

Premio Nobel de Química 2000

por Nazario Martín León

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Química, UCM.

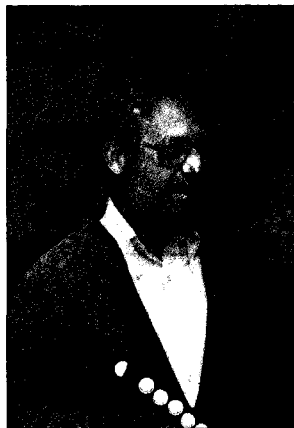
Los profesores Alan J. Heeger (Universidad de Santa Barbara, California), Alan G. McDiarmid (Universidad de Pensylvania, Philadelphia), y Hideki Shirakawa (Universidad de Tsukuba) han recibido el pasado mes de Octubre el Premio Nobel de Química del año 2000 por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores.¹

El descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores, así como el de los circuitos integrados y chips (cuyo descubrimiento les ha valido la concesión del Premio Nobel de Física del año 2000 a J. S. Kilby, Z. Alférov y H. Kroemer), han tenido una gran influencia en las telecomunicaciones y el mundo multimedia en general. Los polímeros conductores suponen una interesante alternativa a los metales como materiales conductores de la electricidad. Los compuestos poliméricos, por su carácter ligero, flexible y moldeable son materiales ideales. Sin embargo, los plásticos son polímeros que, en condiciones normales, actúan como aislantes de la electricidad. Por consiguiente, para que los electrones se muevan a través de un polímero, es preciso alterar su naturaleza electrónica. Pero ¿qué son los polímeros conductores? y ¿qué les diferencia de los polímeros ordinarios para tener estas propiedades no convencionales?

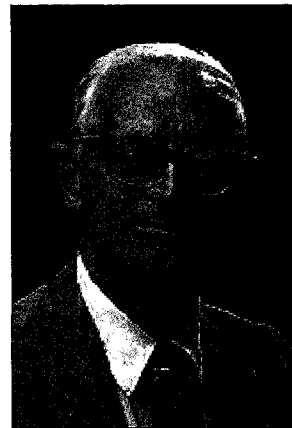
Los polímeros conjugados están constituidos por cadenas carbonadas de enlaces sencillos (enlaces σ) y dobles (enlaces π) alternados. Como es bien conocido, los sistemas de electrones π están muy deslocalizados y

son fácilmente polarizables. Estas características juegan un papel muy importante en las propiedades eléctricas y ópticas de los sistemas policonjugados. Además, la naturaleza intrínseca cuasiunidimensional, la longitud de la conjugación, la fortaleza de las interacciones entre las diferentes cadenas, la extensión del desorden, así como la compleja morfología de los polímeros, ejercen, igualmente, una notable influencia en las propiedades físicas de estos sistemas policonjugados.

El comportamiento de los sistemas policonjugados es, por tanto, muy distinto del de los polímeros convencionales. En el caso de estos últimos materiales (como en el polietileno), el número de unidades monoméricas en una cadena suele ser de varios miles e incluso millones. En muchos casos, los polímeros convencionales son solubles en disolventes orgánicos, procesables por fusión y muy manejables. Sin embargo, los polímeros conjuga-



Profesor Alan J. Heeger



Profesor Alan G. McDiarmid

dos están constituidos, en general, por unos pocos cientos de monómeros en la cadena. El carácter alternante de enlaces sencillos y dobles confiere una gran rigidez a la cadena, por lo que los sistemas conjugados no son tan solubles, a menos que se introduzcan cadenas laterales solubilizantes en la cadena principal. Así pues, la combinación de las propiedades electrónicas y ópticas de los semiconductores con la procesabilidad de los polímeros hace de los polímeros conjugados sistemas excepcionales, con una enorme potencialidad para su uso en una amplia variedad de aplicaciones.

