

## SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES UTILIZANDO LA CLOROPEROXIDASA DE *CALDARIOMYCES FUMAGO*

Adriana Longoria<sup>a</sup>, Hailin Hu<sup>b</sup>,  
Raunel Tinoco-Valencia<sup>a</sup> y Rafael Vázquez-Duhalt<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Biotecnología, UNAM. Apdo. Postal 510-3, Cuernavaca, Morelos. C. P. 62250. <sup>b</sup>Centro de Investigación en Energía, UNAM. Av. Xochicalco s/n, Temixco, Morelos. C. P. 62580. \*E-mail: vazqduh@ibt.unam.mx

### RESUMEN

Uno de los descubrimientos más importantes del siglo pasado fue la capacidad de ciertos polímeros orgánicos para conducir electricidad. Entre los polímeros intrínsecamente conductores más interesantes está la polianilina (PANI) cuya síntesis se hace química o electroquímicamente. Para que la PANI tenga mejores propiedades conductoras se requiere de un polímero lineal. La síntesis enzimática de polímeros se ha estudiado en los últimos años. En este trabajo se sintetizaron polímeros empleando la cloroperoxidasa de *Caldariomyces fumago* a partir de las anilinas sustituidas 2,6-dimetilanilina (DMA), 2,6-dicloroanilina (DCA) y 2,3,5,6-tetracloroanilina (TCA) con el fin de promover la polimerización lineal. Los polímeros fueron dopados con ácido (1S)-(+)-10-canforsulfónico (CSA), ácido dodecilbencensulfónico (DBSA) y ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPSA) en relaciones molares 1:0.25 y 1:0.5. Los polímeros dopados muestran conductividades en la zona de semiconductores. El polímero de TCA dopado con AMPSA fue el que mostró los mayores valores de conductividad y al realizar un barrido a diferentes concentraciones de AMPSA se encontró que el complejo con una relación molar 1:0.5 tenía un valor de  $1.6 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  que es similar a los valores obtenidos para otras anilinas sustituidas con grupos sulfónicos.

**Palabras Clave:** Anilinas sustituidas, cloroperoxidasa, polímeros intrínsecamente conductores.

### ABSTRACT

One of the most important discoveries of the past century was the ability of certain organic polymers to conduct electricity. Among intrinsically conducting polymers, polyaniline (PANI) is traditionally synthesized by chemical or electrochemical methods. In order to have better conducting properties, PANI should be a linear polymer. Recently, enzymatic synthesis of polymers has been explored. In this work, polymers were synthesized using chloroperoxidase from *Caldariomyces fumago* and substituted anilines such as 2,6-dimethylaniline (DMA), 2,6-dichloroaniline (DCA) and 2,3,5,6-tetrachloroaniline (TCA), in order to promote a linear polymerization. These polymers were doped with (1S)-(+)-10-camphorsulfonic acid (CSA), dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA) with molar ratios of 1:0.25 and 1:0.5. Doped polymers showed conductivity corresponding to the semiconductors. TCA polymer doped with AMPSA showed the higher conductivity values. A wide range of AMPSA concentrations have been tested, and a conductivity value of  $1.6 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  for the complex with molar ratio of 1:0.5 was obtained. This value is similar to those found with other substituted anilines with sulfonic groups.

