

# Electrurs. Compostos per al món del demà *Electrides. Compounds for tomorrow's world*

Verònica Postils

Universitat de Girona. Departament de Química i Institut de Química Computacional i Catàlisi (IQCC)

**Resum:** Els electrurs d'estructura cristal·lina i els electrurs moleculars són compostos iònics en els quals la part aniònica està constituïda per electrons aïllats i independents. Aquest article resumeix la història d'aquests compostos des de la seva postulació fins a la situació actual. Es comenten en detall els fets més significatius que han fet avançar la recerca en aquests compostos. Finalment, també es posa una especial èmfasi en els electrurs moleculars i en el treball realitzat des de la Universitat de Girona per provar-ne l'existència i establir-ne la caracterització.

**Paraules clau:** Electrurs, electrurs moleculars, caracterització topològica de la densitat electrònica, síntesi d'amoniac.

**Abstract:** *Crystal-structure electrides and molecular electrides are ionic compounds where the anionic part is constituted by independent and isolated electrons. This paper summarizes the history of these compounds, from their postulation to the state of the art. The most important events that have prompted the progress in the research of these compounds are also reviewed. The molecular electrides' characterization and their existence have been studied in our group at the University of Girona.*

**Keywords:** *Electrides, molecular electrides, topological characterization of electron density, ammonia synthesis.*

## Introducció

**E**l descobriment d'un nou material o tipus de compost sempre és un fet rellevant en el món de la química. Això és el que ha estat passant durant els últims anys amb els compostos anomenats *electrurs*. Tot i que l'existència d'aquests compostos ja es va postular durant els anys setanta per James L. Dye (Universitat de l'Estat de Michigan), no fou fins al 1983 que es va sintetitzar el primer electrur, el  $\text{Cs}^+(\text{18-corona-6})_2 \cdot e^-$  [1]. I no fou fins als anys 2003 i 2005 que es van poder sintetitzar els primers electrurs inorgànics i orgànics estables a temperatura ambient, respectivament [2, 3].

Els electrurs són cristalls iònics en els quals els electrons actuen d'anions [4, 5]. Contràriament al que estem acostumats, en aquests cristalls certs electrons no es troben associats a àtoms o a molècules específiques, tampoc es troben deslocalitzats, com en els metalls, ni es troben solvatats pel solvent, sinó que ocupen posicions ben definides en els cristalls normalment ocupades per anions [6, 7]. Segurament el concepte cristal·logràfic més similar al dels *electrurs* és el dels *centres de Farbe*, també anomenats *centres F* o *centres de color*. Els centres de

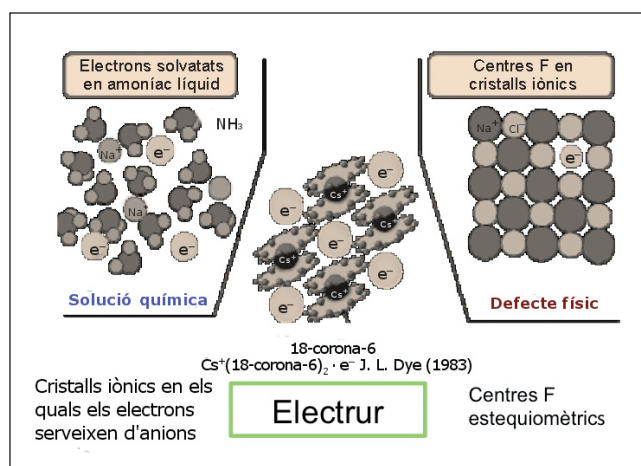


FIGURA 1. Esquema comparatiu de l'estructura d'un electrur amb l'estructura d'electrons solvatats i amb centres de Farbe.

Farbe (*Farbe*, 'color' en alemany) són defectes cristal·logràfics en els quals una posició aniònica del cristall es troba ocupada per un o més electrons. Podem definir els electrurs com a centres F estequiòmètrics, és a dir, com a cristalls iònics regulars que presenten la càrrega catiònica compensada per electrons que ocupen les posicions aniòniques del cristall (figura 1).

## De la idea original als electrurs orgànics i inorgànics de James L. Dye i Hideo Hosono

La idea original de l'existència d'electrurs es va proposar arran de l'experiència del professor James L. Dye amb la química

dels metalls alcalins. Els metalls alcalins són elements altament reactius capaços de formar des d'un dels compostos més simples i comuns, com la sal de taula, NaCl, fins a compostos més complexos i inusuals, com els alcalurs i els electrurs. Els alcalurs són compostos en els quals els metalls alcalins tenen alhora estats d'oxidació +1 i -1 a la mateixa molècula. Durant els anys setanta, els electrurs es van postular com a anàlegs estructurals dels alcalurs [8].

