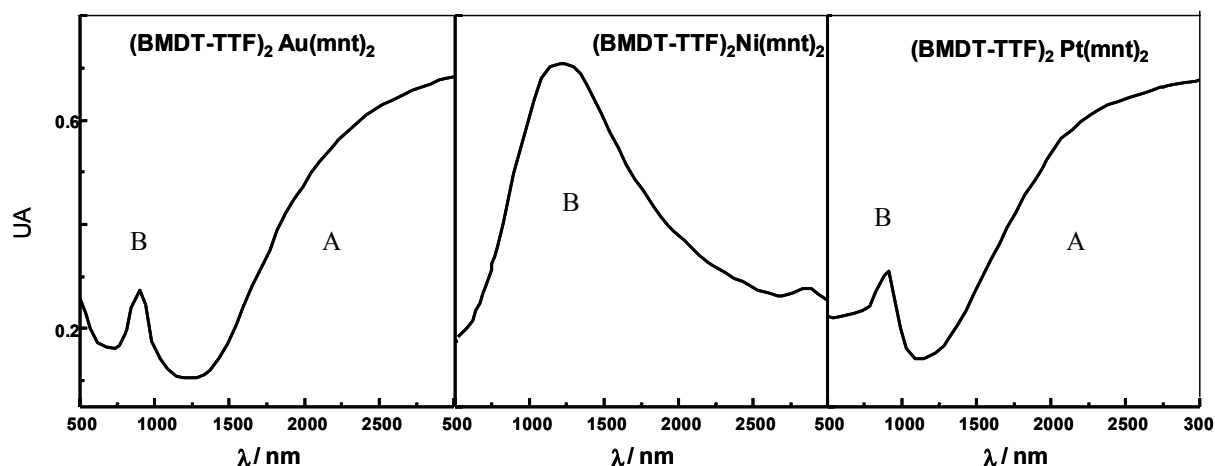


Figura 26. Espectres Vis-NIR de les sals $(\text{BMDT-TTF})_2\text{M}(\text{mnt})_2$ 32-34.

Taula 6. Freqüències de vibració CN, distàncies d'enllaç M-S i càrrega dels anions $[M(mnt)_2]^{n-}$ en diferents sals.

Anió	Catió	$\nu(\text{CN}) \text{ cm}^{-1}$	$d(\text{M-S}) \text{ \AA}$	Càrrega anió	Ref.
<i>Au(mnt)</i> ₂	Solució	2213,2226		-1	44
		2195		-2	44
	Bu ₄ N	2208, 2222		-1	44
	Et ₄ N		2.307, 2.305, 2.312, 2.300,2.308, 2.309	-1	54
	Perilè		2.308, 2.322	-1	55
	BET-TTF ^a	2222	2.308, 2.302	-1	43
	NMPZ ^b		2.327, 2.310, 2.316		
	DT-TTF	2204, 2216	2.317, 2.320	-1	34
	BMDT-TTF	2208, 2222	2.312, 2.310	-1	-
	EDT-TTF	2208, 2222	2.300, 2.309, 2.314,	-1	-
	TTDM-TTF	2206, 2222	2.316	-1	-
<i>Ni(mnt)</i> ₂	Solució	2211, 2226(sh)		-1	44
		2195, 2213(sh)		-2	44
	Bu ₄ N	2206, 2220(sh)		-1	34
		2197, 2216(sh)		-2	44
	Et ₄ N	2194(sh),2210	2.148, 2.151,2.149	-1	44, 46
		2195, 2205(sh)	2.177, 2.171	-2	44, 56
	Perilè		2.146, 2.135	-1	55
	NMPZ ^b		2.142, 2.141, 2.139, 2.134, 2.137	-1	57
			2.158, 2.175	-2	58
	DT-TTF	2205	2.144, 2.155	-1	34
BMDT-TTF	2177, 2193,	2.175, 2.2176	-2	-	
	2212				
EDT-TTF	2208	2.144, 2.143	-1	-	
TTDM-TTF	2182, 2190,	2.172, 2.175	-2	-	
	2212				
<i>Pt(mnt)</i> ₂	Solució	2204(sh), 2215		-1	44
		2189(sh), 2200		-2	44
	Bu ₄ N	2207	2.262, 2.256, 2.265,	-1	34, 59
		2188(sh), 2197	2.290, 2.282	-2	44, 53
	Et ₄ N		2.261, 2.274, 2.270 2.259	-1	
	Perilè	2207	2.262, 2.260	-1	55
	BET-TTF ^a	2194, 2181(sh)		-2	43
	DT-TTF	2205.0	2.269, 2.275	-1	34
	BMDT-TTF	2180, 2196,	2.290, 2.291	-2	-
		2208			
EDT-TTF	2210	2.265, 2.244	-1	-	
TTDM-TTF	2183, 2192,	2.282, 2.285	-2	-	
	2206				

a) Bisetiletio-tetratiafulvalè; b) N-Metilfenazinium.

Degut a que els anions $[Au(mnt)_2]^-$ i $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ són diamagnètics, les propietats magnètiques de les corresponents sals $(BMDT-TTF)_2M(mnt)_2$ **32** i **33** provenen sols dels spins en les cadenes de dímers de BMDT-TTF. La dependència de la susceptibilitat magnètica per la temperatura ($\chi_p \cdot T$) amb la temperatura en l'interval 2-300 K i tenint en compte una contribució diamagnètica de 4.98×10^{-4} emu/mol per la sal amb Au i 4.96×10^{-4} emu/mol per la de Ni (estimades segons les constants tabulades de Pascal), es troba representada a la *Figura 27*.

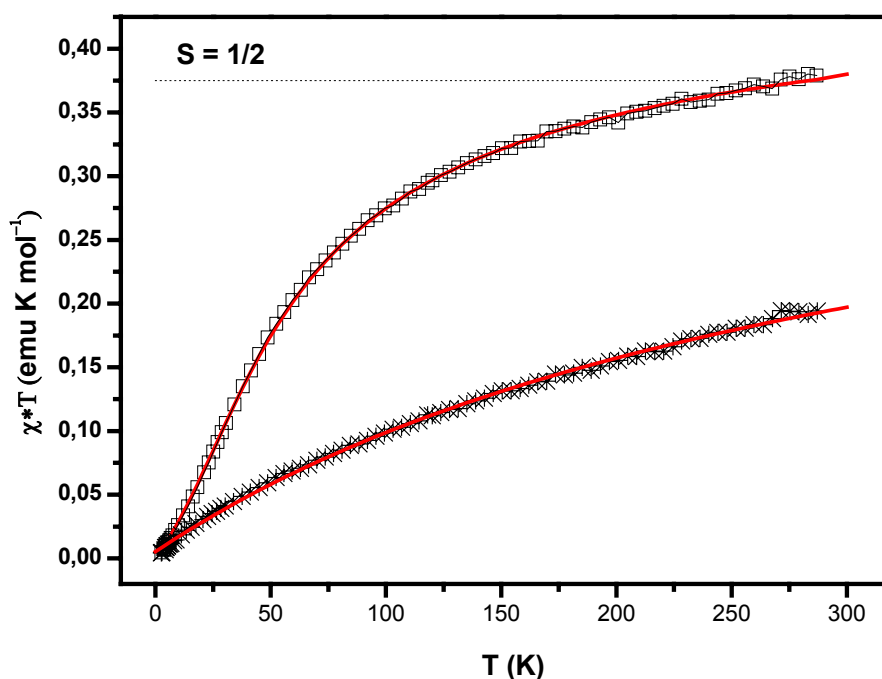


Figura 27. Dependència de $\chi_p \cdot T$ envers la temperatura per la sal $(BMDT-TTF)_2Au(mnt)_2$ (\square) i $(BMDT-TTF)_2Ni(mnt)_2$ (*). Les línies contínues són els ajustos al model de cadena uniforme antiferromagnètica de Heisenberg modificada amb camp molecular i a la llei de Curie-Weiss, respectivament.

El valor $\chi_p \cdot T$ obtingut a temperatura ambient en la sal $(BMDT-TTF)_2Au(mnt)_2$ clarament confirma que hi ha un únic spin per fórmula molecular i que, a més, els electrons en les unitats de BMDT-TTF es troben localitzats i sense interaccionar a aquesta temperatura. Podem considerar com a unitats portadores de spin els dímers de donadors $(BMDT-TTF)_2^+$, amb un spin $S = 1/2$. Aquests dímers poden interaccionar magnèticament entre ells al llarg de l'eix cristal·logràfic *a* seguint una cadena monodimensional antiferromagnètica. Encara que a partir de l'estructura cristal·lina es

pot veure que també hi ha interaccions laterals S··S en les altres dues direccions, aquestes són més dèbils. Així, s'ha pogut ajustar la susceptibilitat magnètica de la sal al model de Heisenberg per una cadena uniforme antiferromagnètica⁶⁰ i modificada amb un camp molecular (*Figura 27*):

$$\text{Variable auxiliar: } x = \frac{|J_1|}{K_B \cdot T}$$

$$\chi_{1D} = \frac{C}{T} \cdot \left(\frac{0.25 + x + x^2}{1 + x + x^2 + x^3} \right)$$

$$\chi \cdot T = \frac{\chi_{1D} \cdot T}{1 - \left[\frac{4 \cdot z}{3} \cdot \frac{\theta}{K_B} \right] \cdot \chi_{1D}}$$

$$\begin{aligned} \text{A on les constants del polinomi són: } & A= 0.14995 \quad B= 0.30094 \\ & C = 1.9862 \quad D= 0.68854 \quad E = 6.0626 \end{aligned}$$

la constant C: $C = \frac{N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2}{K_B} = 1.5$ per $g = 2$,

i z el número de molècules veïnes amb les que hi ha interacció en les altres direccions fora de la cadena (en aquest cas serà 4).

El resultat de l'ajust ens dona les següents constants d'acoblament:

$$\begin{aligned} J_1/K_B &= -29.5 \text{ K} \\ \theta &= -11.1 \text{ K} \\ (r^2 &= 0.999) \end{aligned}$$

En la sal (BMDT-TTF)₂Ni(mnt)₂ totes les molècules de BMDT-TTF tenen spin ½ i per tant les interaccions magnètiques al llarg de les cadenes de dímers haurien de seguir el model de cadena alternada. En aquest cas, el baix valor $\chi_p \cdot T$ a temperatura ambient ja ens dona una idea de que les interaccions antiferromagnètiques que predominen en el sòlid són molt fortes. Els intents d'ajustar la corba a una cadena alternada 1D antiferromagnètica⁶¹ no van resultar satisfactoris indicant-nos que possiblement les interaccions en les altres direccions són força importants i, consegüentment, ens trobem davant d'un sistema amb dimensionalitat magnètica

elevada. A la *Figura 27* es mostra un ajust del magnetisme a una llei Curie-Weiss en tot l'interval de temperatures estudiat, donant lloc a una alta constant de Weiss negativa de -273 K ($r^2 = 0.998$).

L'espectre d'EPR de les sals $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ i $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Ni}(\text{mnt})_2$ confirma el caràcter diamagnètic d'aquests anions, ja que sols s'observa un senyal estret amb un factor de Landé (g) característic dels cations radicals de derivats de TTF.^{27,28} Els paràmetres d'EPR (factor g i amplada de línia pic a pic, ΔH_{pp}) a temperatura ambient en les diferents orientacions dels monocristalls es troben recollits a la *Taula 7*. Com es pot veure, el valor de g mínim observat per aquestes sals és pròxim al valor de l'electró lliure (2.0023), tal i com s'espera per aquest tipus de donadors quan el camp magnètic aplicat està orientat paral·lelament a l'eix perpendicular al pla de la molècula, ja que aleshores la contribució spin-orbital és molt petita. També es va estudiar la dependència amb la temperatura d'aquests paràmetres del senyal d'EPR fins a 4K i no s'observaren canvis significatius que poguessin donar indicis d'alguna transició de fase.

Taula 7. Paràmetres d'EPR de les sals $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ i $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Ni}(\text{mnt})_2$.

		$(\text{BMDT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$	$(\text{BMDT-TTF})_2\text{Ni}(\text{mnt})_2$
<i>màx</i>	g	2.0114	2.0143
	ΔH_{pp} (G)	9.15	6.7
<i>interm</i>	g	2.0085	2.0076
	ΔH_{pp} (G)	7.29	5.2
<i>mín.</i>	g	2.0010	2.0024
	ΔH_{pp} (G)	6.86	5.0

En l'espectre d'EPR de la sal $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Pt}(\text{mnt})_2$ s'observa un sol senyal ample amb un factor g de 2.0042 i una amplada de línia de 145 G. Això es pot explicar per la presència d'interaccions magnètiques entre el donador i l'anió paramagnètic. Aquest resultat verifica l'anterior sospita de que s'havien obtingut barreges de fases o valències mixtes en l'anió. Actualment, s'està treballant en la completa caracterització d'aquesta sal.

La sal $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ té una conductivitat a temperatura ambient de $3.9 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ i segueix un comportament semiconductor amb una energia d'activació de 0.31 eV (*Figura 28*). El baix valor de la conductivitat i el comportament

semiconductor és degut a l'alta localització dels spins en els dímers, tal i com s'ha vist en l'estudi de les propietats magnètiques.