**Key Words:** Substituted anilines, chloroperoxidase, intrinsically conducting polymers.

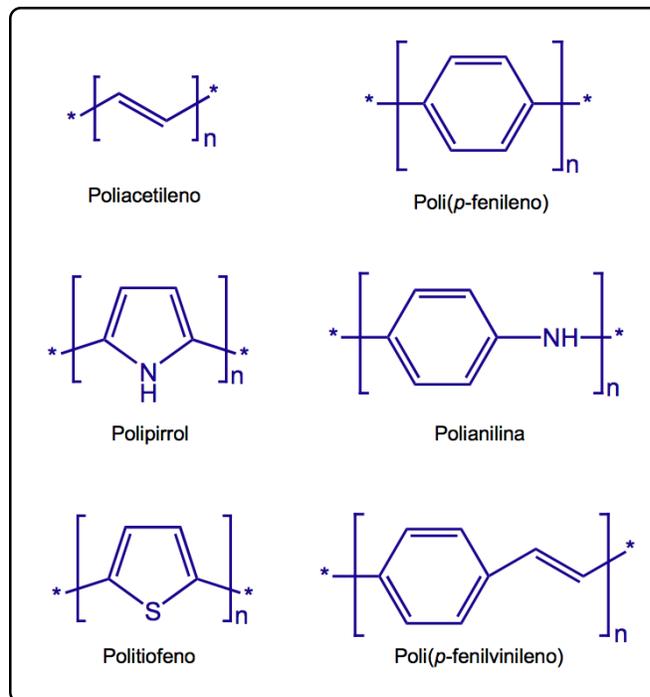
## INTRODUCCIÓN

**E**n la actualidad muchos de los utensilios e instrumentos que utilizamos en la vida diaria son fabricados con plásticos, los cuales son materiales poliméricos. Tradicionalmente hemos asociado a los plásticos con características aislantes y muchas de sus aplicaciones parten de ese principio. De hecho, suelen utilizarse para aislar conductores eléctricos y así evitar cortocircuitos. Esta percepción cambió a raíz de un descubrimiento importante del siglo pasado: bajo ciertas condiciones de síntesis el poliacetileno es capaz de conducir electricidad a niveles similares a los de un metal<sup>1</sup>. Este descubrimiento revolucionó la ciencia de materiales y generó una gran variedad de aplicaciones entre las que se encuentran diodos emisores de luz (LED), microelectrónicos y materiales para protección electromagnética. La importancia de este descubrimiento se vio reflejada en la entrega del Premio Nobel de Química del año 2000 a Hideki Shirakawa, Alan McDiarmid y Alan Heeger.

Pero, ¿cómo un polímero puede imitar el comportamiento de un metal? Los átomos metálicos tienen un electrón en la última capa que se mueve libremente al aplicar un potencial eléctrico. Para que un proceso similar pueda ocurrir con los electrones de un polímero, la primera condición es que cuente con un sistema de enlaces sencillos y dobles alternados, es decir un sistema conjugado de enlaces. Eso no es todo pues en ese estado el polímero presenta características aislantes o semiconductoras, para que realmente se convierta en un polímero conductor se deben adicionar (por reducción) o remover (por oxidación) electrones para que al aplicar un potencial eléctrico, los electrones de los enlaces  $\pi$  se puedan mover a lo largo de la cadena polimérica. Al proceso de oxidar o reducir al polímero se le conoce como dopado y en un estado dopado el polímero consta de un sistema  $\pi$  deslocalizado a lo largo de su estructura.

Entonces, un polímero intrínsecamente conductor (PIC) o metal sintético, es aquel polímero que en su estado dopado posee las propiedades eléctricas, electrónicas, magnéticas y ópticas típicas de un metal, al tiempo que conserva sus propiedades mecánicas y de procesabilidad<sup>2</sup>.

El poliacetileno fue el primer PIC descubierto<sup>1</sup> aunque hasta ahora se han estudiado muchos más<sup>3</sup>. En la Figura 1 se muestran algunos de los PICs más representativos. Entre ellos se encuentra la PANI que es un polímero interesante debido a sus propiedades electroquímicas, eléctricas y ópticas, además de una buena estabilidad<sup>4</sup>. Sin embargo, una de las desventajas es que la PANI no es soluble en los disolventes más comúnmente utilizados lo que dificulta su procesamiento. Para contender con eso se han seguido estrategias generales que permiten mejorar su solubilidad: el empleo de anilinas sustituidas con grupos funcionales que mejoran la solubilidad, la síntesis de copolímeros de anilina y anilinas sustituidas como las ya mencionadas, la síntesis en presencia de ácidos protónicos que actúan como