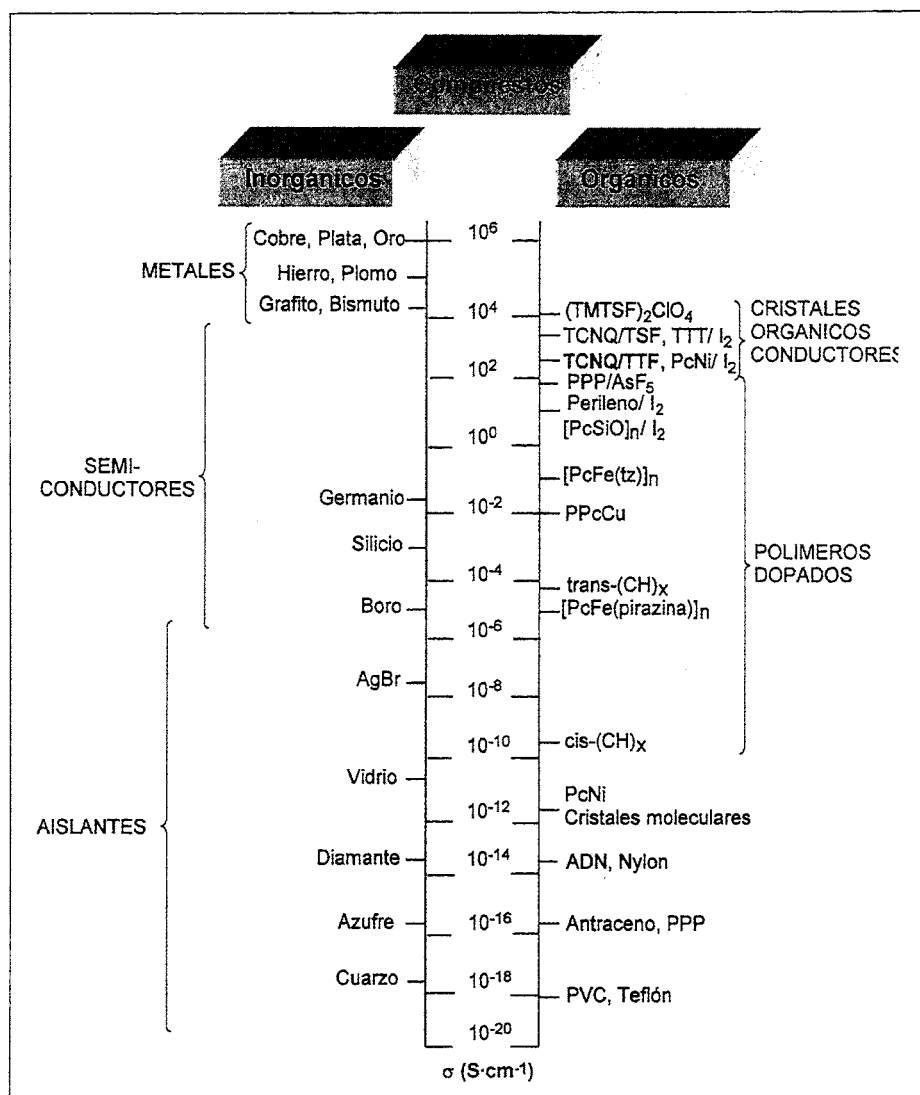


Tabla. Valores de conductividad eléctrica (σ) de algunos elementos y compuestos químicos.

El poliacetileno (Figura 1) es el paradigma del polímero conjugado, siendo el sistema que los científicos laureados este año con el Premio Nobel estudiaron inicialmente. El poliacetileno era ya conocido en los años cincuenta como un polvo negro insoluble en disolventes orgánicos, cuando en 1974 Shirakawa preparó, accidentalmente, una película de acetileno con aspecto y brillo metálico, utilizando un catalizador (una mezcla de trietilaluminio y tetrabutoxido de titanio) de Ziegler-Natta (Premios Nobel de Química en 1966). Sin embargo, a pesar de su brillo metálico, este material no era conductor (conductividades de $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ para el de color cobre y $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ para el de color plateado). Fue en 1977 cuando Shirakawa, McDiarmid y Heeger descubrieron que exponiendo una película

de poliacetileno a la acción de los vapores de cloro, bromo, yodo, pentafluoruro de arsénico o sodio, la conductividad eléctrica crecía más de doce órdenes de magnitud, produciéndose una transición de semiconductor a metal². Este tratamiento químico fue denominado como *dopado*, por analogía al proceso de *dopado* de los semiconductores inorgánicos. Así pues, la forma conductora del poliacetileno se denomina *poliacetileno dopado* y presenta un valor de la conductividad eléctrica de 10^3 Scm^{-1} . Este valor, semejante al de algunos metales, era muy superior al mostrado por cualquier otro polímero conocido. Sin embargo, y a pesar de este valor excepcional, las pobres propiedades físicas y mecánicas del poliacetileno, y, especialmente, la falta de estabilidad frente al aire y la humedad cuando

está dopado, impidió su aplicación práctica.