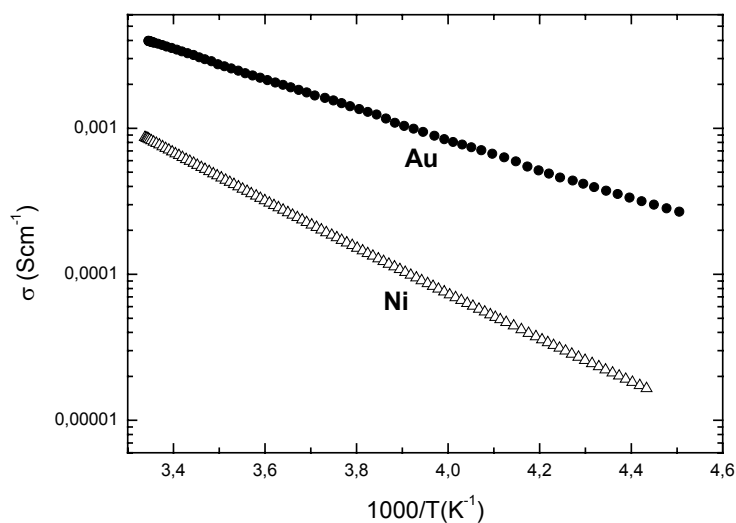


Figura 28. Dependència de la conductivitat amb la temperatura per les sals $(\text{BMDT-TTF})_2\text{M}(\text{mnt})_2$ ($M = \text{Au}, \text{Ni}$).

El poder termoelèctric, S , per aquesta mateixa sal és positiu en tot l'interval de temperatures estudiat (300-175 K), tal i com era d'esperar per molècules de BMDT-TTF parcialment oxidades. La variació de S amb la temperatura demostra el seu caràcter semiconductor (Figura 29).

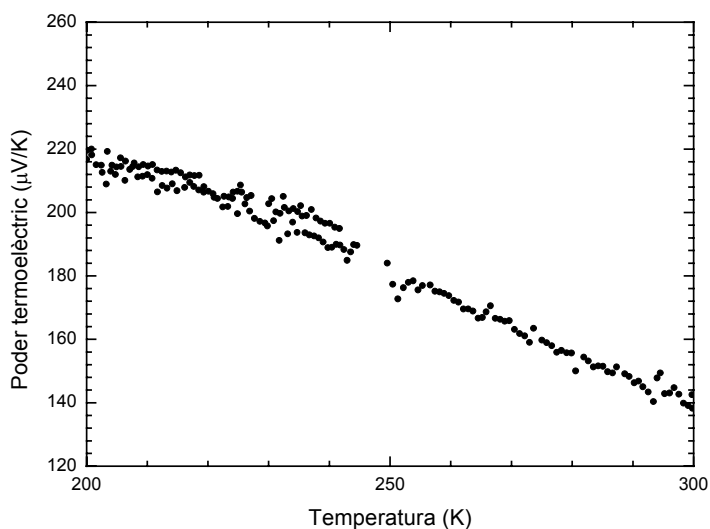


Figura 29. Poder termoelèctric envers la temperatura per la sal $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$.

D'acord amb el seu caràcter completament iònic, la conductivitat a temperatura ambient de la sal $(BMDT-TTF)_2Ni(mnt)_2$ és de $8.8 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ i disminueix dràsticament en disminuir la temperatura (*Figura 28*). En aquest cas, el poder termoelèctric és negatiu a temperatura ambient ($-740 \mu\text{V/K}$) com és característic d'una sal completament iònica

4.3. COMPOSTOS DERIVATS DEL DONADOR D'ELECTRONS π EDT-TTF I COMPLEXES DE MALEONITRILDITIOLAT AMB METALLS DE TRANSICIÓ, $(EDT-TTF)M(mnt)_2$, $M=Au$ (35), Ni (36), Pt (37)

La síntesi dels compostos $(EDT-TTF)M(mnt)_2$, amb $M = Au$ (35), Ni (36) i Pt (37), es va dur a terme mitjançant l'electrocristal·lització en les mateixes condicions que les utilitzades per les sals de $(BMDT-TTF)_2M(mnt)_2$. Es van obtenir cristalls en forma de plaques negres que van poder ser caracteritzats per difracció de raigs X de monocristall. Les dades cristal·logràfiques, els paràmetres d'enregistrament de l'espectre i d'afinament de l'estructura més rellevants estan recollits a la *Taula 8*. Les sals amb Ni i Pt són isoestructurals i cristal·litzen en el grup espacial monoclínic $C2/c$, mentre que la sal amb Au cristal·litza en el sistema triclínic $P(-1)$. Les estructures moleculars estan representades a les *Figures 30 i 31*.

Les sals amb Ni i Pt cristal·litzen formant apilaments al llarg de l'eix c en els que s'alternen molècules de EDT-TTF amb molècules de $[M(mnt)_2]$. Els apilaments s'empaqueten de forma que cada molècula del donador queda envoltada de sis de l'anió i a l'inrevés (*Figura 32*). Aquesta estructura està estabilitzada per la presència de dos tipus d'interaccions $N \cdots H-C$ en el pla ab entre els grups CN de l'anió i els hidrògens del donador (*Figura 33*) Les distàncies i angles d'aquestes indiquen que es tracten d'interaccions intermoleculars de tipus de pont d'hidrogen: per la sal 36: **a**: $N \cdots C = 3.331 \text{ \AA}$, $\theta(C-H \cdots N) = 169^\circ$; **b**: $N \cdots C = 3.551 \text{ \AA}$, $\theta(C-H \cdots N) = 169^\circ$; i per la sal 37: **a**: $N \cdots C = 3.366 \text{ \AA}$, $\theta(C-H \cdots N) = 168^\circ$; **b**: $N \cdots C = 3.585 \text{ \AA}$, $\theta(C-H \cdots N) = 168^\circ$). A més, també hi ha distàncies curtes $S \cdots S$ dins dels apilaments ($3.790 \text{ \AA} < S \cdots S < 3.980 \text{ \AA}$) i entre apilaments ($3.481 \text{ \AA} < S \cdots S < 3.885 \text{ \AA}$). També es pot observar que les molècules de donador tenen la mateixa orientació dins d'un mateix apilament però estan capicuaades respecte els apilaments veïns.

Taula 8. Dades cristal·logràfiques, paràmetres d'enregistrament de l'espectre i d'afinament de les estructures de les sals (EDT-TTF) M (mnt) $_2$ ($M = Au, Ni, Pt$).

SIR	(EDT-TTF)Au(mnt) $_2$ 35	(EDT-TTF)Ni(mnt) $_2$ 36	(EDT-TTF)Pt(mnt) $_2$ 37
Fórmula	C ₁₆ H ₆ S ₁₀ N ₄ Au	C ₁₆ H ₆ S ₁₀ N ₄ Ni	C ₁₆ H ₆ S ₁₀ N ₄ Pt
Massa Molecular	771.81	633.56	769.94
T/K	223(2)	223(2)	223(2)
Dimensions /mm	0.15x0.11x0.01	0.25x0.12x0.02	0.2x0.1x0.01
Sistema cristal·lí	Triclínic	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	P-1 (No.2)	C2/c (No.15)	C2/c (No.15)
a /Å	8.7913(3)	12.8018(7)	12.8875(7)
b /Å	11.6689(6)	25.654(1)	25.848(2)
c /Å	17.1061(8)	7.8666(5)	7.8685(5)
α /°	100.949(2)	90	90
β /°	97.141(2)	120.172	120.292
γ /°	96.229(3)	90	90
Volum /Å³	1693.72(13)	2233.5(2)	2263.3(3)
Z	3	4	4
ρ_{calc}/g.cm⁻³	2.270	1.884	2.260
Intervals h, k, l	0-9, ±12, ±18	0-14, ±28, -8-7	0-14, ±28, -8-7
2θ_{max} /°	45	42	42
Reflexions enregistrades	7968	4529	4133
Reflexions independents	4434	1288	1210
Reflexions >2σ(I)	3491	1156	1078
R1	0.0440	0.0365	0.0822
wR2	0.1009	0.0943	0.1950

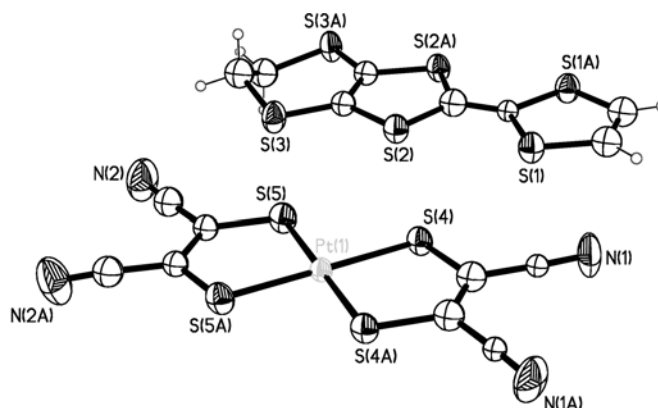


Figura 30. Estructura molecular de la sal (EDT-TTF)Pt(mnt) $_2$.

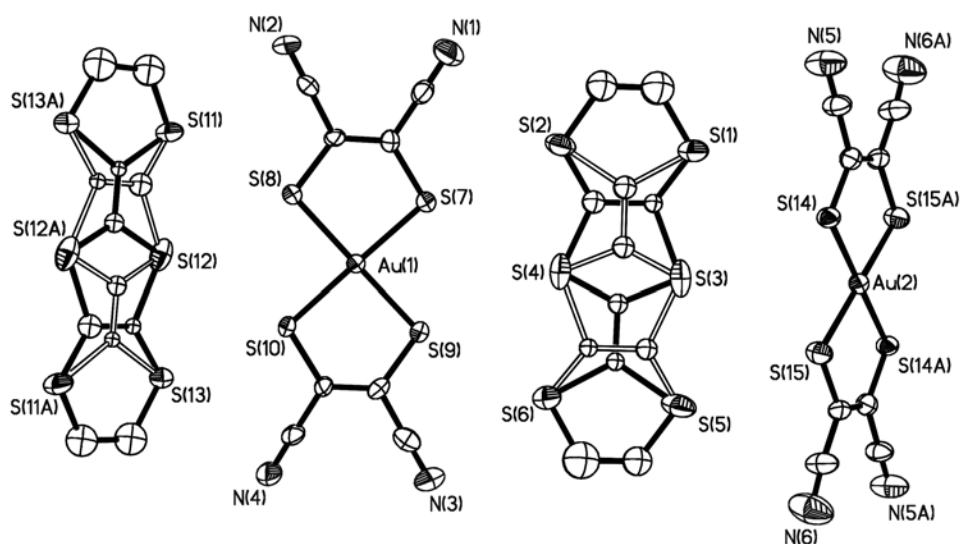


Figura 31. Estructura molecular de la sal $(EDT-TTF)Au(mnt)_2$.

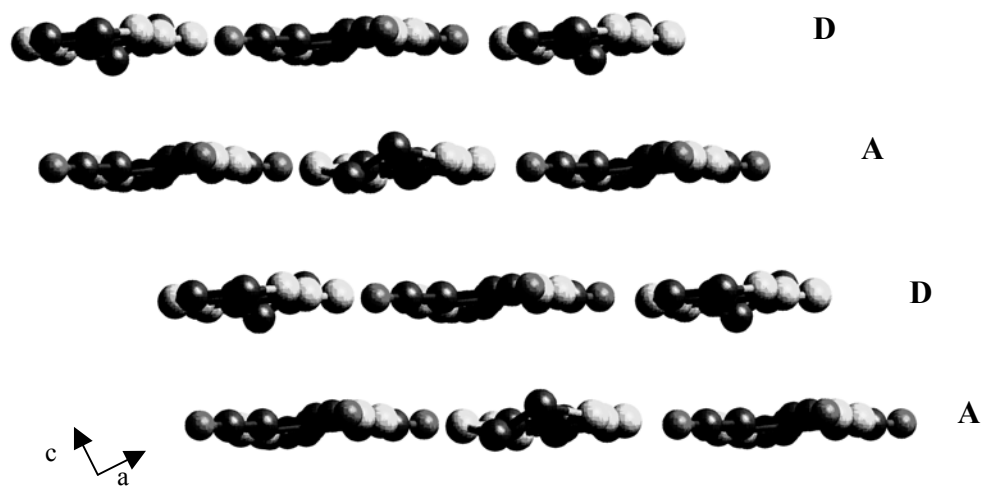


Figura 32. Projectió de la sal $(EDT-TTF)Pt(mnt)_2$ en el pla ac .