**Figura 1. Estructuras de los polímeros intrínsecamente conductores más estudiados.**

surfactantes y dopantes al mismo tiempo, y la síntesis en presencia de estructuras químicas polianiónicas que funcionan como moldes o plantillas que permiten la alineación de las moléculas de anilina para promover la polimerización lineal al tiempo que proporcionan dopaje por adición de contraiones. Estas estrategias van en detrimento de la máxima conductividad que la PANI pura puede alcanzar, pero facilitan el procesamiento de la misma manteniendo niveles de conductividad aceptables para infinidad de aplicaciones.

La PANI se obtiene comúnmente por oxidación química o electroquímica de la anilina, aunque en los últimos años se ha estudiado su síntesis vía enzimática. El uso de enzimas resulta muy atractivo debido a las ventajas que presenta con respecto a los métodos químicos y electroquímicos. Entre estas ventajas se pueden mencionar las condiciones de reacción suaves (tales como temperatura, pH y presión) y su compatibilidad con el medio ambiente. Se han empleado diferentes oxidorreductasas para la síntesis de PANI entre las que se encuentran la bilirrubina oxidasa, las lacasas y las peroxidasas, tales como la peroxidasa de rábano blanco, la peroxidasa de soya y la peroxidasa de palma<sup>4</sup>.

Es importante mencionar que independientemente del método de síntesis, es la generación de radicales de anilina y el acoplamiento de los mismos lo que da lugar a la formación del polímero. Estos radicales tienden a acoplarse en posiciones *orto* y *para* de tal forma que se generan polímeros ramificados que