Como es conocido, el poliacetileno tiene dos formas estructurales (*cis* y *trans*), siendo el isómero *trans* termodinámicamente más estable (Figura 1). El poliacetileno obtenido inicialmente por Shirakawa era, principalmente, la forma *cis*. Sin embargo, ésta se convierte a la forma *trans* mediante una simple calefacción a 150 °C (*templado*). Tras el proceso de *dopado*, la conductividad se produce a lo largo de la cadena, transformando el poliacetileno en un buen conductor de la electricidad. Cuando el proceso de *dopado* se produce mediante una oxidación (reacción con halógenos), se denomina tipo-p, ya que genera cargas positivas en la cadena polimérica. Igualmente, es posible el *dopado* mediante un proceso de reducción (reacción con metales alcalinos), denominándose tipo-n, que genera cargas negativas en la estructura polimérica³.

Cuando un electrón se elimina de la banda de valencia de un polímero conjugado, tal como el poliacetileno, se crea un hueco o catión-radical que se deslocaliza parcialmente originando una deformación estructural del polímero. En física del estado sólido, un catión-radical que está parcialmente deslocalizado sobre un polímero se denomina un *polarón*, que se estabiliza a sí mismo polarizando su entorno, de donde viene su nombre.

Si otro electrón se elimina del polímero que contiene el polarón, puede suceder que se forme otro polarón independiente en otra región del polímero, o que el electrón eliminado provenga del primer polarón, dando lugar a un dicatión que recibe el nombre de *bipolarón*. Las dos cargas positivas de los *bipolarones* no son independientes, sino que actúan como un par. Ambos, *polarones* y *bipolarones*, se pueden mover a lo largo de la cadena polimérica conjugada mediante el reagrupamiento de los enlaces sencillos y dobles al aplicar un campo eléctrico (Figura 2). En los polímeros que, como el poliacetileno, presentan un estado fundamental degenerado,

el *bipolarón* se disocia en dos cationes independientes, denominados *solitones*. La conducción por *polarones* y *bipolarones* parece ser el mecanismo de transporte de carga en los polímeros con estados fundamentales no degenerados (polipirrol, politiofeno, etc). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que estos modelos de conductividad eléctrica en polímeros presuponen estructuras ideales. La mayoría de las estructuras reales de la mayor parte de los polímeros conductores, ya sea en forma dopada o no, son desconocidas y los polímeros presentan un elevado número de defectos estructurales. Aspectos como grado de polimerización y homogeneidad del dopado no son aún bien conocidos. En este sentido, aunque las propiedades ópticas y eléctricas de los polímeros conductores metálicos han sido investigadas durante dos décadas, la naturaleza de los estados metálico y la correspondiente transición metal-aislante, no se comprenden totalmente⁴.

Con respecto a las aplicaciones de los polímeros conjugados eléctricamente conductores, hay que destacar que el poliacetileno no ha sido empleado en aplicaciones comerciales debido a su inestabilidad ambiental. Su dificultad de procesado y facilidad de oxidación han restringido el poliacetileno, por el momento, a los confines del interés de laboratorio. Sin embargo, este importante descubrimiento de conductividad eléctrica en el poliacetileno, disparó el estudio de otros materiales poliméricos conductores tales como polipirrol, polianilina, politiofeno o poli-*p*-fenilenvinileno (PPV), los cuales han encontrado importantes aplicaciones en la industria^{4,6}.