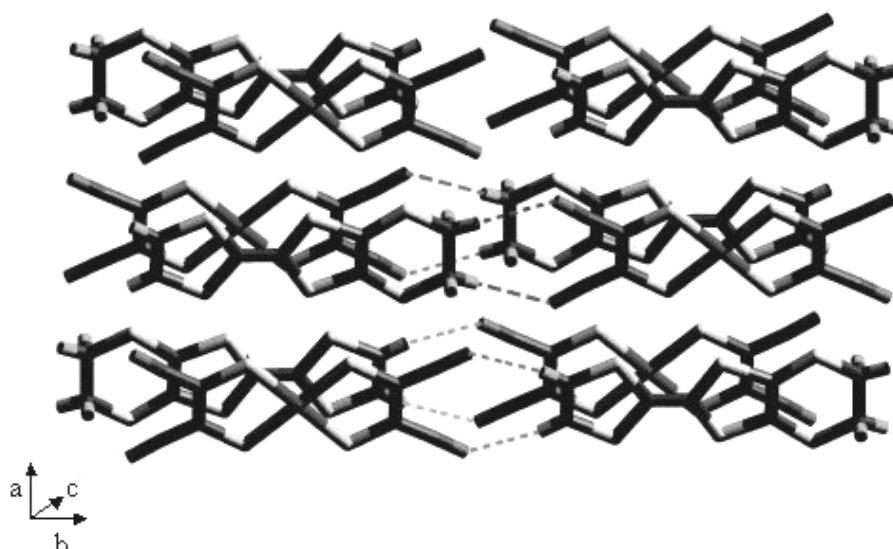


Figura 33. *Projecció de la sal (EDT-TTF)Pt(mnt) al llarg de l'eix c mostrant les interaccions C-N...H.*

Centrem-nos ara amb l'estructura cristal·lina de la sal (EDT-TTF)Au(mnt)₂. Les molècules de EDT-TTF presenten un desordre 1:1 ja que poden estar en dues orientacions diferents respecte l'eix llarg de la molècula (*Figura 31*). Aquesta sal cristal·litza també formant apilaments alternats al llarg de l'eix *a* (*Figura 34*). Considerant la seva orientació amb l'eix d'apilament *a*, hi ha dos tipus de columnes, A i B, que apareixen en la seqüència ABBA i que formen un angle de 50° entre elles. En aquest compost també es troben interaccions curtes S...S dins dels apilaments (3.60-3.98 Å) i entre apilaments (3.57-3.89 Å).

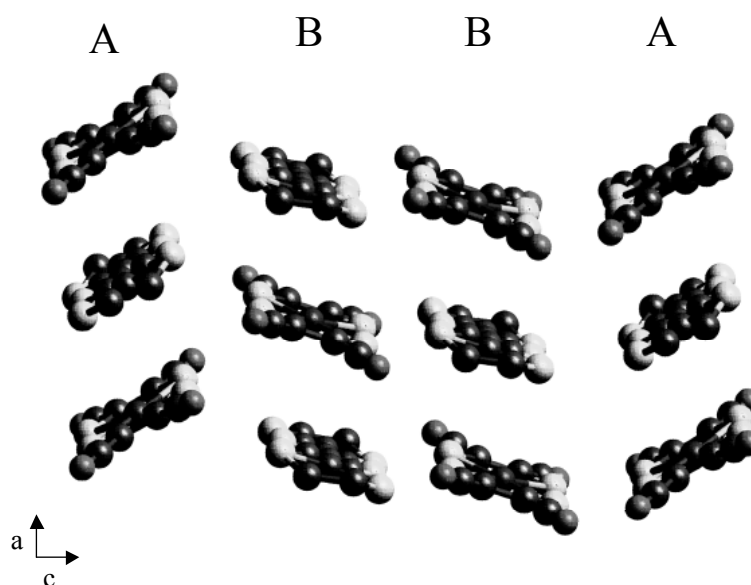


Figura 34. *Empaquetament cristal·lí de la sal (EDT-TTF)Au(mnt)₂.*

Comparant els modes de vibració $\nu(\text{CN})$ i les distàncies d'enllaç M-S de les sals de EDT-TTF **35-37** amb altres sals conegudes i ben caracteritzades basades en els anions $[M(\text{mnt})_2]^{n-}$ (Taula 6), trobem que en les tres sals els anions tenen una càrrega formal de -1 i, conseqüentment, totes elles són sals completament iòniques.

En les sals (EDT-TTF) $M(\text{mnt})_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Pt}$) els anions són paramagnètics (els complexos de ditiolat de Ni i Pt amb càrrega -1 tenen un electró desaparellat, és a dir, spin $1/2$) i, per tant, les seves propietats magnètiques tindran dues contribucions, la de l'anió i la del donador. A la Figura 35, es representa $\chi_p \cdot T$ vs T per la sal (EDT-TTF) $\text{Pt}(\text{mnt})_2$, considerant una contribució diamagnètica de 3.1×10^{-4} emu/mol.

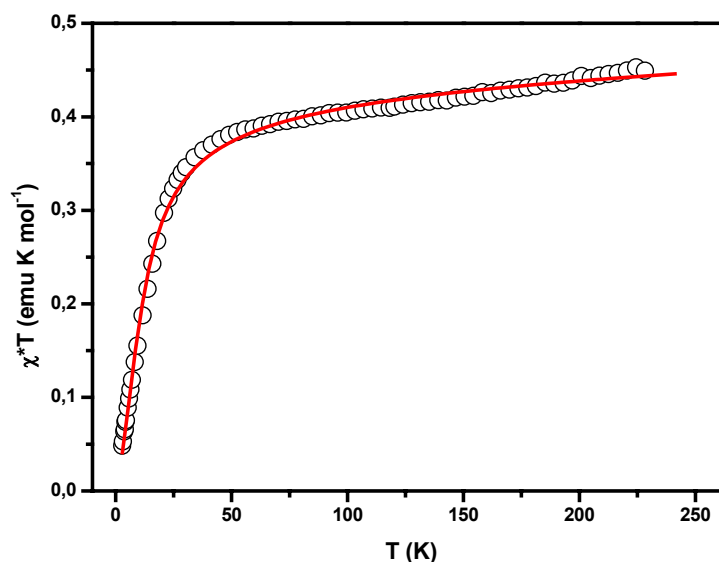


Figura 35. $\chi_p \cdot T$ vs T per la sal (EDT-TTF) $\text{Pt}(\text{mnt})_2$. La línia contínua correspon a l'ajust amb el model 1D aniferromagnètic de Heisenberg.

Com es pot veure en la Figura 35, les interaccions que predominen són antiferromagnètiques. D'acord amb l'estructura cristal·lina a on es veuen cadenes DADA al llarg de l'eix b , la susceptibilitat magnètica de les sals (EDT-TTF) $M(\text{mnt})_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Pt}$) es va ajustar satisfactòriament a un model de cadena uniforme antiferromagnètica de Heisenberg.⁶¹ Així, es troba $J/K_B = -7.5$ K ($r^2 = 0.998$) per la sal de Pt **37** i $J/K_B = -9.0$ K per la de Ni **36** ($r^2 = 0.995$).

En els espectres d'EPR obtinguts per les sals (EDT-TTF)Ni(mnt)₂ i (EDT-TTF)Pt(mnt)₂ s'observa un senyal ample amb un factor g de 2.0460 i 1.9062 i una amplada de línia de 960 G i 930 G, respectivament. Això implica que, efectivament, hi ha interaccions entre els dos centres paramagnètics. En disminuir la temperatura les amplades de línia romanen pràcticament constants, però el factor g disminueix.

Els espectres d'EPR obtinguts per un monocristall de (EDT-TTF)Au(mnt)₂ són consistents amb el caràcter diamagnètic de l'anió. Els paràmetres obtinguts, factor g i ΔH_{pp} , en les tres direccions del cristall són: 2.0139 (27.0 G); 2.0053 (20.2 G); 2.0008 (20.1 G).

4.4. COMPOSTOS DERIVATS DEL DONADOR D'ELECTRONS π TTDM-TTF I COMPLEXES DE MALEONITRILDITIOLAT AMB METALLS DE TRANSICIÓ, (TTDM-TTF)₂M(mnt)₂, M=Au (38), Ni (39), Pt (40)

Considerant els interessants i innovadors resultats que s'havien obtingut al grup amb la família de sals (DT-TTF)₂M(mnt)₂³⁴⁻³⁵ i veient que amb els donadors utilitzats en els apartats anteriors que són força diferents al DT-TTF les estructures cristal·lines de les sals resultants no eren adequades per obtenir sistemes d'escala de spin, es va decidir intentar preparar sals amb el donador disimètric tiofè-tiodimetilè-tetratriafulvalè (TTDM-TTF). Es va optar per aquest donador, que incorpora en una de les meitats de la molècula la part aromàtica del DT-TTF i en l'altra la mateixa part però no aromàtica, perquè té característiques similars al DT-TTF. D'una banda, el potencial d'oxidació del TTDM-TTF és força alt ($^{1/2}E_1=0.68$ eV) pel que en principi és més difícil d'oxidar directament amb els anions M(mnt)₂⁻. D'altra banda, tots dos donadors cristal·litzen amb el mateix tipus d'empaquetament angular, ja que aquest està controlat per l'anell aromàtic.^{28,62,63} Tenint en compte que en l'estructura de les sals (DT-TTF)₂M(mnt)₂ (M=Au, Ni, Pt) es manté el mateix tipus d'empaquetament del donador que en el compost neutre,³⁴ semblava probable que el donador TTDM-TTF es comportés de forma similar. Si fos així, es podrien obtenir nous compostos amb propietats similars als derivats del donador DT-TTF permetent així ampliar i aprofundir l'estudi dels fenòmens observats en aquesta família de sals.

La síntesi de les sals es va dur a terme per electrocristal·lització en les mateixes condicions que en els apartats anteriors. Es van obtenir cristalls en forma de barretes negres dels quals es va determinar l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X. Les tres sals amb $M=\text{Au}$ (**38**), Ni (**39**) i Pt (**40**) són isoestructurals, tal com es pot veure a la *Taula 9* a on es recullen les dades cristal·logràfiques més rellevants.

Taula 9. Dades cristal·logràfiques $(\text{TTDM-TTF})_2M(\text{mnt})_2$ ($M = \text{Au}, \text{Ni}, \text{Pt}$).

SIR	(TTDM-TTF) ₂ Au(mnt) ₂ 38	(TTDM-TTF) ₂ Ni(mnt) ₂ 39	(TTDM-TTF) ₂ Pt(mnt) ₂ 40
Fórmula	C ₂₈ H ₂₄ S ₁₆ N ₄ Au	C ₂₈ H ₂₄ S ₁₆ N ₄ Ni	C ₂₈ H ₂₄ S ₁₆ N ₄ Pt
Massa Molecular	1114.34	976.16	1112.56
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> / Å	7.024(1)	7.722(2)	7.744(2)
<i>b</i> / Å	10.078(15)	9.427(2)	9.452(2)
<i>c</i> / Å	13.247(19)	12.982(4)	12.965(4)
α / °	71.10	70.30	70.63
β / °	82.75	89.77	89.73
γ / °	84.52	72.66	73.20
Volum / Å ³	878.6(18)	844.4(3)	852.7(6)
Z	2	2	2
ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.106	1.92	2.17
R1	0.088	0.024	0.025
wR2	0.113	0.04	0.035

L'estructura molecular de la sal amb Au **38** es troba representada a la *Figura 36a*. La unitat asimètrica està formada per una molècula de TTDM-TTF i mitja d'anió i el donador no presenta desordre estructural. En contra del que s'esperava, l'empaquetament cristal·lí de les tres sals **38-40** és completament diferent al de les sals anàlogues amb el donador DT-TTF. Tal i com es pot veure a la *Figura 36b*, les molècules de TTDM-TTF s'apilen en forma de zig-zag i cap-i-cuades al llarg de l'eix *a*, de forma similar a les sals de Bechgaard.⁶⁴ Cada apilament està aïllat de l'adjacent en la direcció *b* per molècules d'anió col·locades perpendicularment als donadors. Aquesta disposició dels anions impedeix els contactes laterals entre les piles de donadors donant lloc a una estructura electrònica amb un alt caràcter monodimensional. En realitat, al llarg de la direcció *c-b* es troba un

contacte S...S molt curt (3.398 Å) entre el sofre de l'anell aromàtic d'una molècula i el de l'anell no aromàtic de la molècula situada a la pila veïna però, tenint en compte que la contribució del sofre extern de l'anell no aromàtic a l'orbital HOMO del TTDM-TTF és nul·la, és d'esperar que aquest contacte no tingui cap efecte en l'estructura electrònica de les sals (TTDM-TTF)₂M(mnt)₂.