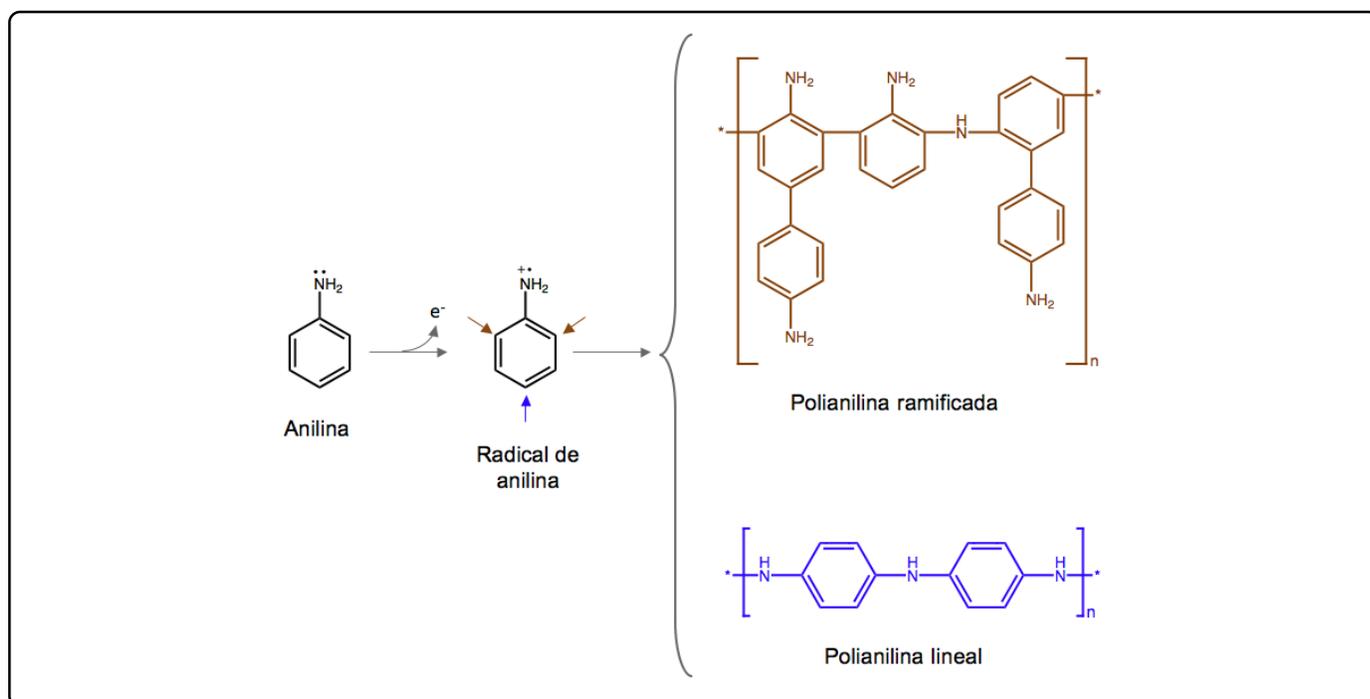


Figura 2. Esquema representativo de la síntesis de polianilina. El radical formado puede encontrarse en las posiciones *orto* o *para* debido a la resonancia del anillo aromático.

presentan propiedades conductoras muy pobres. Para que la PANI tenga mejores propiedades conductoras se requiere que la síntesis del polímero ocurra en posición *para*, es decir, que se obtenga un polímero lineal que represente un camino directo a través del cual los electrones puedan moverse libremente (ver Figura 2).

Una de las estrategias seguidas para la síntesis enzimática de PANI lineal ha sido el empleo de la peroxidasa de rábano blanco para catalizar la oxidación de la anilina en presencia de una estructura química (plantilla o molde) cargada negativamente que permite la alineación de los radicales de anilina para que se acoplen en orientación *para*, además de mantener la solubilidad en agua<sup>5-7</sup>.

Como alternativa al uso de una plantilla química o templado, en este trabajo se pretendió forzar el proceso de polimerización lineal empleando las anilinas sustituidas 2,6-dimetilanilina (DMA), 2,6-dicloroanilina (DCA) y 2,3,5,6-tetracloroanilina (TCA) que permitan la estabilización en posición *para* del radical formado por la acción catalítica de la cloroperoxidasa (CPO). La CPO (ver Figura 3) es una glicoproteína extracelular producida por el hongo filamentoso *Caldariomyces fumago* con un peso molecular aproximado de 42 kDa<sup>8</sup>. Además de la actividad peroxidasa, esta enzima presenta actividad halogenasa, catalasa y del tipo monooxigenasa<sup>9</sup>.

Se ha mencionado que la conductividad aumenta mediante procesos de dopaje, así que se aplicaron procesos de dopado a

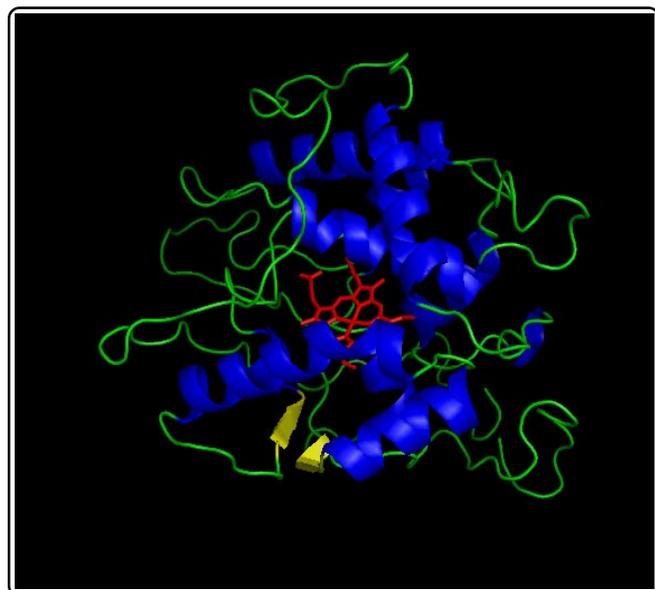


Figura 3. Cloroperoxidasa de *Caldariomyces fumago*.

los polímeros obtenidos en este trabajo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactivos y enzima

La CPO fue donada por el Prof. Michael A. Pickard (Universidad de Alberta, Canadá) y presentaba un Rz de 1.4. El coeficiente de Reinheitszahl (Rz,  $A_{403\text{nm}}/A_{280\text{nm}}$ ) es un índice de pureza y para la CPO pura es de 1.44<sup>9</sup>.