El major repte per a la síntesi dels electrurs és la seva elevada inestabilitat tèrmica, a l'aigua o a l'oxigen, i la inherent inestabilitat de la part catiònica o del solvent a la reducció. L'any 2003, tots els electrurs orgànics que s'havien sintetitzat fins al moment es descomponien per sobre dels  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , eren molt sensibles a l'aire i a la humitat i no se'n coneixien aplicacions [5]. El gran nombre de dificultats sintètiques va relegar la recerca en aquest nou tipus de compostos al grup de James L. Dye durant els vint anys següents. No obstant això, la síntesi del primer electrur orgànic l'any 1983, la seva posterior caracterització l'any 1986 [9], així com el degoteig d'algun nou electrur per part del grup de James L. Dye durant la dècada dels noranta, tot plegat va despertar l'interès d'altres científics per aquests compostos. Va ser l'any 2005 que James L. Dye va poder culminar la seva carrera científica aconseguint sintetitzar el primer electrur orgànic estable a temperatura ambient, el  $\text{Na}^+[\text{tri-pip-aza}(222)] \cdot \text{e}^-$ .

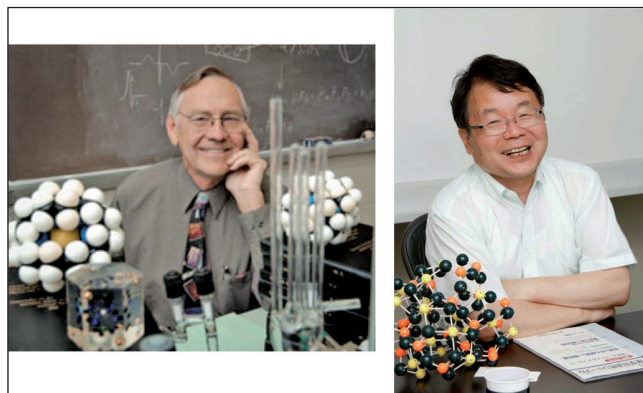


FIGURA 2. El professor James L. Dye (esquerra) i el professor Hideo Hosono (dreta), acompanyats del model molecular d'un electrur. El model molecular que acompanya el professor Dye és el de l'electrur  $\text{Na}^+[\text{tri-pip-aza}(222)] \cdot \text{e}^-$ . El model molecular que acompanya el professor Hosono és el de l'electrur  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (4\text{e}^-)$ .

No obstant això, tot i els esforços d'aquest grup, el  $\text{Na}^+[\text{tri-pip-aza}(222)] \cdot \text{e}^-$  no va ser el primer electrur estable a temperatura ambient que es va sintetitzar. Dos anys abans, el 2003, el professor Hideo Hosono havia aconseguit sintetitzar un electrur inorgànic estable a temperatura ambient, el  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (4\text{e}^-)$  (figura 2). A la taula 1 es mostren tots els electrurs d'estructura cristal·lina sintetitzats fins al moment, juntament amb algunes de les seves característiques.

TAULA 1. Llista dels electrurs d'estructura cristal·lina sintetitzats fins al moment. Per a cadascun d'ells s'indica si és un electrur de tipus orgànic (org.) o inorgànic (inorg.), si és estable a temperatura ambient i algunes de les seves característiques estructurals