Los polímeros conjugados se comportan eléctricamente como semiconductores clásicos debido al solapamiento de los orbitales a lo largo de la cadena polimérica, conduciendo a electrones π deslocalizados. Un salto de energía bien definido (*bandgap*)

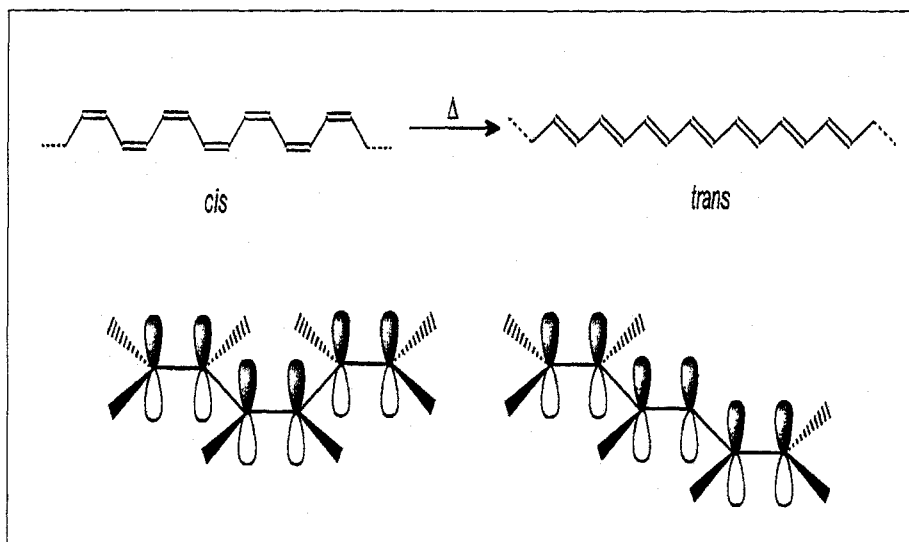


Figura 1.

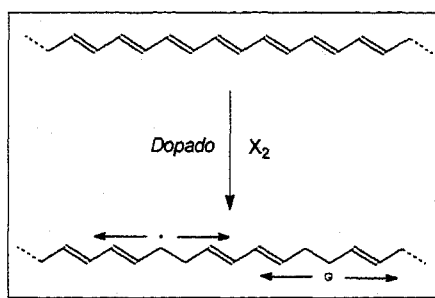


Figura 2.

aparece entre las bandas de valencia π (enlazante) y la de conducción π^* (antienlazante), dando lugar a un esquema de bandas semejante al de un semiconductor clásico. Cuando las bandas se encuentran parcialmente llenas (banda π^*) o vacías (banda π), por ejemplo por transferencia electrónica de los agentes dopantes, estos polímeros muestran propiedades conductoras semejantes a las de los metales.

Estas propiedades de los polímeros conjugados han sido utilizadas para la preparación de una gran variedad de dispositivos ópticos y electrónicos. Así, la mayor parte de los fenómenos ópticos conocidos en los semiconductores inorgánicos convencionales, tales como fotoemisión, fotodetección, y fotocorriente, han sido también ob-

servados en los polímeros conductores. Puesto que estos materiales ofrecen alternativas viables a los materiales tradicionales en muchas aplicaciones debido a su diversidad, facilidad de fabricación y bajo coste, su uso en dispositivos "plásticos" está llegando a ser una realidad. Por otra parte, la posibilidad de controlar las propiedades ópticas y electrónicas de un dispositivo orgánico mediante la modificación de la estructura molecular permite que las modificaciones puedan hacerse antes de la fabricación en función de la aplicación deseada.

Así, los cambios de color inducidos y controlados por el proceso de dopado-desdopado permite el uso de estos materiales en la fabricación de pantallas multicrómicas o ventanas electrocrómicas. En este sentido, el electrocromismo puede definirse como el cambio de las propiedades ópticas inducidas por los procesos redox que tienen lugar en un cierto material⁴. Así, el electrocromismo de la polianilina, conocido desde 1876, se debe a sus diferentes formas de protonación y oxidación que presenta. Estas propiedades electrocrómicas han permitido construir "ventanas inteligentes" que absorben la luz solar en

Como es conocido, el poliacetileno tiene dos formas estructurales (cis y trans), siendo el isómero trans termodinámicamente más estable.