Los sustratos DMA, DCA, TCA y los dopantes ácido (1S)-(+)-10-canforsulfónico (CSA), ácido dodecilbencensulfónico (DBSA), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPSA) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. Los disolventes orgánicos grado HPLC fueron obtenidos de Fisher Scientific (Springfield, NJ). El resto de los reactivos fue obtenido de J.T. Baker (Phillipsburg, NJ).

### Síntesis de polímeros

Para la obtención de los polímeros de DMA, DCA y TCA se utilizó un matraz Erlenmeyer con la siguiente mezcla de reacción: 75 nM de CPO para DCA y DMA y 330 nM para TCA, 0.5 mM de  $H_2O_2$ , 20 mM de KCl, 4 mM de DMA ó 4 mM de DCA ó 0.14 mM de TCA, 20% v/v de isopropanol y amortiguador acetatos 60 mM pH 3 en un volumen total de 1 L. La reacción inició con la adición de  $H_2O_2$ . La mezcla se mantuvo en agitación magnética moderada y se realizaron adiciones de CPO (c/2 hr) y  $H_2O_2$  (c/20 min) hasta agotar el sustrato correspondiente. Al final de la reacción, el polímero se recuperó por centrifugación, se lavó exhaustivamente con agua Milli Q (agua desionizada libre de pirógenos, RNAsas y ultrabajo contenido de orgánicos con una resistividad no mayor a 12 MOhm cm) y finalmente se lavó con metanol. Por otro lado, el sobrenadante fue extraído con diclorometano. Ambas fracciones se concentraron a vacío.

### Identificación de productos

El sobrenadante obtenido de los lavados del polímero y las fracciones en diclorometano se redisolviéron en 50  $\mu$ L de diclorometano. Se inyectó 1  $\mu$ L de estas muestras en el equipo de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, Cromatógrafo de gases 6890N y Detector selectivo de masas 5973 de Agilent Technologies). Para las fracciones que fueron insolubles en metanol y diclorometano se utilizó una sonda de inserción directa (Scientific Instrument Services). Estas muestras fueron colocadas en la sonda en estado sólido.

### Elaboración de películas delgadas de los polímeros dopados y sin dopar

Se prepararon disoluciones de los polímeros a una concentración de 5 mg  $mL^{-1}$ . Se aplicó una gota generosa de la disolución de cada polímero en un portaobjetos de vidrio (polímero de TCA, PTCA) o en una placa de acrílico (polímeros de DMA y DCA; PDMA, PDCA) y se permitió que se secase a temperatura controlada de 40°C para PTCA y 30°C para PDMA y PDCA. Se siguió el mismo procedimiento con los polímeros dopados con relaciones molares 1:0.25 y 1:0.5. El PTCA se disolvió en  $NH_4OH$  0.01 M y se le agregaron los dopantes disueltos en metanol a una relación final de 20% v/v de metanol. Las soluciones de PDMA, PDCA y sus dopantes se prepararon en metanol.

En una segunda etapa se prepararon disoluciones de PTCA (5 mg  $mL^{-1}$ ) y AMPSA en relaciones molares 1:0, 1:0.125, 1:0.25, 1:0.5, 1:1 y 1:2 con respecto al monómero TCA. Se aplicó una gota generosa de cada mezcla PTCA-AMPSA a un portaobjetos de vidrio y se

permitió que se secase a temperatura controlada de 40°C durante 7 horas. El PTCA se disolvió en  $NH_4OH$  0.005 M y se le agregaron los dopantes disueltos en agua Milli Q a una relación final de 20% v/v.

