

Un artículo que profundiza sobre el tema del cual otorgaron el Premio Nobel de Química en el año 2000.

Polímeros conductores

Nuevos materiales para el nuevo milenio

Gabriel Merino,¹ Miguel Ángel Méndez-Rojas² e Hiram I. Beltrán¹

Los polímeros son macromoléculas que se constituyen de una gran cantidad de pequeñas unidades, llamadas monómeros; los compuestos de origen sintético, llamados plásticos, han afectado nuestro modo de vida de diversas formas, se utilizan como materiales estructurales, como fibras y como películas aislantes, entre otros usos, pareciendo ser imprescindibles para el mundo moderno, al grado de que la cantidad de material polimérico comercializado por la industria química sobrepasa, por mucho, al conjunto de todos los demás productos orgánicos sintéticos (Pine, 1987).

Durante años, los plásticos han sido considerados materiales aislantes, es decir, sustancias incapaces de conducir la corriente eléctrica; sin embargo, esta visión se modificó en la década de los setentas, cuando se descubrió que, bajo ciertas circunstancias, se comportan como metales y son capaces de conducir la electricidad. A raíz de esto, los materiales recibieron el nombre de “polímeros conductores”.

La Real Academia Sueca de Ciencias otorgó el Premio Nobel en Química del año 2000 al Profesor Alan J. Heeger (Universidad de California en Santa Bárbara, EUA), al Profesor Alan G. MacDiarmid (Universidad de Pennsylvania, EUA) y al Profesor Hideki Shirakawa (Universidad de Tsukuba, Japón) por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores.

La mayoría de los descubrimientos científicos han sido producto de resultados completamente ajenos a los objetivos iniciales, y éste no es la excepción. En 1958, Natta y colaboradores sintetizaron el poliacetileno como producto de la polimerización del acetileno en hexano utilizando $\text{Et}_3\text{Al}/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (Et = etil, Pr = propil) como catalizador. El resultado fue un polvo altamente cristalino y de estructura regular, de color negro, sensible al aire e insoluble,

constituido por una mezcla de los isómeros *cis* y *trans*. A principio de la década de los setenta, Shirakawa observó que era posible sintetizar poliacetileno a través de una nueva ruta, en la cual era posible controlar las proporciones de ambos isómeros. Por error, se añadió un exceso de catalizador (mil veces más que la cantidad necesaria) y para su sorpresa, en vez de obtener una película de color negro, se formó una de color plata, que contenía únicamente *trans*-poliacetileno **1** (figura 1). Sin embargo, cuando se modificaba la temperatura, la reacción daba lugar a una película de color cobrizo, la cual consistía del isómero *cis* **2** casi puro. La conductividad aún era relativamente pequeña, 10^{-8} – 10^{-7} Siemens por metro (S/m) para el *cis*-poliacetileno y 10^{-3} – 10^{-2} S/m para el *trans*-poliacetileno, aunque estos valores se hallan dentro del intervalo de conducción de los semiconductores. Así, por ejemplo, el teflón posee una conductividad de 10^{-16} S/m y la plata y el cobre de aproximadamente 10^8 S/m.

Independientemente, MacDiarmid y Heeger investigaban las propiedades físicas de un polímero inorgánico derivado del nitrato de azufre $(\text{SN})_x$. Los resultados fueron presentados por MacDiarmid en un seminario en Tokio, donde tuvo la oportunidad, totalmente accidental, de toparse durante un receso con Shirakawa e intercambiar impresiones. Cuando MacDiarmid escuchó sobre el descubrimiento de Shirakawa, él lo invitó a la Universidad de Pennsylvania, donde modificaron el poliacetileno mediante un proceso de oxidación con vapor de yodo

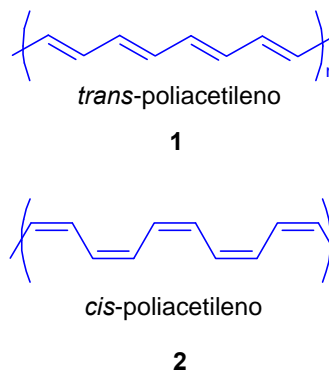


Figura 1. Isómeros del poliacetileno.