Los polímeros conjugados se comportan eléctricamente como semiconductores clásicos debido al solapamiento de los orbitales a lo largo de la cadena polimérica, conduciendo a electrones deslocalizados.

verano.

Considerando las propiedades de inyección de "huecos" de los polímeros conductores bajo la aplicación de un potencial, también se han desarrollado diodos emisores de luz (LEDs) y células fotoelectroquímicas emisoras de luz (LECs). Estos dispositivos emiten luz en todo el intervalo del espectro visible con una alta eficiencia, brillo y uniformidad.

El fenómeno de electroluminiscencia a partir de polímeros conjugados fue descrito en 1990, utilizando PPV como polímero conjugado. En los LEDs preparados a partir de polímeros semiconductores, éste se coloca a modo de sandwich, entre un electrodo que inyecta "huecos" (ITO transparente, ITO : óxido de indio y estaño) y un contacto metálico que inyecta electrones (aluminio, magnesio o calcio). Los electrones y huecos inyectados se encuentran y recombinan en la masa de la película de polímero, originando la emisión de luz. El salto de energía entre los orbitales HOMO y LUMO del PPV es de 2,5 eV, por lo

que emite luminiscencia de color amarillo-verde, con el mismo espectro de emisión que el producido por la fotoexcitación normal del polímero conjugado. La modificación estructural del polímero ha conducido a eficiencias mucho más altas y luminiscencias en otros intervalos del espectro visible⁷⁻⁹.

Por otra parte, el efecto fotovoltaico generado en la interfase del polímero conductor/electrolito, irradiando con una energía mayor que la del *band-gap* del polímero, permite crear una concentración de transportadores de carga (electrones y huecos) para producir células fotoelectroquímicas de bajo coste (PEC) que permiten transformar la energía solar en energía eléctrica. Aunque la eficiencia de estos dispositivos es baja, los polímeros conductores se han empleado como dadores de electrones en composites con aceptores tales como fullerenos derivados del C₆₀¹⁰ y otros aceptores derivados de tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ)¹¹, dando lugar a una aproximación molecular a células fo-

tovoltaicas (PV) de alta eficiencia en las que el rendimiento cuántico está próximo a la unidad.

Finalmente, los polímeros conductores se han empleado extensamente en otras aplicaciones que implican a sus propiedades ópticas, tales como fotodetectores, polarizadores de infrarrojo, sensores de imagen y láseres. El alcance y detalle de todas las posibles aplicaciones de estos nuevos materiales sobrepasa los límites de esta presentación, por lo que se sugiere una lectura de la bibliografía indicada al final de este artículo.

El amplio espectro de aplicaciones de los polímeros conductores utilizando la variación de sus propiedades ópticas mediante el dopado permitirá acceder, en un futuro inmediato a la fabricación de dispositivos baratos y flexibles que abrirán el camino a nuevas pantallas de TV, sistemas más potentes de almacenamiento y procesado tanto de información como de energía y, en general, a hoy inimaginables aplicaciones que marcarán el paso definitivo de la humanidad al tercer milenio. **AQ**

REFERENCIAS

1. Para más información, puede visitarse la página web de la Academia Sueca. <http://www.nobel.se/announcement/2000/chemistry.html>
2. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. McDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977); C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. McDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098 (1977).
3. Para una información general sobre nuevos materiales orgánicos conductores, véase: N. Martín, C. Seoane, *Mundo Científico* (La Recherche), 11, 820 (1991).
4. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Ed. H. S. Nalwa, Academic Press, Vol. 8 y 10, 2001.
5. M. G. Kanatzidis, *Chem. Eng. News*, 3, 36 (1990).
6. S. Roth, "One-dimensional metals", Weinheim, VCH, 1995.
- Electroluminiscencia en polímeros conjugados
7. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, 347, 539 (1990).
8. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, 397, 121 (1999).
9. L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 12, 481 (2000).
- Aplicaciones fotovoltaicas de polímeros conjugados
10. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, 270, 1789 (1995).
11. R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, C. Hare, N. Martín, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, 103, 8840 (1995).

Para otras referencias y lecturas de interés sobre diferentes aspectos de los polímeros conductores, véase:

Polímeros conductores