### Respuesta eléctrica

Se dibujó un par de electrodos de plata en la superficie de las películas utilizando plata líquida y un pincel de cerda fina. La respuesta eléctrica se determinó aplicando voltaje (V) a intervalos regulares en un intervalo de -100 a 100 V y midiendo la corriente (I) resultante empleando una unidad de fuente y medición de corriente y voltaje Keithley 236 (ver Figuras 4 y 5).

### Medición de espesores de película y dimensiones de los electrodos de plata

Los espesores de película se determinaron empleando un perfilómetro de Tencor Instruments Alpha-Step 100. Este equipo mide el escalón existente entre la superficie de la película y la superficie del portaobjetos/acrílico. Las dimensiones de los electrodos se midieron utilizando un calibrador Vernier Ultra Cal

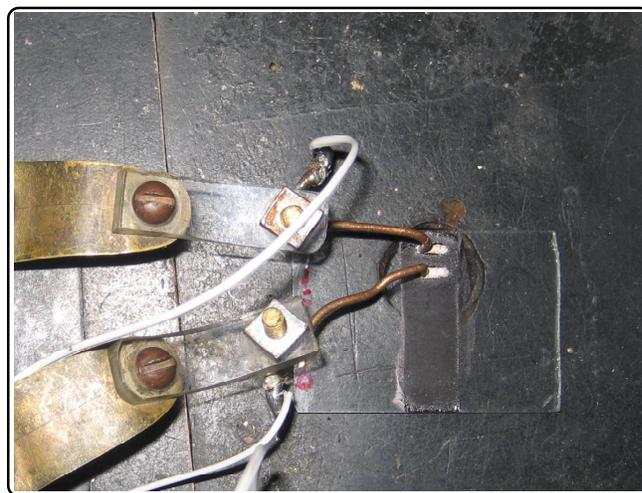


Figura 4. Medición de la respuesta eléctrica.

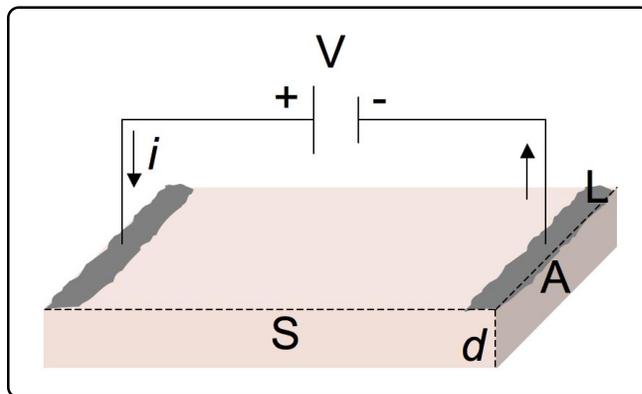


Figura 5. Diagrama representativo de la película polimérica y las dimensiones necesarias para obtener el valor de conductividad.

Mark III (Sylvac-Fowler) con precisión de 0.02 mm.

### Medición de espesores de película por análisis de imágenes

Las películas se cortaron por mitad para lo cual se utilizó un cortador con punta de diamante ya que están depositadas sobre portaobjetos de vidrio. Las muestras se colocaron en posición vertical para observar los espesores de película. Estos valores se determinaron por análisis de imágenes obtenidas con una cámara CCD (Hitachi Color, KP-D50) acoplada a un microscopio (Nikon Optiphot-2) y conectada a una computadora. La adquisición de las imágenes y la determinación de espesores se realizó con el programa comercial Image Pro Plus 5.1 (Media Cybernetics, MD, EUA). Se hizo una curva de calibración (píxeles/ $\mu\text{m}$ ) capturando imágenes de un micrómetro estándar a cada una de las magnificaciones del microscopio. Con esta curva de calibración es posible convertir los píxeles a micrómetros de acuerdo a la magnificación con la que cada imagen fue adquirida.