¹ Departamento de Química. Centro de Investigación y Estudios Avanzados. Av. Politécnico No. 2508. México, D.F.

² Department of Chemistry. Texas Christian University.

Box 298860, Fort Worth, Texas 76129, USA.

Dirección actual: Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, 42076 Pachuca, Hidalgo.

Recibido: diciembre 12, 2000; aceptado: enero 18, 2001.

(proceso de dopaje). Shirakawa sabía que las propiedades ópticas cambiaban durante el proceso de oxidación, ya que previamente había observado que la transmisión infrarroja del *trans*-poliacetileno decrecía cuando se hacía reaccionar con bromo o cloro a temperatura ambiente. MacDiarmid propuso que Heeger investigara las propiedades físicas del nuevo polímero dopado con yodo. Uno de los estudiantes de Heeger midió la conductividad del *trans*-poliacetileno dopado y observó que había incrementado diez millones de veces, un factor de 10^6 (3000 S/m). Este hecho era un fenómeno completamente nuevo e inesperado, tanto para la comunidad química como física, ya que “se había sintetizado el primer plástico electrónico”.

En mayo de 1977, Heeger, MacDiarmid, Shirakawa y colaboradores publicaron su descubrimiento en un artículo titulado “Síntesis de polímeros orgánicos; conductores eléctricos: Derivados halogenados del poliacetileno $(CH)_x$ ” en el *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (Shirakawa *et al.*, 1977). A este escrito le siguieron dos más sobre el mismo tópico. Una nueva era en la ciencia de los polímeros se había iniciado.

Como dato curioso, el fenómeno de conductividad en polímeros había sido observado varios años antes (Watson, *et al.*, 1961) pero en esa época la conductividad fue atribuida a la presencia de impurezas en el polímero, y no como una propiedad inherente a éste. La empresa Texas Instruments, que impulsó durante algunos años la investigación en esta área, eliminó el apoyo económico bajo el pretexto de que en “el futuro no existían expectativas

prácticas interesantes para que los polímeros conductores pudieran competir con los semiconductores y conductores derivados del silicio”.

Propiedades y aplicaciones

Los polímeros conductores poseen las propiedades de un metal y de un plástico, transformándose en materiales fascinantes para la industria. Hasta hace 25 años era imposible pensar en una sustancia con las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores y metales en combinación con las propiedades mecánicas y el bajo costo de producción de un plástico. Basándose en estas nuevas propiedades se han desarrollado diversos artículos de uso común, doméstico e industrial, tales como: baterías recargables, disipadores antiestáticos, inhibidores de corrosión, capacitores compactos, etcétera.

Algunos de los polímeros más empleados (figura 2) son: la polianilina dopada, utilizada como un conductor y como protector electromagnético en circuitos electrónicos, así como también en la industria de transformación como inhibidor de la corrosión, y el polietilendioxitiofeno dopado con ácido poliestirensulfónico se usa como material antiestático para prevenir descargas eléctricas en las emulsiones fotográficas y también como electrodo en dispositivos emisores de luz (Light-Emitting Devices, LED's). Asimismo, los derivados del polifenilenvinilideno son considerados los mejores candidatos para fabricar, a nivel piloto, las placas activas en dispositivos electroluminiscentes (pantallas en telefonía celular). La principal aplicación de compuestos polidialquilfluorenos es en el campo electrónico donde se emplean como placas de emisión en pantallas a color. Otras aplicaciones son como posibles supercapacitores y capacitores de tipo electrolítico. Algunos polímeros conductores, como la polianilina, absorben en un amplio intervalo del espectro visible en sus formas protonadas u oxidadas, y pueden ser empleados como ventanas inteligentes que cambian de color al contacto con la luz en función de la interacción del material con los fotones (propiedad fotocromática).