Compost	Tipus	Estabilitat a temperatura ambient	Grup de simetria	Paràmetres de cel·la (pm)
$\text{Cs}^+(\text{18C6})_2 \cdot \text{e}^{-[a]}$	Org.	×	Monocíclic C2/c	1307.5, 1584.0, 1735.9; $\beta = 92.30^\circ$
$\text{K}^+(\text{C222}) \cdot \text{e}^{-[a]}$	Org.	×	Monocíclic C2/c	1212.9, 2069.2, 2151.9; $\beta = 95.23^\circ$
$\text{Cs}^+(\text{15C5})_2 \cdot \text{e}^{-[a]}$	Org.	×	Tricíclic $\text{P}\bar{1}$	859.7, 888.6, 994.1; $\alpha = 102.9^\circ$ , $\beta = 90.06^\circ$ , $\gamma = 97.74^\circ$
$\text{Cs}^+[(\text{15C5})(\text{18C6})]_6 \cdot (\text{18C6})^{[d]}$	Org.	×	Hexagonal $\text{R}\bar{3}$	3310.8, 3310.8, 1626.6
$\text{K}^+(\text{15C5})_2 \cdot \text{e}^{-[a]}$	Org.	×	Tricíclic $\text{P}\bar{1}$	862.8, 891.4, 912.6; $\alpha = 76.31^\circ$ , $\beta = 89.16^\circ$ , $\gamma = 80.99^\circ$
$\text{Li}^+(\text{C211}) \cdot \text{e}^{-[a]}$	Org.	×	Ortoròmbic Pbcn	1006.0, 2312.4, 838.0
$\text{Rb}^+(\text{C222}) \cdot \text{e}^{-[a]}$	Org.	×	Tricíclic $\text{P}\bar{1}$	873.0, 1156.5, 1394.7; $\alpha = 64.20^\circ$ , $\beta = 71.93^\circ$ , $\gamma = 84.74^\circ$
$\text{Na}^+[\text{tri-pip-aza}(222)] \cdot \text{e}^{-[d]}$	Org.	✓	Ortoròmbic Pccn	1070.3, 1460.8, 1860.6
$[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (4\text{e}^-)$	Inorg.	✓	— <sup>[d]</sup>	—
$[\text{Ca}_2\text{N}]^+ \cdot \text{e}^{-[a]}$	Inorg.	✓	Hexagonal $\text{R}\bar{3}\text{m}$	360, 360, 191
$[\text{Y}_2\text{C}]^{1.8+} \cdot 1.8\text{e}^{-[d]}$	Inorg.	✓	Hexagonal $\text{R}\bar{3}\text{m}$	361.7, 361.7, 179.6

[a] Informació obtinguda de [7]. [b] Informació obtinguda de [10]. [c] Informació obtinguda de [11]. [d] Els cristalls del  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (4\text{e}^-)$  són amorfs en moltes etapes del procés de síntesi i, en l'etapa final, es presenten en forma de monocristalls que es dipositen sobre la superfície d'un substrat per al seu estudi [2, 12].

## $\text{Na}^+[\text{tri-pip-aza}(222)] \cdot e^-$ , característiques estructurals per a la seva existència [3]

L'estructura cristal·lina típica dels electrurs orgànics de James L. Dye està formada, en la part catiónica, per un lligand complexant orgànic de tipus èter corona o criptand que encapsula el catió d'un metall alcalí a l'interior (figura 3a). Els electrons constitueixen la part aniónica del cristall i se situen en cavitats entre els complexos catiónics. Generalment, les cavitats estan connectades al llarg d'una cadena 1D per estrets canals.

El major inconvenient d'aquests compostos és que els àtoms d'oxigen dels èters en els agents complexants es redueixen fàcilment a baixes temperatures, i això és el que origina el trencament del compost per inestabilitat tèrmica. Mitjançant càlculs teòrics, es va veure que si se substituïen els àtoms d'oxigen de l'agent complexant per nitrògens, la reducció del lligand no es donava tan favorablement, ja que l'energia del LUMO de l'agent complexant augmentava fins a nivells que eren inaccessibles per als electrons del material. Amb aquesta premissa es van estudiar computacionalment diversos lligands nitrogenats fins a trobar-ne un amb

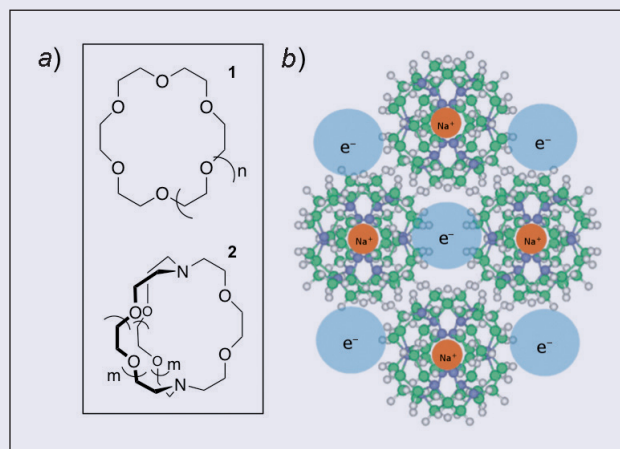


FIGURA 3. a) Èter corona i criptands utilitzats com a lligands complexants en els electrurs orgànics. 1, (n = 0) 15-corona-5 (15C5); (n = 1) 18-corona-6 (18C6); 2, (m = 0) criptand[2.1.1] (C211); (m = 1) criptand[2.2.2] (C222). b) Estructura de l'electrur  $\text{Na}^+[\text{tri-pip-aza}(222)] \cdot e^-$ . Els nitrògens es mostren en blau; els carbonis, en verd; els hidrògens, en blanc, i els cations sodi, en taronja.

unes capacitats coordinants suficients per estabilitzar el metall alcalí al seu interior. El resultat fou que un criptand amb un anell de pirazina en cada una de les seves tres cadenes encapsulant un  $\text{Na}^+$  a l'interior podia complir amb el propòsit. Després d'un bon treball sintètic per obtenir el lligand complexant, l'any 2005 es va aconseguir sintetitzar el  $\text{Na}^+[\text{tri-pip-aza}(222)] \cdot e^-$ , el primer electrur orgànic estable a temperatura ambient (figura 3b).