### Determinación de los valores de conductividad

Para determinar la conductividad de las películas se utilizó el concepto de resistencia por cuadro (sheet resistance,  $R_s$ ) que se puede obtener a partir de la siguiente deducción (ver Figura 5):

La resistencia ( $R$ ) de un conductor tridimensional se puede escribir como:

$$R = \rho \frac{S}{A}$$

Donde:

$\rho$  = Resistividad ( $\Omega \cdot \text{m}$ ).

$A$  = Área transversal ( $\text{m}^2$ ).

$S$  = Separación entre electrodos de plata (m).

Es posible separar el área como  $L$  que es la longitud de los electrodos de plata y  $d$  que es el espesor de película.

Sustituyendo  $L$  y  $d$  y reagrupando la resistividad con el espesor de película se obtiene:

$$R = \frac{\rho}{d} \frac{S}{L} = R_s \frac{S}{L}$$

Donde:

$R_s$  = Resistencia por cuadro ( $\Omega$ ).

Reorganizando la igualdad anterior y conociendo que la conductividad es el inverso de la resistividad se obtiene:

$$R_s = R \frac{L}{S} \quad \text{y} \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s d}$$

Donde:

$\sigma$  = Conductividad ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

La resistencia de las películas se obtuvo a partir de los datos de la respuesta eléctrica siguiendo la Ley de Ohm ( $V = I \cdot R$ ). Esto fue válido para el caso donde la curva  $I$  vs  $V$  fue lineal.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Síntesis de polímeros e identificación de los productos minoritarios.** Se realizaron reacciones con la CPO y cada una de las anilinas sustituidas. Los polímeros se recuperaron por centrifugación y los productos minoritarios que permanecieron solubles en la mezcla de reacción fueron identificados mediante espectrometría de masas (ver Tabla I).

Como se observa en la Tabla I, con las 3 anilinas sustituidas se encuentran productos de la actividad halogenasa y del acoplamiento de los radicales libres formados por la actividad peroxidasa de la CPO. Los dímeros identificados están acoplados en la forma esperada y no se identificó ningún producto derivado de la salida de los grupos en las posiciones *orto*. Esto es importante porque la propuesta de este trabajo es que dichos grupos permanecerían en las moléculas y forzarían el acoplamiento de radicales en posición *para*, generando un polímero lineal. Con base en los productos identificados se propone que los polímeros obtenidos están acoplados en posiciones *para* y mantienen por lo tanto un sistema de enlaces conjugados, característica que en principio permite la conducción de electrones a través de su estructura. El nivel de conductividad estará determinado por el efecto que los sustituyentes y el dopante puedan ejercer sobre los polímeros sintetizados.

Estos resultados también son interesantes desde el punto de vista ambiental pues la polimerización de compuestos altamente halogenados puede ser útil para eliminar contaminantes del ambiente. En un estudio previo empleando 4 peroxidases, entre ellas la CPO se determinó que esta enzima es capaz de transformar compuestos altamente halogenados como la TCA, la pentacloroanilina y sus análogos fenólicos el 2,3,5,6-tetraclorofenol y el pentaclorofenol<sup>10</sup>. Entre los productos de reacción se identificaron monómeros derivados de la actividad halogenasa de la enzima, dímeros y trímeros además de polímero derivados de la actividad peroxidasa. En el caso de la TCA, el polímero representa del 87 al 95% de la TCA agregada inicialmente.