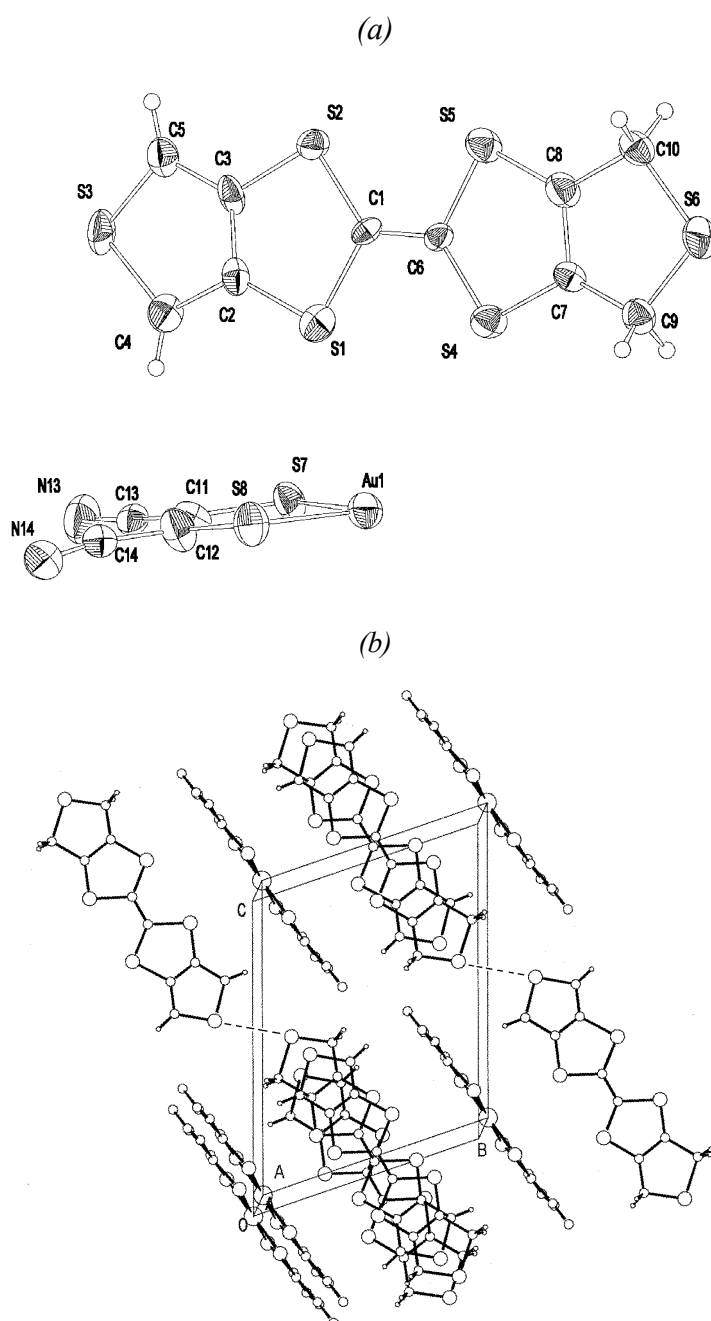


Figura 36. Estructura cristal·lina de la sal (TTDM-TTF)₂Au(mnt)₂. (a) Estructura molecular (b) Empaquetament cristal·lí. Les línies de punts indiquen els contactes S...S.

Al llarg de l'eix d'apilament sí que es troben contactes $S \cdots S < 4 \text{ \AA}$. A més, cal destacar que els apilaments no són regulars, sinó que estan formats per cadenes de dímers que es troben interaccionant fortament, sent les distàncies $S \cdots S$ intradímer per les tres sals **38-40** entre 3.39 i 3.79 Å (Figura 37).

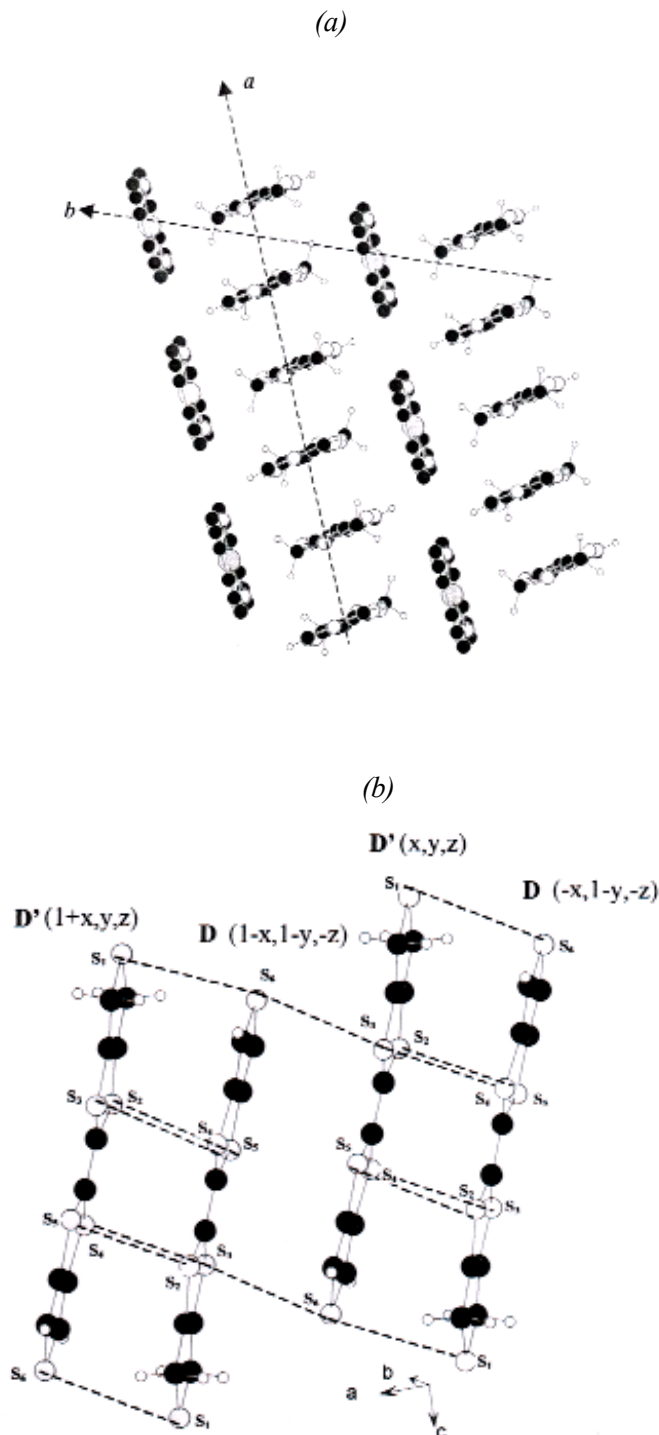


Figura 37. Estructura cristal·lina de la sal $(TTDM-TTF)_2Pt(mnt)_2$. (a) Vista al llarg del pla ab
(b) Vista dels dímers indicant els contactes $S \cdots S$.

Seguint la mateixa metodologia descrita anteriorment basada en la comparació de les distàncies d'enllaç M-S i les freqüències de vibració del grup CN, es va determinar que tant en la sal amb Ni **39** com en la de Pt **40** l'anió té una càrrega formal de -2 (Taula 6). Així, aquestes dues sals són completament iòniques i, per tant, es comportaran com aïllants de Mott-Hubbard. En canvi, la sal corresponent amb Au és de valència mixta, tal i com ho confirma la presència d'una banda A en l'espectre de NIR-Vis centrada a 3448 cm^{-1} .

La conductivitat elèctrica de la sal $(\text{TTDM-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ es va mesurar al llarg de l'eix cristal·logràfic a , que correspon a la direcció d'apilament de les molècules. El seu valor a temperatura ambient és moderadament alt, 1.6 S cm^{-1} , però presenta una variació amb la temperatura típica d'un semiconductor, amb una baixa energia d'activació de 73 meV (Figura 38). Es van fer mesures de conductivitat sota pressió per veure si es podia passar a un estat metàl·lic. Això, però, no va ser possible i es va atribuir al fet que no hi ha interaccions electròniques efectives entre els diferents apilaments, és a dir, es tracta d'un sistema quasi perfectament monodimensional. El poder termoelèctric confirma el caràcter semiconductor d'aquest compost pel fet de que augmenta en disminuir la temperatura tot i que el seu valor a temperatura ambient és baix ($30\text{ }\mu\text{V/K}$). Aquest comportament s'observa en compostos que tenen bandes semiplenes però baixa mobilitat dels electrons.

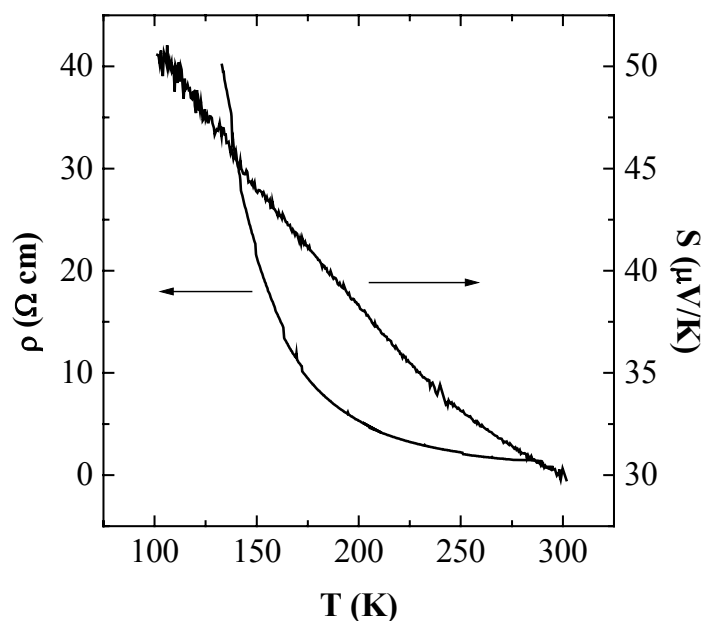


Figura 38: Variació de la resistivitat i del poder termoelèctric amb la temperatura per la sal $(\text{TTDM-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$.

De fet, l'aïllament electrònic perfecte dels apilaments de donador queda clar amb el càlcul de l'estructura de bandes per les capes de TTDM-TTF (*Figura 39*), amb el que es demostra l'absència de dispersió perpendicularment a la direcció dels apilaments. L'estequiometria 2:1 del compost **38** donaria, en principi, una banda ocupada tres quartes parts, però degut a que les molècules dimeritzen al llarg dels apilaments s'obre un *gap* a mitja banda i, conseqüentment, la banda passa a estar efectivament plena fins a la meitat. Del càlcul de l'estructura de bandes s'obté un *gap* de dimerització (Δ) de 0.027 eV i unes amplades de banda de: $W_a = 0.402$ eV, $W_b = 0.0005$ eV i $W_{b'} = 0.003$ eV. Dit en altres paraules, hi ha una gran dispersió dins de la direcció d'apilament (W_a) però aquesta és pràcticament nul·la en les direccions perpendiculars (W_b i $W_{b'}$). La superfície de Fermi associada consisteix en dues línies perpendiculars a la direcció d'apilament tal i com correspon a un sistema quasi perfectament unidimensional. Els càlculs realitzats incloent els anions $Au(mnt)_2^-$ donen els mateixos resultats.

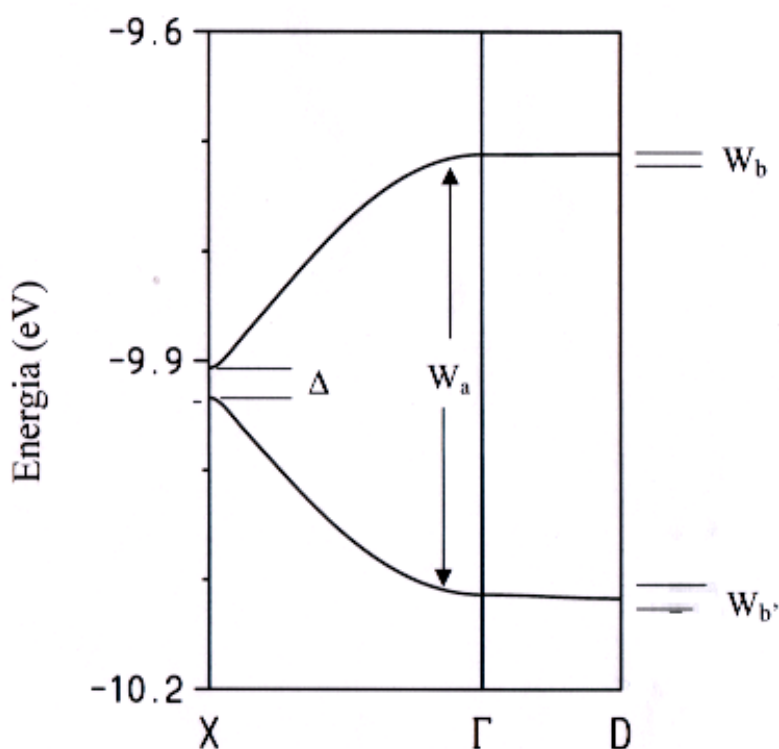


Figura 39. Estructura de bandes de les capes de TTDM-TTF en **42**.

Degut a la peculiar disposició dels anions que són perpendiculars a les molècules de donador i tenint en compte, per tant, que els orbitals LUMO dels anions són perpendiculars als HOMO dels donadors, la interacció magnètica entre els anions a través dels electrons dels donadors podria ser ferromagnètica. Desafortunadament, i en contra del que s'esperava, els complexos de Pt i Ni es redueixen i passen a un estat diamagnètic i, consegüentment, sols les molècules de TTDM-TTF contribueixen al magnetisme. Les mesures de magnetisme de les sals $(\text{TTDM-TTF})_2\text{M}(\text{mnt})_2$ ($\text{M}=\text{Ni}$, Pt) ens demostren que són diamagnètiques. Això s'explica per la forta dimerització de les molècules de TTDM-TTF. D'acord amb aquest resultat, en l'espectre d'EPR d'aquestes sals no s'observa cap senyal indicant un spin total nul.