Un metal es capaz de conducir la corriente eléctrica debido a que los electrones se mueven libremente a través de éste. ¿Cómo es posible que un polímero adquiriera las propiedades de un metal? Las principales características de los polímeros son consecuencia de la naturaleza y ordenación covalente de las unidades del monómero; por ejemplo, en el poliacetileno existen dos tipos de interacciones

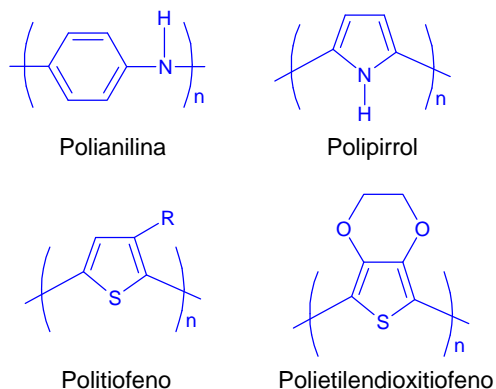
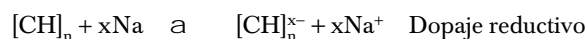
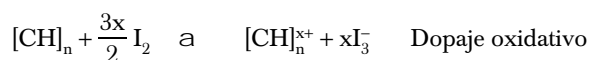


Figura 2. Ejemplos de polímeros empleados en la fabricación de polímeros conductores.

covalentes, las interacciones sigma y las pi. Este sistema posee una formula general $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$; es decir, existe un sistema conjugado que establece una estructura rígida, donde los electrones son capaces de deslocalizarse longitudinalmente, con una eficiencia proporcional al número de unidades monoméricas. Si se aplica un campo eléctrico, los electrones pueden transitar rápidamente a lo largo de la cadena, debido a la diferencia de potencial inducido. La conductividad del material plástico, el cual consiste de muchas cadenas poliméricas, se limita por el hecho de que los electrones tienen que “saltar” de una molécula a otra, y aunque estos polímeros presentan sistemas altamente conjugados, los electrones no pueden ser conducidos con facilidad debido a que, a diferencia de los metales, no presentan “defectos”, tales como huecos, que permitan al electrón moverse tridimensionalmente en el material polimérico. Este problema se soluciona mediante el “dopaje”, que consiste en introducir cargas positivas (oxidación) o negativas (reducción) en el polímero.



El sistema producido (polarón) es una sal, en donde los electrones se mueven a lo largo de la estructura polimérica, aunque cuando la intensidad de la corriente eléctrica es lo suficientemente grande, también los contraiones pueden moverse, haciendo el fenómeno de conducción mucho más complicado y eficaz (figura 3). Cuando el polímero ha sido oxidado o reducido extensivamente, los polarones pueden acoplarse entre ellos, dando lugar a un proceso de conducción de electrones entre cadenas distintas y, por lo tanto, pasando de una conducción en una dimensión a otra en tres dimensiones. La conductividad depende de la temperatura: en sistemas metálicos esta propiedad aumenta cuando decrece la temperatura, mientras que en semiconductores y aislantes se incrementa; en el caso de los polímeros conductores decrece conforme la temperatura disminuye.

El futuro cercano

En la década de los ochenta, la investigación en el área de los polímeros conductores se incrementó notablemente. Algunos de los materiales estudiados fueron el polipirrol, el politiofeno (y sus derivados), el polifenilvinileno y la polianilina, mencionados

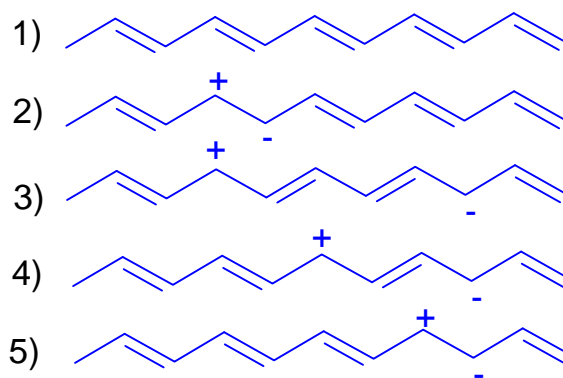


Figura 3. 1) Representación de un polímero. 2) Polarón formado por la remoción de un electrón en el átomo de carbono 4. 3-5) Migración de la carga sobre el polímero.

anteriormente. Sin embargo, el primer plástico electrónico comercial no fue el poliacetileno dopado, ya que se oxida fácilmente en presencia de oxígeno y es muy sensible a la humedad. Dos candidatos surgieron inmediatamente, el polipirrol y el politiofeno, los cuales difieren del poliacetileno en que puede ser sintetizados directamente en la forma dopada y son más estables al aire, y aunque sus conductividades son bajas (alrededor de 10^4 S/m) el valor es lo suficientemente alto como para que sean explotados tecnológicamente. Otros sistemas moleculares (englobados en el término general de “metales sintéticos”) han sido explorados y gozan también de ventajas y propiedades únicas, tales como los derivados de los tetratiofulvalenos **3** (figura 4), fullerenos, nanotubos y porfirinas, entre otros.