## La recerca actual

Actualment, la recerca més activa en el camp dels electrurs s'està realitzant per part del grup de Hideo Hosono, i se centra en el desenvolupament de nous electrurs inorgànics i en la cerca de possibles aplicacions per a aquests compostos de característiques químiques tan peculiars.

En els electrurs, els electrons que es troben ocupant les posicions anióniques són entitats mòbils, independents i debíllment unides a la resta de la molècula. Són aquestes característiques químiques les que confereixen als electrurs potencial per tenir un gran nombre d'aplicacions úniques, moltes encara per explorar. Així, el mateix professor Dye va postular els electrurs orgànics com a potencials emissors fotoelèctrics o termoelèctrics que podrien servir com a detectors sensibles a infrarojos o com a font d'emissió termoiónica [8].

Per la seva banda, Hideo Hosono i el seu grup han realitzat una exhaustiva caracterització del  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (4e^-)$ . Aquest presenta una funció de treball (energia mínima necessària per arrencar un electró d'un sòlid fins a un punt extern a la superfície del sòlid) extremament petita i comparable a la dels metalls alcalins, és un aïllant de Mott i també es comporta com a superconductor en les condicions adequades [13, 14].

Aquestes propietats físiques són mesurables utilitzant diferents tècniques experimentals. No obstant això, des d'un punt de vista químic estructural, els electrurs són altament difícils de caracteritzar. L'inconvenient principal és que els electrons aïllats no disposen d'una densitat electrònica suficient per ser observats en una anàlisi de raigs X de l'estructura cristal·lina, tal com passa amb els hidrògens. Així, en no poder detectar els electrons aïllats experimentalment, diem que totes les tèc-

niques experimentals que s'utilitzen per caracteritzar els electrurs es realitzen a partir de mesures indirectes. Aquest fet va mantenir l'escepticisme davant l'existència d'aquest tipus de compostos durant força anys, ja que no es podia garantir si la definició del terme *electrur* era merament una definició formal o si realment es podia parlar d'electrons que actuen com a entitats independents. La química teòrica i computacional ha desenvolupat un rol principal en la caracterització dels electrurs en els últims anys [10, 11, 15, 16], i actualment ja no es qüestiona la seva estructura.

No obstant això, són compostos relativament nous i encara hi ha molta feina a fer en la comprensió de la seva química i reactivitat. L'art de la ciència dels materials rau a localitzar

el millor material o compost com a plataforma on induir un fenomen físic. Aquí tenim el material, electrurs, i les propietats físiques, de caire elèctric. Únicament ens falta saber com es poden aprofitar aquestes propietats físiques i quina és la química d'aquests processos per entendre'ls i millorar-los.

La majoria de les aplicacions d'electrurs descrites utilitzen el  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (4e^-)$  i van des d'un emissor d'electrons per catalitzar reaccions orgàniques d'acoblament [14] fins a un dispositiu per emmagatzemar  $\text{H}_2$  de manera reversible [17]. No obstant això, potser l'aplicació que està despertant més interès és com a donador d'electrons en un nou procés per a la síntesi de l'amoníac [18].

## $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (4e^-)$ i el seu rol en la síntesi de l'amoníac

El primer electrur estable a temperatura ambient que es va sintetitzar va ser el  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (4e^-)$ . La xarxa cristal·lina catiònica d'aquest electrur està constituïda per un òxid d'alumini-calcí  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  (abreviat com a C12A7), similar al de molts ciments convencionals. En el procés de síntesi del compost, ens trobem una primera etapa en la qual ja tenim la xarxa cristal·lina formada, i les càrregues positives d'aquesta estan compensades per anions  $\text{O}^{2-}$  independents situats en les cavitats del compost (C12A7 :  $\text{O}^{2-}$ ). L'electrur final s'acaba obtenint per substitució reductiva dels ions d'oxigen atrapats en les cavitats del compost per electrons [19].