A la *Figura 40* es mostra la variació de la susceptibilitat amb la temperatura per la sal $(\text{TTDM-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$.

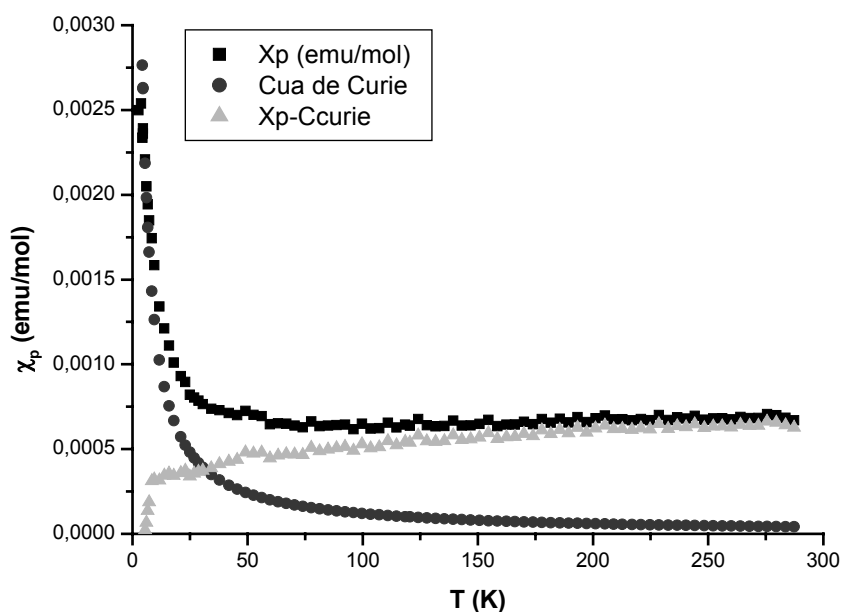


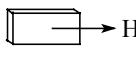


Figura 40. Variació de la susceptibilitat magnètica de la sal $(\text{TTDM-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ amb la temperatura.

Com es pot veure en la figura anterior, si es resta una contribució de cua de Curie a la susceptibilitat paramagnètica s'observa que a 10 K hi ha una brusca disminució de la susceptibilitat que podria tractar-se d'una transició de spin-Peierls.

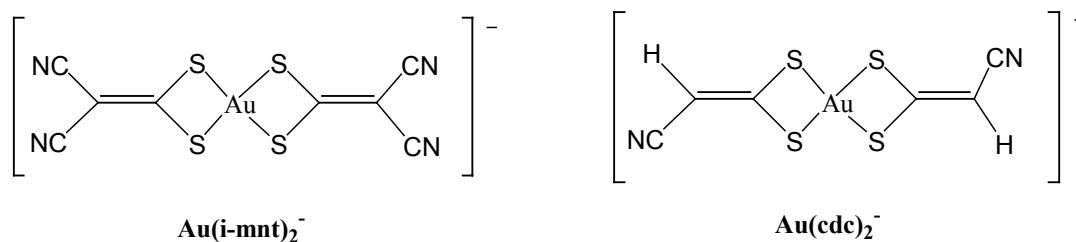
L'espectre d'EPR d'aquesta sal a temperatura ambient mostra un senyal molt estret, fet que concorda amb el fort caràcter unidimensional (*Taula 10*).

Taula 10. Paràmetres d'EPR a temperatura ambient per la sal $(TTDM-TTF)_2Au(mnt)_2$.

Orientació cristall			
factor g	2.0128	2.0071	2.0021
ΔH_{pp} (G)	11.7	10	9.4

4.5. COMPOSTOS DERIVATS DEL DONADOR D'ELECTRONS π DT-TTF I COMPLEXES D'ISO-MALEONITRILDITIOLAT I CIANODITIOCARBAMAT, $(DT-TTF)_2, Au(i-mnt)_2$ (41) I $(DT-TTF)_2Au(cdc)_2$ (42)

Fins ara, l'estratègia seguida per trobar nous sistemes que presentin escala de spin ha consistit en provar de preparar sals utilitzant sempre el mateix anió i diferents donadors d'electrons π . Malgrat que s'obtingueren així compostos amb propietats molt interessants, no fou possible obtenir sistemes magnètics equivalents al de la sal $(DT-TTF)_2Au(mnt)_2$. Per aquest motiu, es va decidir utilitzar una segona estratègia: utilitzar el mateix donador DT-TTF i intentar cristal·litzar-lo amb anions similars al complex de maleonitrilditiolat com són els anions $Au(i-mnt)_2^-$ i $Au(cdc)_2^-$. Aquests anions, a més de ser també complexos metàl·lics de ditiolat, tenen una geometria molt similar al $Au(mnt)_2^-$, és a dir, són plans i tenen una mida semblant.



4.5.1. (DT-TTF)₂Au(i-mnt)₂ (41)

Per electrocristal·lització en clorur de metilè del donador DT-TTF amb la sal de tetrabutilamoni de l'anió Au(i-mnt)₂⁻ es van obtenir cristalls en forma d'agulles molt fines que van ser caracteritzats per difracció de raigs X de monocristall com la sal (DT-TTF)₂Au(i-mnt)₂. Les dades cristal·logràfiques, els paràmetres d'enregistrament de l'espectre i d'afinament de l'estructura més rellevants es recullen a la taula següent.

Taula 11. Dades cristal·logràfiques, paràmetres d'enregistrament de l'espectre i d'afinament de l'estructura de la sal (DT-TTF)₂Au(i-mnt)₂.

SIR	(DT-TTF) ₂ Au(i-mnt) ₂ 41
Fórmula	C ₂₈ H ₈ S ₁₆ N ₄ Au
Massa Molecular	1110.31
T/K	223(2)
Dimensions /mm	0.5 x 0.04 x 0.01
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	16.494(4)
<i>b</i> /Å	3.867(1)
<i>c</i> /Å	27.161(6)
<i>α</i> /°	90.0
<i>β</i> /°	99.52(3)
<i>γ</i> /°	90.0
Volum /Å³	1708.58
Z	2
ρ_{calc}/g.cm⁻³	2.158
Intervals h, k, l	0-15, ±3, -26-25
2θ_{max} /°	40.12
Reflexions enregistrades	4674
Reflexions independents	1603
Reflexions >2σ(I)	1292
R1	0.0287
wR2	0.0516

D'aquesta manera es va trobar que aquesta sal és isoestructural amb la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ i, per tant, ofereix la possibilitat de que es comporti magnèticament com una escala de spin. La unitat asimètrica de **41** es mostra a la *Figura 41* i el seu empaquetament cristal·lí a la *Figura 42*. La seva estructura està formada per apilaments segregats de donadors i acceptors al llarg de l'eix cristal·logràfic *b*. Les piles de donadors formen parells i estan relacionades per un eix helicoidal (*Figura 42b*). Cada parell de piles de donador està envoltat de quatre d'acceptors de forma similar a les sals $\alpha\text{-(per)}_2\text{M}(\text{mnt})_2$ i $(\text{DT-TTF})_2\text{M}(\text{mnt})_2$. La distància interplanar entre les molècules de DT-TTF dins de cada apilament és de 3.867 Å. També hi ha tres contactes curts S...S entre molècules de DT-TTF d'apilaments adjacents (3.632, 3.638, 3.763 Å) i un entre apilaments no adjacents que té lloc entre els sofres dels anells de tiofè (3.583 Å), així com contactes curts S...N i S...S (3.49-3.80 Å) entre molècules de donadors i d'acceptors. Les interaccions entre apilaments adjacents de DT-TTF donen lloc a una estructura de tipus escala.

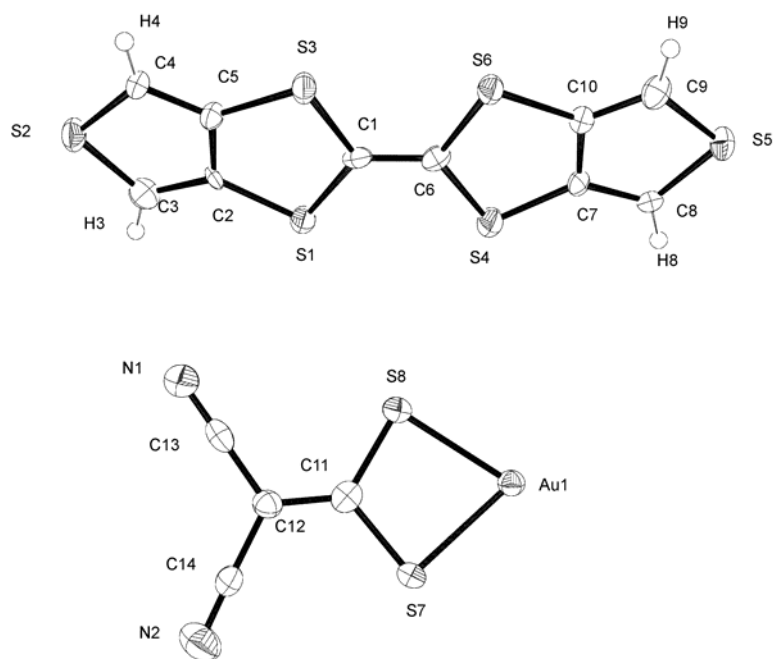


Figura 41. Unitat asimètrica de la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{i-mnt})_2$

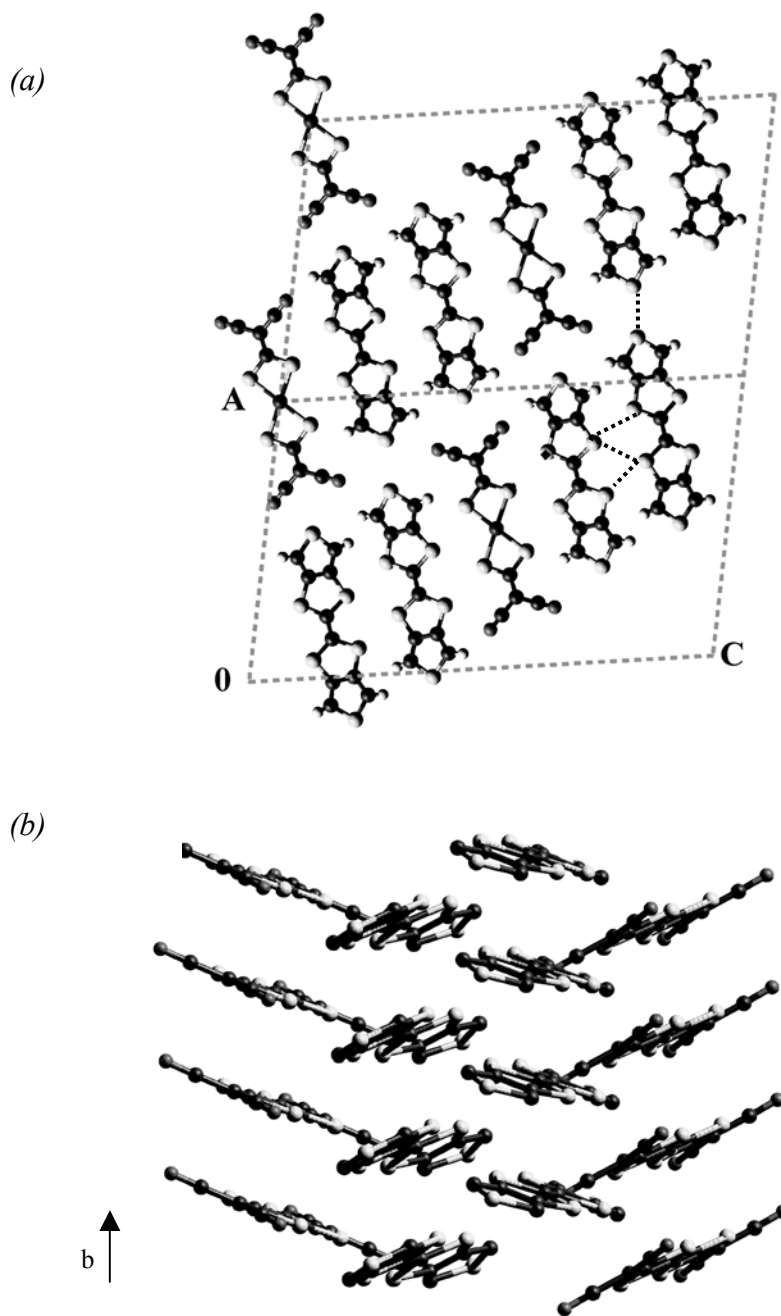


Figura 42. *Projecció de l'estructura cristal·lina de la sal $(DT-TTF)_2Au(i-mnt)_2$ (a) al pla ac (b) al pla bc.*

L'espectre de Vis-NIR confirma el caràcter de valència mixta d'aquesta sal ja que s'observa una banda A centrada a 3428 cm^{-1} .

Els càlculs de les integrals de transferència HOMO-HOMO que es van realitzar prèviament per les sals $(DT-TTF)_2M(mnt)_2$ demostraren que les interaccions $S\cdots S$ entre

apilaments no adjacents són molt inferiors a les interaccions dins dels apilaments i a les interaccions entre apilaments adjacents, el que indica que les parelles de cadenes estan pràcticament aïllades electrònicament.