Los avances en esta área contribuyeron notablemente al desarrollo de la “electrónica molecular”, que como su nombre lo indica, tiene como principal finalidad emplear componentes moleculares en aplicaciones electrónicas (en su mayoría, moléculas orgánicas u organometálicas). El cambiar los componentes electrónicos por moléculas significa un avance cualitativo en términos de tamaño, velocidad y precio, ya que los sistemas electrónicos actuales son

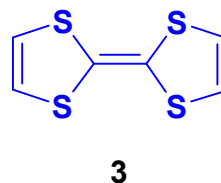


Figura 4. Estructura del tetratiofulvaleno.



El Profesor Alan J. Heeger nació en 1936. Recibió su doctorado en la Universidad de California, Berkeley en 1961. Fue profesor asociado en la Universidad de Pennsylvania de 1962 a 1967. En este año fue nombrado profesor titular en la misma universidad. Desde 1982 es profesor de Física en la Universidad de California en Santa Bárbara y director del Instituto de Polímeros y Sólidos Orgánicos.



El profesor Hideki Shirakawa nació en 1936. Recibió su doctorado en el Instituto Tecnológico de Tokio en 1966, donde fue nombrado investigador asociado desde 1966 hasta 1979. En 1979 se trasladó a la Universidad de Tsukuba donde en 1982 fue nombrado profesor titular y en 2000 profesor emérito.

millones de veces más grandes que una molécula. El empleo de conductores orgánicos en componentes electrónicos es sólo el primer paso, ya que la electrónica molecular actual investiga también otras propiedades tales como las fotocromáticas, de óptica no lineal y magnéticas, que puedan ser explotadas para el desarrollo de imanes moleculares, cristales líquidos, biosensores y circuitos moleculares.

En un futuro cercano, quizá podamos gozar de medios de información que, en apariencia, nos recuerden a revistas, libros o periódicos actuales, pero que incorporen en su diseño microprocesadores y otros componentes electrónicos desechables que actualicen la información constantemente, que almacenen datos necesarios para el usuario o que puedan desplegar datos de audio y/o video simultáneamente. Imaginemos ese futuro en donde las pesadas baterías de un auto han sido reemplazadas por componentes plásticos que sirvan además como componentes estructurales ligeros o que inclusive el auto mismo sea de un material fotosensible que canalice la energía solar hacia una batería y que permita disminuir el uso de combustibles fósiles; en donde una computadora de bolsillo sea lo más cotidiano y no más caro que una revista o un libro; con automóviles que muestren datos de viaje, mapas de la ciudad y sus calles, información sobre el tráfico y el clima, todo esto contenido en una pantalla plástica adherida al parabrisas del auto; material quirúrgico o prótesis que contengan una baja resistividad y que sean reconocidos por el organismo y, por lo tanto, tengan la facilidad de conducir señales cerebrales, un futuro



El profesor Alan G. MacDiarmid nació en 1927 en Nueva Zelanda. Recibió un par de doctorados, uno en la Universidad de Wisconsin en 1953 y el otro en la Universidad de Cambridge, Reino Unido en 1955. Fue profesor asociado en la Universidad de Pennsylvania de 1956 a 1964. En este año fue nombrado profesor titular. Desde 1988 fue distinguido con el título de Blanchard Professor of Chemistry.

que quizá se imagine fantástico, pero que no suena improbable, en parte gracias al trabajo innovador de científicos como Shirakawa, MacDiarmid y Heeger. ▀

Bibliografía

- Pine, S.H., *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1987.
 Reed, M.A.; Tour, J.M.; *Sci. Amer.* **282**(6), 86 (2000).
 Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **578** (1977).
 Watson, W.H., McMordie W.C., Lands, L.G., *J. Polymer Sc.*, **55**, **137** (1961).