### Síntesi de l'amoníac [18]

L'etapa limitant en la síntesi de l'amoníac a partir de nitrogen i hidrogen molecular és el trencament de l'enllaç  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Per aconseguir-lo, es necessiten altes temperatures i pressió, i l'ús d'un catalitzador metàl·lic és indispensable. Actualment, el catalitzador més utilitzat és una forma reduïda de la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . El catalitzador és el que debilita l'enllaç  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Quan la molècula de  $\text{N}_2$  s'uneix al metall de transició, l'enllaç  $\text{N}\equiv\text{N}$  es debilita, ja que, per formar l'enllaç amb el metall de transició, la molècula

de  $\text{N}_2$  dona electrons des del seu orbital enllaçant i accepta electrons per retrodonació al seu orbital  $\pi$  antienllaçant. Si s'accentua la retrodonació mitjançant la coordinació de donadors d'electrons al metall, l'enllaç  $\text{N}\equiv\text{N}$  es pot acabar trencant.

En el nou procés sintètic proposat, es creu que l'electrur, el C12A7 :  $e^-$ , desenvolupa un rol important en diferents punts: i) en el trencament de l'enllaç  $\text{N}\equiv\text{N}$ ; ii) en l'emmagatzematge i subministrament d'hidrogen per a la síntesi. Sobre la superfície de l'electrur es disposen partícules de Ru.

Tal com representem a la figura 4, es creu que primer tenim una transferència electrònica del C12A7 :  $e^-$  al Ru metàl·lic (figura 4a). Els electrons encapsulats del C12A7 :  $e^-$  poden migrar a través dels compartiments del cristall fins a la superfície de l'electrur mitjançant l'efecte túnel i, un cop allà, poden passar als àtoms de Ru sense destruir l'estructura de l'electrur sota unes determinades condicions de temperatura [20]. Les molècules de  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$  presents en el medi es coordinen amb els àtoms de Ru. L'enllaç  $\text{N}-\text{N}$  es debilitaria a causa d'una retrodonació dels orbitals  $d$  del Ru als orbitals  $\pi^*$  del  $\text{N}_2$ , alhora que les molècules d'hidrogen pateixen una adsorció dissociativa (figura 4b). Se sap que els electrons encapsulats en els nanocompartiments del C12A7 :  $e^-$  es poden substituir per ions hidrur ( $\text{H}^-$ ), si s'escalfa el compost en atmosfera de gas  $\text{H}_2$ . Així, es creu que els àtoms d'hidrogen adsorbits en la superfície de Ru són capturats en forma de ions hidrur en els com-

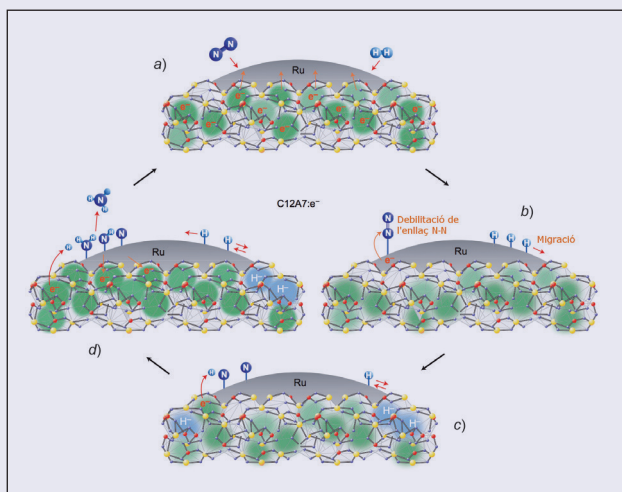


FIGURA 4. Mecanisme de reacció proposat per a la síntesi d'amoniac a través de Ru/C12A7:e<sup>-</sup>.

partiments del cristall (figura 4c). Hi ha evidències experimentals del fet que la incorporació i l'eliminació d'hidrogen és un procés totalment reversible en el C12A7:e<sup>-</sup> [17], i, per tant, es postula que aquests ions hidrur incorporats al cristall poden tornar a ser eliminats en forma d'àtoms d'hidrogen, que, a la vegada, poden reaccionar amb els àtoms de N adsorbits en el Ru. Aquest procés tindria lloc en la interfície Ru/C12A7:e<sup>-</sup>, seria el responsable de la formació d'enllaços N-H i implicaria la recuperació dels electrons de l'electrur. Així, l'electrur esdevé no tan sols la font d'electrons, sinó també el reservori d'hidrogen. A part, es creu que aquesta propietat també pot prevenir la superfície del Ru de l'enverinament amb àtoms d'hidrogen. Les molècules d'amoniac es formarien a partir de la reacció de les espècies intermèdies generades: N, H, NH i NH<sub>2</sub> (figura 4d).