Les propietats de transport d'aquesta sal són molt similars a les de la sal estudiada anteriorment $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$, amb una conductivitat a temperatura ambient de $15 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i revelant un comportament semiconductor (*Figura 43*).

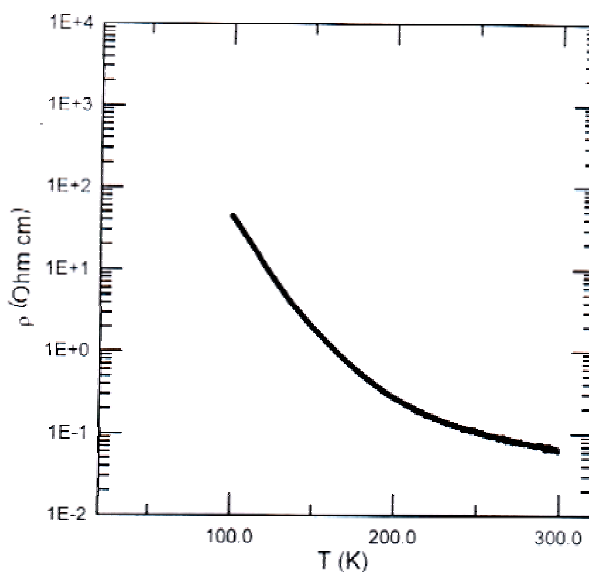


Figura 43. Variació de la resistivitat amb la temperatura per la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{i-mnt})_2$.

El poder termoelèctric de la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{i-mnt})_2$ té signe positiu, tal i com era d'esperar per molècules de DT-TTF parcialment oxidades. La variació de S amb la temperatura és molt similar a la observada per la sal amb $\text{Au}(\text{mnt})_2^-$ i indica un mecanisme de transport tipus "hopping" entre estats localitzats per sobre uns 175 K. Per sota d'aquesta temperatura es comporta com un semiconductor clàssic. Sembla doncs que, tal i com es va establir mitjançant X-Ray Scattering pel cas de la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$,³⁴ a partir d'una temperatura hi ha una dimerització dels donadors al llarg de l'eix d'apilament. En aquest cas, els dímers $(\text{DT-TTF})_2^+$ són els portadors de spin.

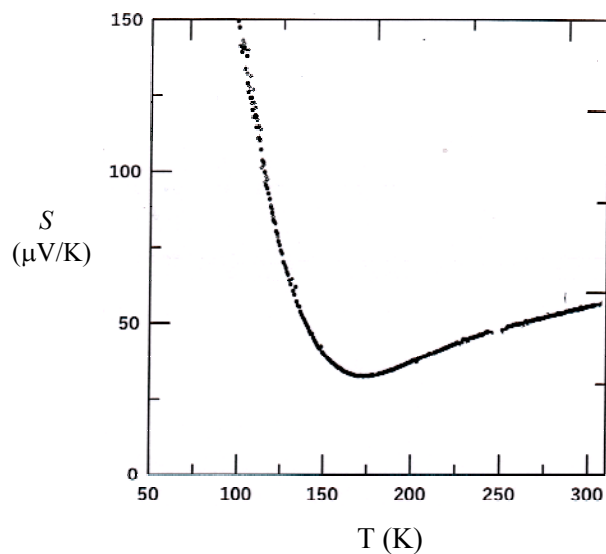


Figura 44. Variació del poder termoelèctric amb la temperatura per la sal 41.

S'han estudiat les propietats magnètiques de la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{i-mnt})_2$ per EPR. La dependència de la intensitat del senyal d'EPR amb la temperatura es mostra a la *Figura 45* juntament amb el resultat de restar una contribució de cua de Curie.

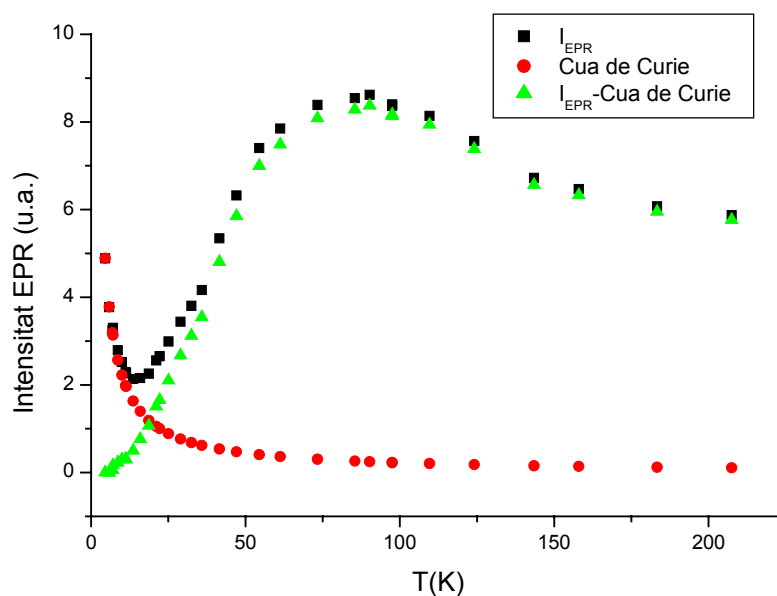


Figura 45. Variació de la susceptibilitat magnètica (EPR) de la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{i-mnt})_2$ amb la temperatura.

Tal i com s'esperava, la susceptibilitat d'aquesta sal, que és deguda únicament als electrons localitzats en les piles de DT-TTF, segueix el mateix comportament que el de la sal $(DT-TTF)_2Au(mnt)_2$. Tal i com hem dit, en aquesta darrera sal es va veure que hi ha una dimerització a escala local al llarg de l'eix d'apilament. Els electrons queden aleshores localitzats en els dímers situats en apilaments adjacents, trencant la simetria de l'eix helicoidal i formant una nova escala que té com a unitat estructural l'agrupació $(DT-TTF_2)^+$, tal com es mostra a la *Figura 46*.

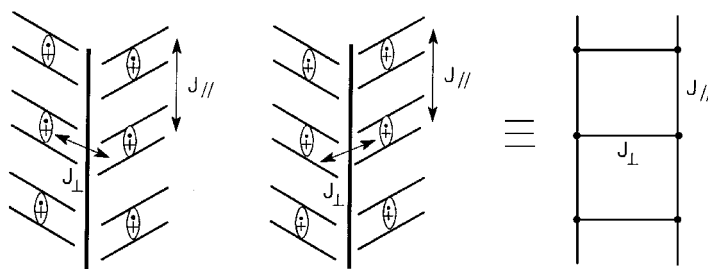


Figura 46. Esquema de les dues possibles escales de dues potes formades pels dímers $(DT-TTF_2)^+$.

La susceptibilitat de la sal $(DT-TTF)_2Au(i-mnt)_2$ **41**, es va poder ajustar a un model d'escala de spin de dues potes (*two-leg spin-ladder*) desenvolupat per Barnes i Riera,⁶¹ la qual cosa concorda amb l'estructura d'escala a on els nusos són dímers amb 1 electró localitzat. A partir de l'ajust de la susceptibilitat a baixa temperatura a l'expressió:³⁸

$$\chi_{ladder} = \alpha T^{-1/2} \exp(-\Delta/k_B T)$$

es troba un *gap* de $\Delta/k_B = 55$ K, una mica inferior al trobat per la sal amb $Au(mnt)_2^-$ (78K).

Finalment, doncs, es va aconseguir preparar un altra escala de spin orgànica. L'interès d'aquests materials radica en què les seves propietats estan a mig camí entre els sistemes monodimensionals i bidimensionals, fet que obre un ampli camp d'estudi dins la física d'estat sòlid.

Actualment, s'està aprofundint en l'estudi de les propietats magnètiques d'aquesta sal.

4.5.2. **(DT-TTF)₂Au(cdc)₂ (42)**

En les mateixes condicions d'electrocristal·lització i utilitzant ara com a contranió Au(cdc)₂⁻ es varen obtenir uns cristalls negres en forma de plaques que van ser caracteritzats per difracció de raigs X com (DT-TTF)₂Au(cdc)₂, **42**. L'estequiometria 2:1 està d'acord amb el caràcter de valència mixta que s'observa en els espectres d'infrarrog i Vis-NIR (banda A a 3100 cm⁻¹). Les dades cristal·logràfiques i paràmetres d'enregistrament i afinament de l'estructura es mostren a la taula següent.

Taula 12. Dades cristal·logràfiques, paràmetres d'enregistrament de l'espectre i d'afinament de les estructures de les sals (DT-TTF)₂Au(cdc)₂.

SIR	(DT-TTF) ₂ Au(cdc) ₂ 42
Fórmula	C ₂₄ H ₈ S ₁₆ N ₄ Au
Massa Molecular	1062.27
T/K	228(2)
Dimensions /mm	0.2 x 0.15 x 0.05
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	P-1 (No.2)
a /Å	8.192 (1)
b /Å	8.530 (2)
c /Å	12.728 (2)
α /°	77.47 (1)
β /°	71.83 (1)
γ /°	74.99(1)
Volum /Å³	0.8072(2)
Z	1
ρ_{calc}/g.cm⁻³	2.185
Intervals h, k, l	0-8, -7-8, -11-12
2θ_{max} /°	40.0
Reflexions enregistrades	2649
Reflexions independents	1500
Reflexions >2σ(I)	1432
R1	0.0333
wR2	0.0851

En aquest cas no s'obté l'estructura d'escala de spin, sinó que aquesta sal té una estructura molt similar a la de les sals $(TTDM-TTF)_2M(mnt)_2$. La unitat asimètrica d'aquesta sal es troba representada a la *Figura 47*. Així, les molècules de DT-TTF es troben apilades al llarg de l'eix *a* i cada apilament està aïllat de l'adjacent en la direcció *b* per molècules d'anió que estan perpendiculars als donadors (*Figura 48*). Al llarg de la direcció d'apilament les molècules de DT-TTF formen dímers (*Figura 49*). Hi ha interaccions S...S curtes dins dels dímers (3.674-3.860 Å) i entre els dímers (3.746 Å). És important destacar que hi ha dos contactes S...S curts entre piles en la direcció *b* (3.52 i 3.86 Å) que, a diferència del que passa en el cas de les sals amb TTDM-TTF, seran electrònicament importants ja que els sofres aromàtics contribueixen en l'orbital HOMO de la molècula.

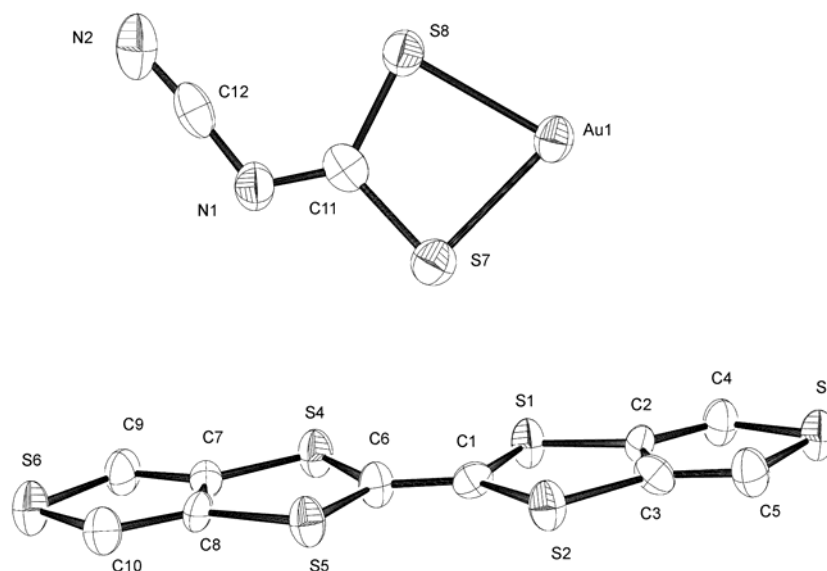


Figura 47. Unitat asimètrica de la sal $(DT-TTF)_2Au(cdc)_2$.

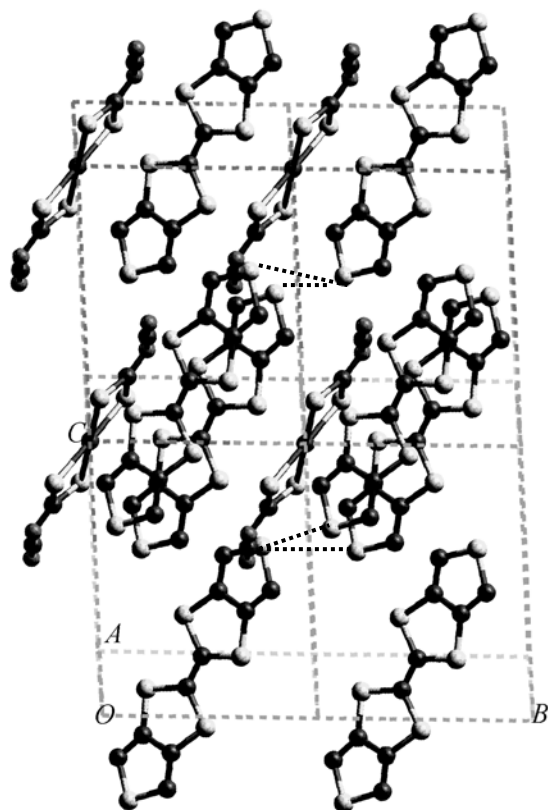


Figura 48. Vista de l'empaquetament de la sal $(DT-TTF)_2Au(cdc)_2$ indicant els contactes curts $S \cdots S$ entre apilaments.