## Electrurs moleculars

Tot i els pocs electrurs d'estructura cristal·lina coneguts fins al moment, en la literatura trobem un nombre considerable d'altres molècules i compostos postulats com a electrurs: els electrurs moleculars. Químicament, els electrurs moleculars són compostos iònics on la part aniónica la constitueixen electrons independents i aïllats. Així, a diferència dels electrurs d'estructura cristal·lina, on els electrons ocupen determinades cavitats buides on poden ser estabilitzats, en els electrurs moleculars, els electrons aïllats es troben únicament estabilitzats per forces electrostàtiques. Si el concepte d'un electró aïllat en els electrurs cristal·lins ja despertava escepticisme, l'existència d'aquests en electrurs moleculars encara pot ser més qüestionada. De fet, hi ha força propostes d'electrurs moleculars en la literatura per als quals l'estructura electrònica no està clara. Aquest és l'aspecte que es va tractar des de la Universitat de Girona en el projecte «On the existence and characterization of molecular electrurides» [16].

En aquest treball es van agafar set compostos postulats en la literatura com a electrurs i es van caracteritzar teòricament. Fins aleshores, els electrurs moleculars es caracteritzaven analitzant els orbitals moleculars frontera (la seva energia, forma i localització) i les seves propietats òptiques no lineals (NLOP, per les sigles en anglès). Valors ele-

vats de NLOP, com ara hiperpolaritzabilitats de primer i segon ordre ( $\beta$  i  $\gamma$ ), impliquen la presència d'electrons extremament mòbils a la molècula que podrien actuar com a entitats independents de la resta del compost. No obstant això, tal com es demostra en el treball, aquestes característiques no són suficients per garantir l'existència d'un electrur. Per localitzar si realment hi ha un electró independent, cal realitzar una anàlisi topològica de l'estructura electrònica de les molècules.

Les tècniques que es van utilitzar per realitzar aquest estudi topològic de l'estructura electrònica van ser: i) l'anàlisi segons la teoria quàntica d'àtoms en molècules (QTAIM, per les sigles en anglès) de Bader, que consisteix a realitzar una anàlisi topològica de la densitat electrònica [21]; ii) l'anàlisi de la laplaciana de la densitat electrònica ( $\nabla^2\rho$ ); iii) l'anàlisi topològica de la localització electrònica a través de la funció de localització electrònica (ELF, per les sigles en anglès) [22]. Totes aquestes tècniques tenen la capacitat d'identificar la presència d'un electró o densitat electrònica independent de la resta de l'esquelet molecular. Segons QTAIM, la localització d'un màxim de la densitat electrònica fora d'una posició atòmica indica la possible presència d'un electró aïllat. Valors negatius de  $\nabla^2\rho$  fora de l'esquelet molecular també assenyalen la presència de zones de densitat electrònica localitzada independent, com la que podem trobar en electrons aïllats. D'altra banda, les conques o regions ELF ens indiquen



TAULA 2. Taula resum dels electrurs estudiats a [16]. TCNQ = tetracianoquinodimetà; NLOP indica si la molècula presenta propietats òptiques no lineals; NNA fa referència a si la molècula presenta màxims de la densitat electrònica en posicions no nuclears segons la teoria QTAIM de Bader;  $\nabla^2\rho$  és el resultat qualitatiu de l'anàlisi de la laplaciana de la densitat electrònica; ELF són els resultats qualitius de l'anàlisi de la funció de localització electrònica

Molècula	NLOP	NNA	$\nabla^2\rho$	ELF	Electrur
TCNQLi <sub>2</sub>	√	√	√	√	√
TCNQNa <sub>2</sub>	√	√	√	√	√
Li@calix[4]pirrol	√	√	√	√	√
Li@B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	√	×	×	×	×
e <sup>-</sup> @C <sub>60</sub> F <sub>60</sub>	√	√	√	√	√
Li...HCN	√	×	√ [a]	√ [a]	×
HCN...Li	√	×	√ [a]	√ [a]	×

[a] Casos en què les regions que presenten una conca ELF a valors negatius de  $\nabla^2\rho$  estan situades molt a prop d'un àtom i, per tant, el fet que l'electró estigui aïllat és dubtós.

les regions moleculars on els electrons es troben altament localitzats. Trobar una conca ELF a les mateixes regions on s'ha localitzat el màxim de la densitat electrònica segons QTAIM i valors negatius de  $\nabla^2\rho$  són condicions necessàries per garantir la presència d'un electró independent. Aquestes tècniques topològiques són igualment vàlides per caracteritzar els electrurs moleculars i electrurs en estat sòlid.

L'estudi va concloure que quatre dels set compostos analitzats que havien estat postulats com a electrurs en la literatura són realment electrurs moleculars (taula 2). Es va provar que la presència d'aquestes propietats, juntament amb elevades NLOP (elevats valors d'hiperpolaritzabilitats), són condicions necessàries i suficients per garantir l'existència d'electrurs.

Aquest treball ha permès establir criteris computacionals inequívocs per distingir i caracteritzar els electrurs d'espècies similars i provar l'existència d'electrurs moleculars en fase gas. Ahirora, la confirmació del fet que es pot identificar el caràcter d'electró aïllat en estudis de fase gas sense la necessitat de realitzar estudis en estat sòlid obre tot un nou horitzó de possibilitats. Això ens permet estudiar electrurs moleculars o estructures en fase gas per millorar la comprensió dels electrurs en estat sòlid o bé per simular i predir estructures per a nous electrurs.

## Conclusions

Després de més de cinquanta anys des de la postulació de l'existència dels electrurs, avui dia únicament se n'han aconseguit sintetitzar onze, dels quals només quatre són estables a temperatura ambient. La seva elevada inestabilitat (tèrmica, a l'aigua, a l'oxigen o de la part catiònica o del solvent a la reducció) ha dificultat durant molt de temps la seva síntesi i caracterització, així com comprendre l'estructura electrònica i les característiques químiques d'aquests compostos. Amb la síntesi del primer electrur orgànic estable a temperatura ambient per James L. Dye l'any 2005 i del primer electrur inorgànic estable a temperatura ambient per Hideo Hosono l'any 2003, va començar tota una nova era per a aquests compostos. Des de llavors, s'ha avançat en la seva caracterització i en la comprensió de les característiques químiques que permeten l'existència d'electrons aïllats, però, sobretot, s'ha fet un pas molt important en el desenvolupament d'aplicacions úniques. La química computacional ha contribuït de manera decisiva en diverses etapes clau del desenvolupament dels electrurs. No obstant això, encara hi ha un gran nombre d'interrogants i estem molt lluny de dominar la química d'aquests compostos.

Paral·lelament a l'efervescència dels electrurs cristal·lins, recentment també s'ha provat l'existència i s'han caracteritzat els electrurs moleculars. La comprensió de les característiques químiques d'aquests compostos, més petits i més fàcils d'estudiar des d'un punt de vista computacional, facilita el desenvolupament, la síntesi i el disseny de nous electrurs cristal·lins, i també de noves aplicacions en un futur proper.

Sembla que, per fi, després de molts anys, estem començant a entendre i a descobrir un món de noves possibilitats amb els electrurs. Un món on els electrons també reclamen la seva independència.

## Agraïments

L'autora vol expressar el seu agraïment a tot l'equip del projecte d'electrurs de la Universitat de Girona, especialment, al doctor Eduard Matito i al doctor Josep M. Luis, així com al professor Miquel Solà i al doctorand Marc Garcia. Aquest projecte ha estat realitzat gràcies al suport econòmic del Ministeri d'Economia i Competitivitat d'Espanya (projecte CTQ2011-23156/BQU i beca FPU BES-2012-052801).