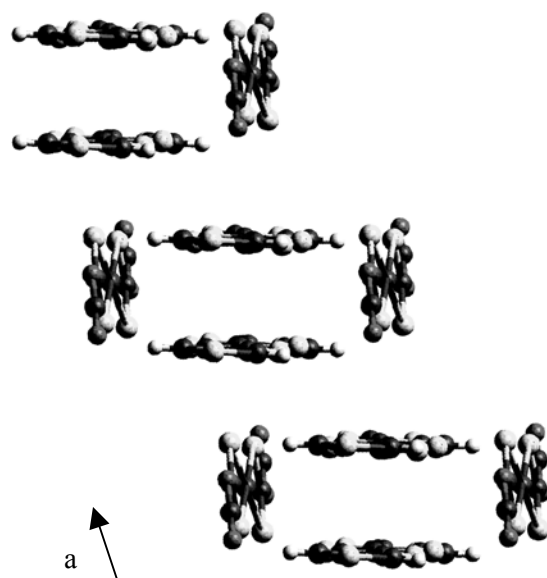


Figura 49. Vista de l'empaquetament de la sal $(DT-TTF)_2Au(cdc)_2$ al llarg de l'eix llarg de les molècules de donador

A temperatura ambient s'observa un senyal d'EPR amb un factor g de 2.0065 i una amplada de línia de 9.6 G característic de derivats de TTF's.^{27,28}

Les mesures magnètiques obtingudes tant per EPR com utilitzant una balança Faraday ens mostren que, a l'igual que es va observar per la sal $(\text{TTDM-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$, sembla produir-se una transició de spin-Peierls a 6 K. Així, la susceptibilitat roman pràcticament constant amb la temperatura, però per sota la temperatura de transició disminueix dràsticament (*Figura 50*).

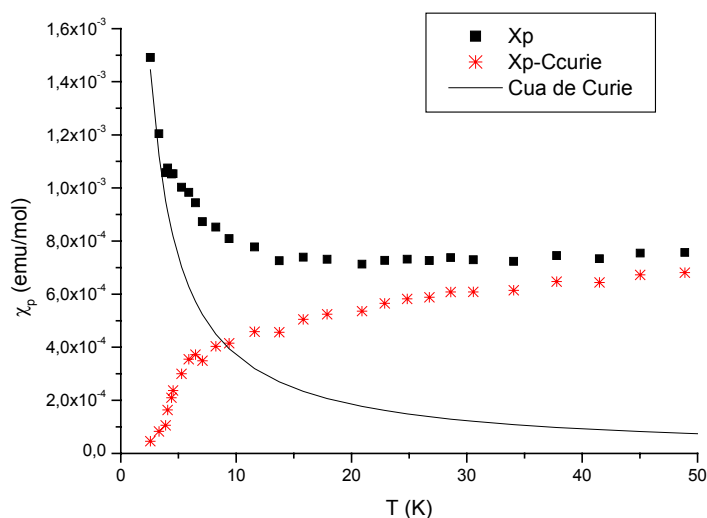


Figura 50. Variació de la susceptibilitat magnètica de la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{cdc})_2$ amb la temperatura.

La conductivitat elèctrica d'aquesta sal a temperatura ambient és de $0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, un ordre de magnitud inferior a la sal $(\text{TTDM-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$. Aquesta diferència de magnitud pot ser deguda a que el solapament dels orbitals dins dels apilaments és menor en la sal amb DT-TTF ja que els dímers estan més desplaçats entre ells. L'estudi de la variació de la conductivitat amb la temperatura mostra que es comporta com un semiconductor amb una energia d'activació de 131 meV (*Figura 51*).

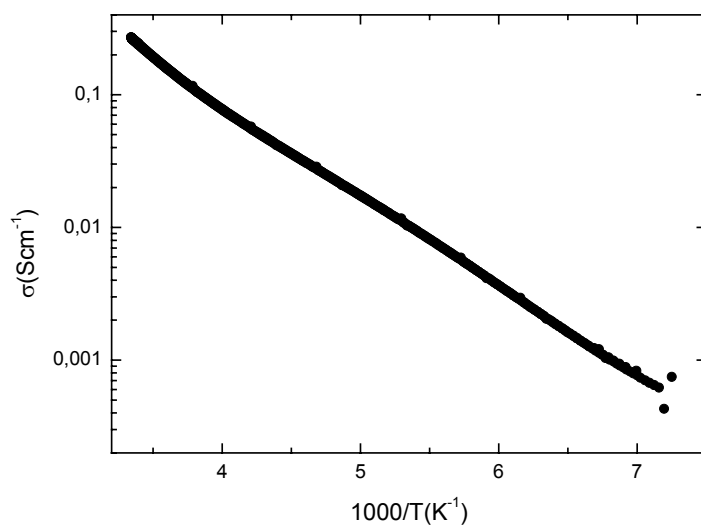


Figura 51. Variació de la conductivitat de la sal $(DT-TTF)_2Au(cdc)_2$ amb la temperatura.

Especialment interessant és el càlcul de l'estructura de bandes per tal de poder veure si les propietats elèctriques estudiades sota pressió poden donar pas a un estat metàl·lic en aquestes condicions causat pels contactes electrònics entre apilaments. A la *Figura 52* es representa l'estructura de bandes de la sal $(DT-TTF)_2Au(cdc)_2$ **42** i a la *Taula 13* es comparen els valors obtinguts pel *gap* de dimerització i per les amplades de banda de les sals $(TTDM-TTF)_2Au(mnt)_2$ **38**, $(DT-TTF)_2Au(cdc)_2$ **42** i la sal metàl·lica $(TM-TTF)_2Br$.⁶⁵

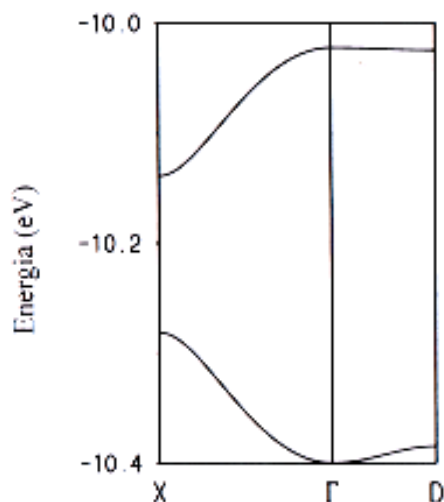


Figura 52 . Estructura de bandes de la sal $(DT-TTF)_2Au(cdc)_2$.

Taula 13. *Valors del gap de dimerització i de les amplades de bandes de les sals 38, 42 i (TM-TTF)₂Br.*

	Δ (eV)	W_a (eV)	W_b (eV)	W_b' (eV)
(TTDM-TTF) ₂ Au(mnt) ₂ (38)	0.027	0.402	0.0005	0.003
(DT-TTF) ₂ Au(cdc) ₂ (42)	0.147	0.377	0.003	0.013
(TM-TTF) ₂ Br	0.027	0.354	0.030	0.082

La diferència més important és que el *gap* de dimerització és molt més gran en la sal **42**, fet que provoca la disminució de la conductivitat. D'altra banda, encara que la sal (DT-TTF)₂Au(cdc)₂ és una mica menys 1D que la sal (TTMD-TTF)₂Au(mnt)₂, està lluny de la sal (TM-TTF)₂Br. Per tant, seguim tenint un sistema molt monodimensional electrònicament, és a dir, tot i que tenim un contacte curt S··S entre els apilaments, la interacció és molt feble. De totes maneres, serà interessant estudiar les propietats elèctriques sota pressió per veure si així es pot augmentar el solapament entre els apilaments.

RESUM

1) En l'estructura cristal·lina del donador **27** s'observa que el grup SO₂ proporciona interaccions curtes O··H-C, seguint la mateixa tendència que la trobada pels altres dos membres de la família **4** i **26**. En principi, aquests donadors semblaven interessants per la preparació de nous CTC i SIR ja que el grup funcional SO₂ podia intervenir en interaccions de tipus pont d'hidrogen, les quals podrien proporcionar interaccions anió-catió i catió-catió. No obstant, fins ara no s'han pogut obtenir cristalls prou bons de derivats d'aquests donadors.

2) S'ha obtingut la sal (TM-TTF)[Cr(NCS)₄(isoquinolina)₂] i la seva estructura cristal·lina fou determinada a 213 i 123 K. Aquesta sal cristal·litza formant capes alternades d'anions i cations en les que es troben presents interaccions S··S i π-π entre cations i anions, sent la distància més curta entre les molècules de TM-TTF i els lligands isoquinolina de 3.610 Å. Les mesures de magnetisme demostren que hi ha un ordenament ferrimagnètic amb *canting* a una T_c de 6.6 K. Les mesures d'EPR d'aquesta sal confirmen la presència d'interaccions entre els dos sub-sistemes. A més, el factor g a la T_c experimenta una brusca disminució degut a l'augment del camp magnètic intern provocat per l'ordenament magnètic.

3) Les sals (BMDT-TTF)₄[Cr(NCS)₆], (TM-TTF)₄[Cr(NCS)₆]·2CH₃CN i (TM-TTF)₄[Cr(NCSe)₆]·2CH₃CN van ser sintetitzades i caracteritzades per raigs X, NIR, Raman i EPR. Les tres sals són paramagnètiques i segueixen un comportament semiconductor amb la temperatura. A diferència del cas anterior, aquestes sals sols presenten interaccions S··S ó S··Se. Per aquest motiu es pot inferir que les interaccions π-π semblen ser les responsables de que hi hagi ordenament magnètic de llarg abast en aquest tipus de sals.

4) Prèviament al grup es va sintetitzar la sal (DT-TTF)₂Au(mnt)₂ que constituí la primera escala de spin orgànica coneguda. Amb l'objectiu d'obtenir noves escales de spin moleculars o nous compostos en els que puguin coexistir propietats magnètiques i elèctriques, es van sintetitzar i caracteritzar noves SIR utilitzant dues estratègies diferents: i) modificar el donador tetratriafulvalènic; ii) modificar el complex aniònic.

5) Les sals $(\text{BMDT-TTF})_2\text{M}(\text{mnt})_2$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ni}$) cristal·litzen formant apilaments mixtes al llarg de la direcció $a+b$ alternant dues molècules de donador amb una del complex aniónic. En la sal amb Au podem considerar com a unitats portadores de spin les molècules de donador dimeritzades $(\text{BMDT-TTF})_2^+$, amb un spin $S = 1/2$. Així, es va ajustar la susceptibilitat magnètica d'aquesta sal al model de Heisenberg per una cadena uniforme antiferromagnètica i modificada amb un camp molecular. D'altra banda, en la sal amb Ni es va determinar que la càrrega formal de l'anió és -2 i, per tant, és diamagnètic i la sal és completament iònica. En les mesures de magnetisme s'evidencia que hi ha fortes interaccions antiferromagnètiques.

6) Les sals $(\text{EDT-TTF})\text{M}(\text{mnt})_2$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ni}, \text{Pt}$) també foren preparades i cristal·litzades. Les sals amb Ni i Pt són isoestructurals i cristal·litzen formant apilaments en els que s'alternen molècules de EDT-TTF amb molècules de $[\text{M}(\text{mnt})_2]$. En aquestes dues sals els anions són paramagnètics i la seva susceptibilitat magnètica es va ajustar satisfactòriament a un model de cadena uniforme antiferromagnètica de Heisenberg. La sal amb Au, en canvi, cristal·litza formant apilaments alternats al llarg de c . Considerant la seva orientació amb l'eix d'apilament a , hi ha dos tipus de columnes, A i B, que apareixen en la seqüència ABBA i que formen un angle de 50° entre elles.

7) També es va preparar la família de sals $(\text{TTDM-TTF})_2\text{M}(\text{mnt})_2$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ni}, \text{Pt}$) ja que aquest donador té característiques molts similars al DT-TTF. Les tres sals són isoestructurals però, en contra del que s'esperava, l'empaquetament cristal·lí en les tres sals és completament diferent al de les sals anàlogues amb DT-TTF. Les molècules de TTDM-TTF s'apilen en forma de zig-zag i cap-i-cuades al llarg de l'eix a . Cada apilament està aïllat de l'adjacent en la direcció b per molècules d'anió col·locades perpendicularment als donadors, donant lloc a una estructura amb un alt caràcter monodimensional. Els apilaments no són regulars, sinó que estan formats per cadenes de dímers que es troben interaccionant fortament. Les dues sals amb $\text{M} = \text{Ni}$ i Pt són diamagnètiques degut a que per una banda els complexos aniónics s'han reduït i han passat a un estat diamagnètic i, per l'altra, a la forta dimerització de les molècules de TTDM-TTF.