## Referències

- [1] ELLABOUDY, A.; DYE, J. L. «Cesium 18-crown-6 compounds. A crystalline ceside and a crystalline electride». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 105 (1983), p. 6490-6491.
- [2] MATSUISHI, S.; TODA, M.; MIYAKAWA, K.; HAYASHI, K.; KAMIYA, T.; HIRANO, M.; TANAKA, I.; HOSONO, H. «High-density electron anions in a nanoporous single crystal:  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ ». *Science*, núm. 301 (2003), p. 626-629.
- [3] REDKO, M. Y.; JACKSON, J. E.; HUANG, R. H.; DYE, J. L. «Design and synthesis of a thermally stable organic electride». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 127 (2005), p. 12416-12422.
- [4] DYE, J. L. «Electrides: ionic salts with electrons as the anions». *Science*, núm. 247 (1990), p. 1663-1668.
- [5] DYE, J. L. «Electrons as anions». *Science*, núm. 301 (2003), p. 607-608.
- [6] DYE, J. L. «Electrides: from 1D Heisenberg chains to 2D pseudo-metals». *Inorg. Chem.*, núm. 36 (1997), p. 3816-3826.
- [7] DYE, J. L. «Electrides: early examples of quantum confinement». *Acc. Chem. Res.*, núm. 42 (2009), p. 1564-1572.
- [8] RITTER, S. «Mission accomplished: a stable electride». *C&EN*, vol. 83, núm. 41 (2005), p. 45.
- [9] DAWES, S. B.; WARD, D. L.; HUANG, R. H.; DYE, J. L. «First electride crystal structure». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 108 (1986), p. 3534-3535.
- [10] LEE, K.; KIM, S. W.; TODA, Y.; MATSUISHI, S.; HOSONO, H. «Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer». *Nature*, núm. 494 (2013), p. 336-340.
- [11] ZHANG, X.; XIAO, Z.; LEI, H.; TODA, Y.; MATSUISHI, S.; KAMIYA, T.; UEDA, S.; HOSONO, H. «Two-dimensional transition-metal electride  $\text{Y}_2\text{C}$ ». *Chem. Mater.*, núm. 26 (2014), p. 6638-6643.
- [12] KIM, S. W.; SHIMOYAMA, T.; HOSONO, H. «Solvated electrons in high-temperature melts and glasses of the room-temperature stable electride  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ ». *Science*, núm. 333 (2011), p. 71-74.
- [13] TODA, Y.; YANAGI, H.; IKENAGA, E.; KIM, J. J.; KOBATA, M.; UEDA, S.; KAMIYA, T.; HIRANO, M.; KOBAYASHI, K.; HOSONO, H. «Work function of a room-temperature, stable electride  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ ». *Adv. Mater.*, núm. 19 (2007), p. 3564-3569.
- [14] BUCHAMMAGARI, H.; TODA, Y.; HIRANO, M.; HOSONO, H.; TAKEUCHI, D.; OSAKADA, K. «Room temperature-stable electride as a synthetic organic reagent: application to pinacol coupling reaction in aqueous media». *Org. Lett.*, núm. 9 (2007), p. 4287-4289.
- [15] DALE, S. G.; OTERO DE LA ROZA, A.; JOHNSON, E. R. «Density-functional description of electrides». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, núm. 16 (2014), p. 14584-14593.
- [16] POSTILS, V.; GARCIA-BORRÁS, M.; SOLÀ, M.; LUIS, J. M.; MATITO, E. «On the existence and characterization of molecular electrides». *Chem. Commun.*, núm. 51 (2015), p. 4865-4868.
- [17] HAYASHI, K. «Heavy doping of  $\text{H}^-$  ion in  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ». *J. Solid State Chem.*, núm. 184 (2011), p. 1428-1432.
- [18] KITANO, M.; INOUE, Y.; YAMAZAKI, Y.; HAYASHI, F.; KANBARA, S.; MATSUISHI, S.; YOKOYAMA, T.; KIM, S. W.; HARA, M.; HOSONO, H. «Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store». *Nature Chemistry*, núm. 4 (2012), p. 934-940.
- [19] HAYASHI, K.; HIRANO, M.; MATSUISHI, S.; HOSONO, H. «Microporous crystal  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  encaging abundant  $\text{O}^-$  radicals». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 124 (2002), p. 738-739.
- [20] TODA, Y.; KUBOTA, Y.; HIRANO, M.; HIRAYAMA, H.; HOSONO, H. «Surface of room-temperature-stable electride  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ : preparation and its characterization by atomic-resolution scanning tunneling microscopy». *ACS Nano*, núm. 5 (2011), p. 1907-1914.
- [21] BADER, R. F. W.; NGUYEN-DANG, T. T. (ed.). *Advances in quantum chemistry: Quantum theory of atoms in molecules*. Vol. 14. Nova York: Academic Press, 1981, p. 1-5.
- [22] BECKE, A. D.; EDGECOMBE, K. E. «A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems». *J. Chem. Phys.*, núm. 92 (1990), p. 5397.



V. Postils

Verónica Postils va néixer a Casserres (Berguedà) el 1985 i és llicenciada en química per la Universitat de Girona (UdG) (2012). Va realitzar el màster interuniversitari d'àmbit català en química teòrica i computacional i, actualment, està cursant estudis de doctorat a la UdG amb una beca FPI sota la direcció del professor Miquel Solà i el doctor Josep M. Luis. La seva línia de recerca principal és l'estudi teòric i computacional de processos de catàlisi homogènia, bàsicament utilitzant catalitzadors amb metalls de la primera sèrie de transició i col·laborant amb el grup experimental QBis del mateix Institut de Química Computacional i Catàlisi. Paral·lelament, també ha treballat en projectes d'anàlisi de l'estructura electrònica, principalment dels electrurs moleculars. Durant la realització del doctorat, haurà realitzat dues estades de recerca: una estada de tres mesos a la Universitat de Montpeller (França), en el grup de catàlisi de la professora Odile Eisenstein (any 2014), i una estada de tres mesos a la Universitat de Manchester (Regne Unit), en el grup d'enzimologia molecular del doctor Samuel de Visser (any 2015).