8) La sal $(\text{TTDM-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ presenta una conductivitat a temperatura ambient moderadament alta (1.6 S cm^{-1}) però presenta una variació amb la temperatura típica d'un semiconductor. Les mesures de conductivitat sota pressió no mostren que hi hagi transició a un estat metàl·lic, fet que es va atribuir a que no hi ha interaccions electròniques efectives entre els diferents apilaments, és a dir, al fort caràcter monodimensional. Els càlculs de l'estructura de bandes corroboren que es tracta d'una estructura electrònica quasi perfectament unidimensional. En les mesures de la susceptibilitat paramagnètica s'observa que a 10 K hi ha una brusca disminució de la susceptibilitat que podria tractar-se d'una transició de spin-Peierls.

9) Seguint l'estratègia de modificar els complexos aniònics es va preparar la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{i-mnt})_2$ que resulta ser isoestructural amb la sal $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$. La seva estructura està formada per apilaments segregats de donadors i acceptors al llarg de l'eix *b*. Les piles de donadors formen parells i estan relacionades per un eix helicoidal. Les interaccions entre apilaments adjacents de DT-TTF donen lloc a una estructura de tipus escala. Efectivament, les propietats magnètiques d'aquesta sal mostren que la susceptibilitat magnètica s'ajusta al model d'escala de spin de dues potes desenvolupat per Barnes i Riera. Les propietats de transport d'aquesta sal són també molt similars a les de la sal estudiada anteriorment $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$, amb una conductivitat a temperatura ambient de $15 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i revelant un comportament semiconductor

10) En la sal preparada amb un altre anió $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{cdc})_2$ no s'observa l'estructura d'escala de spin sinó que aquesta sal té una estructura molt similar a la de les sals $(\text{TTDM-TTF})_2\text{M}(\text{mnt})_2$. A diferència de en el cas de les sals amb TTDM-TTF, és d'esperar que les interaccions S··S entre els extrems dels donadors siguin ara electrònicament importants ja que els sofres aromàtics contribueixen en l'orbital HOMO de la molècula. La conductivitat elèctrica d'aquesta sal a temperatura ambient és de $0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i es comporta amb la temperatura com un semiconductor. El càlcul de l'estructura de bandes demostra que els contactes entre apilaments són dèbils i que seguim estant davant d'una estructura electrònica molt monodimensional. Tot i així, serà interessant l'estudi de les propietats elèctriques sota pressió ja que podria ser que el sòlid passés a ser metàl·lic en aquestes condicions. Les mesures magnètiques ens confirmen que, a l'igual que es va observar per la sal $(\text{TTDM-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$, sembla haver una transició de spin-Peierls a 6 K.

(1) Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M. H. *Organic Superconductors (Including Fullerenes). Synthesis, Structure, Properties and Theory*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1992**.

(2) a) Green, D. C. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1476. b) Bryce, M. R.; Cooke, G. *Synthesis* **1989**, 263. c) Fabre, J. M.; Garín, J.; Uriel, S. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3983.

(3) a) Garín, J. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, *62*, 249. b) Becher, J.; Li, Z.-T.; Blanchard, P.; Svenstrup, N.; Lau, J.; Brøndsted, M.; Leriche, P. *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 465.

(4) a) Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 83. b) Kissinger, P.; Heineman, W. R. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702.

(5) Lichtenberger, D. L.; Johnston, R. L.; Hinkelmann, K.; Suzuki, T.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3302.

(6) Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1973**, 232.

(7) Torrance, J. B. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79.

(8) Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1962.

(9) Kathirgamathan, P.; Muchlejohn, S. A.; Rosseinsky, D. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 86. b) Bechgaard, K.; Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Pedersen, H. K.; Thorup, N. *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119. c) Lee, M. M.; Stokes, J. P.; Wiygul, F. M.; Kistenmacher, T. J.; Cowan, D. O.; Poehler, T. O.; Bloch, A. N.; Fuller, W. W.; Gubser, D. U. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *79*, 145.

(10) a) Hoffmann, R. J. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397. b) Wangbo, M.-H.; Hoffmann, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093.

(11) a) Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Kaufman, F. B. *Solid State Commun.* **1975**, *17*, 1369. b) Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Welber, B.; Kaufmann, F. B.; Seiden, P. E. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730.

(12) Jacobsen, C. S. In *Semiconductors and Semimetals*; Academic Press: London, **1988**; Vol. 27, p 293.

(13) Wang, H. H.; Ferraro, J. R.; Williams, J. M.; Geiser, U.; Schlueter, J. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1893.

(14) Chaikin, P. M. In *Organic Superconductors*; Kresin, V. Z., Little, W. A., Eds.; Plenum Press: New York, **1990**, p 101-115.

(15) a) Chiang, L.-Y.; Shu, P.; Holt, D.; Cowan, D. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4713. b) Sudmale, I. V.; Tormos, G. V.; Khodorkosky, V. Y.; Edzina, A. S.; Neilands, O. J.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1355. c) Bechgaard, K.; Cowan, D. O.; Bloch, A. N.; Henriksen, L. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 746. d) Akiba, K.-Y.; Ishikawa, K.; Inamoto, N. *Bul. Chem. Soc. Jpn* **1978**, *51*, 2674. e) Melby, L. R.; Hartzler, H. D.; Sheppard, W. A. *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*, 2456.

(16) Llacay, J.; Mata, I.; Elies, M.; Veciana, J.; Rovira, C. *Adv. Mater.* **1998**, *3*, 4, 330.

(17) a) Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120. b) Etter, M. C. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601. c) Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimoni, L.; Chang, N.-L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555.

(18) a) Boeckman, R. K. *Organic Synthesis* Vol. 73 p.270 (**1995**). b) Hansen T. K.; Lakshmikantham, M. V.; Cava, M. P.; Becker, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 2873. c) Kato, R.; Kobayashi, A.; Yukiyoishi, S.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1984**, 993.

(19) Savirón Sánchez, M. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **1996**.

(20) Fox, M. A.; Pan, H. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6519.

(21) a) Skabara, P. J.; Müllen, K. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 345. b) Skabara, P. J.; Müllen, K.; Bryce, M. R.; Howard, J. A. K.; Batsanov, A. S. *J. Mat. Chem.* **1998**, *8*, 1719.

(22) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V. V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3372.

(23) a) Graham, A. W.; Kurmoo, M.; Day, P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2061. b) Kurmoo, M.; Graham, A. W.; Day, P.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Caufield, J. L.; Singleton, J.; Pratt, F. L.; Hayes, W.; Ducasse, L.; Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 12209.

(24) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.R.; Gómez-García, C. J.; Laukhin, V. *Nature* **2000**, 408, 447.

(25) a) Turner, S. S.; Michaut, C.; Durot, S.; Day, P.; Gelbrich T.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 905. b) Turner, S. S.; Le Pevelen, D.; Day P.; Prout, K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2739.

(26) Turner, S. S.; Day, P.; Gelbrich T.; Hursthouse, M. B. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 385.

-
- (27) Cavara, L.; Gerson, F.; Cowan, D. O.; Lerstrup, K. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 141.
- (28) Rovira, C.; Veciana, J.; Santaló, N.; Tarrés, J.; Cirujeda, J.; Molins, E.; Llorca, J.; Espinosa, E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3307.
- (29) Baker, J. M.; Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. Phys. Soc.* **1956**, *B69*, 1205.
- (30) Thoyon, D.; Okabe, K.; Imakubo, T.; Golhen, S.; Miyazaki, A.; Enoki, T.; Ouahab, L. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, in press.
- (31) Martin, L.; Turner, S. S.; Day, P.; Guionneau, P.; Howard, J. K.; Hibbs, D. E.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; Uruichi, M.; Yakushi, K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1363.
- (32) a) Alcácer, L.; Novais, H.; Pedroso, F.; Flandrois, S.; Coulon, C.; Chasseau D.; Gaultier, J. *Solid State Comm.* **1980**, *35*, 945. b) Gama, V.; Almeida, M.; Henriques, R. T.; Santos, I. C.; Domingos, A.; Ravy, S.; Pouget, J. P. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4263. c) Gama, V.; Santos, I. C.; Bonfait, G.; Henriques, R. T.; Duarte, M. T.; Waerenborgh, J. C.; Pereira, L.; Cabral, J. M. P.; Almeida M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2598.
- (33) Domingos, A.; Henriques, R. T.; Gama, V.; Almeida, M.; Vieira, A. L.; Alcacer, L. *Synth. Met.* **1988**, *27*, B411.
- (34) a) Rovira, C.; Veciana, J.; Ribera, E.; Tarrés, J.; Canadell, E.; Mas, M.; Molins, E.; Almeida, M.; Henriques, R. T.; Morgado, J.; Schoeffel, J.-P.; Pouget J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 21, 2324. b) Ribera, E.; Rovira, C.; Veciana, J.; Tarrés, J.; Canadell, E.; Rousseau, R.; Molins, E.; Mas, M.; Schoeffel, J.-P.; Pouget, J.-P.; Morgado, J.; Henriques, R. T.; Almeida M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 7, 1067.
- (35) Ribera, E., Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, **1998**.
- (36) Komatsu, T.; Kojima, N.; Saito, G. *Solid State Commun.* **1997**, *103*, 519.
- (37) Rovira, C. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1.
- (38) Troyer, M.; Tsunetsugu, H.; Würtz, D. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 13515.
- (39) a) Dagotto, E.; Riera, J.; Scalapino, D. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 5744. b) Barnes, T.; Dagotto, E.; Riera, J.; Swanson, E. S. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 3196. c) White, S. R.; Noack, R. M.; Scalapino, D. J. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 886. d) Jeckelmann, E.; Scalapino, D. J.; White, S. R. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 9492.

-
- (40) a) Rice, T. M.; Gopalan, S.; Sigrist, M. *Europhys. Lett.* **1993**, *23*, 445. b) Gopalan, S.; Rice, T. M.; Sigrist, M. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 8901. c) Sigrist, M.; Rice, T. M.; Zhang, F. C. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 12058.
- (41) Dagotto, E.; Rice, T. M. *Science* **1996**, *271*, 618.
- (42) Uehara, M.; Nagata, T.; Akimitsu, J.; Takahashi, H.; Mori, N.; Kinoshita, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 2764.
- (43) Tarrés, J.; Mas, M.; Molins, E.; Veciana, J.; Rovira, C.; Morgado, J.; Henriques, R. T.; Almeida, M. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1653.
- (44) Best, S. P.; Cianiawsky, S. A.; Clark, R. J. H.; McQueen, R. C. S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2267.
- (45) Ummmland, T. C.; Allie, S.; Kuhlmann, T.; Coppens P. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6456.
- (46) Kobayashi, A.; Sasaki, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2650.
- (47) Reith, W.; Polborn, K.; Amberger, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 699.
- (48) Dance, I. G.; P. Solstad, J.; Calabrese, J. C. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2161.
- (49) Knoch, F.; Schmauch, G.; Kisch, H. *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 76.
- (50) Clemenson, P. I.; Underhill, A. E.; Hursthouse, M. B.; Short, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 61.
- (51) Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Epstein, A. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4230.
- (52) Clegg, W.; Birkby, S. L.; Banister, A. J.; Rawson, J. M.; Wait, S. T.; Rizkallah, P.; Harding, M. M.; Blake, A. *Acta Crystallogr., Sect. C (Cr. Str. Comm.)* **1994**, *50*, 28.
- (53) Guntner, W.; Gliemann, G.; Klement, U.; Zabel, M. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *165*, 51.
- (54) Fitzmaurice, J. C.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **1990**, 1561.
- (55) Santos, I. C.; Ameida M. et. al. Comunicació personal.
- (56) Mahadevan, C.; Seshasayee, M.; Murthy, B. V.; Kuppusamy, P.; Manoharan, P. T. *Acta Cryst. C* **1984**, *40*, 2032.

-
- (57) Kuppusamy, F.; Venkatalakshmi, N.; Manoharan, P. T. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1985**, *15*, 389.
- (58) Endres, H.; Keller, H. J.; Moroni, W.; Nothe, D. *Acta Cryst. B* **1979**, *35*, 353.
- (59) Kirmse, R.; Saluschke, S. Comunicació personal, **1996**.
- (60) Hatfield, W. E.; Estes, W. E.; Marsh, W. E.; Pickens, M. W.; Ter Haar, L. W.; Weller, R. R. *Extended Chain Compounds*, p.45, J.S. Miller (ed.) Vol.3, Penum Press. **1982**.
- (61) T. Barnes, J. Riera, *Phys. Rev. B.* **1994**, *50*, 10, 6817.
- (62) Novoa, J. J.; Rovira, M. C.; Rovira, C.; Veciana, J.; Tarrés, J. *Adv. Mat.* **1995**, *7*, 233.
- (63) a) Rovira, M. C. , Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, **1995**. b) Tarrés, J. , Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, **1997**.
- (64) Bechgaard, K.; Carneiro, K.; Rasmussen, F. B.; Olsen, M.; Rindorf, G.; Jacobsen, C. S.; Pedersen, H. J.; Scott, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2440.
- (65) Balicas, L.; Behnia, K.; Kang, W.; Canadell, E.; Auban-Senzier, P.; Jérôme, D.; Ribault, M.; Fabre, J. M. *J. Phys. I France* **1994**, *4*, 1539.