Este tipo de compuestos tienen diversos usos tanto domésticos como industriales. En particular, el PCP es un plaguicida que se sigue utilizando en México aunque su uso está prohibido en países como Estados Unidos debido a su toxicidad. El PCP es un compuesto estable y persistente que puede ser absorbido por ingestión, inhalación y en menor proporción, por medio de la piel. Es metabolizado y eliminado lentamente. Exposiciones severas

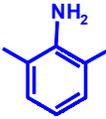
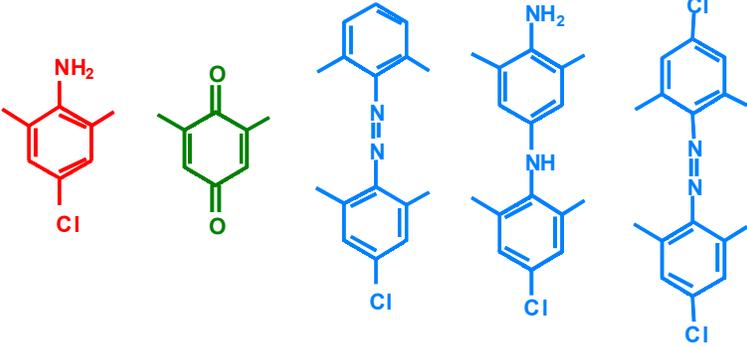
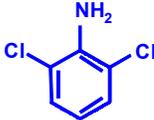
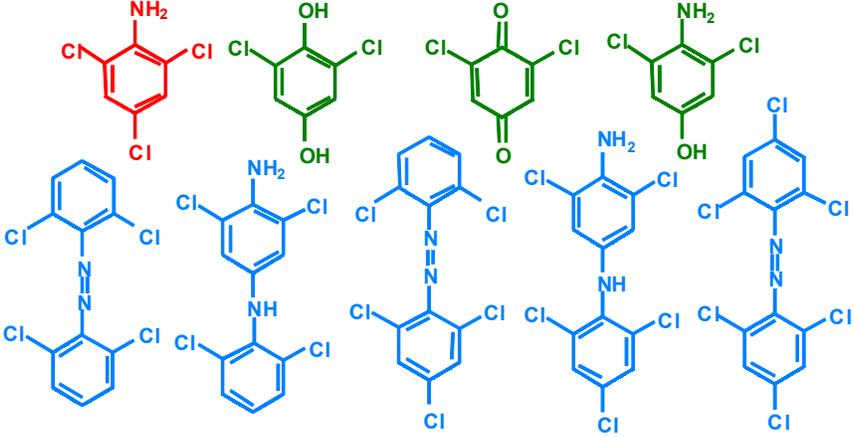
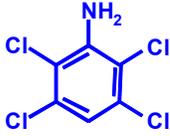
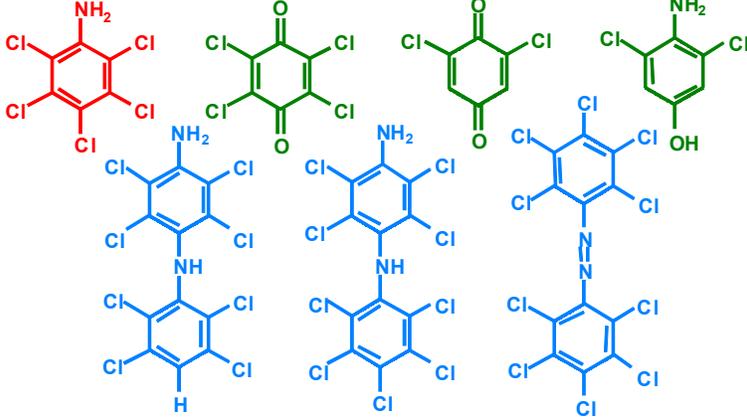
Anilinas sustituidas	Productos minoritarios
2,6-Dimetilanilina (DMA) 	
2,6-Dicloroanilina (DCA) 	
2,3,5,6-Tetracloroanilina (TCA) 	

Tabla I. Productos minoritarios de la reacción de la cloroperoxidasa con las anilinas sustituidas.

a este compuesto pueden reflejarse en un cuadro agudo provocado por el desacoplamiento de la fosforilación oxidativa. En casos extremos puede provocar la muerte luego de síntomas como vómito, taquicardia, sudoración intensa y convulsiones<sup>11</sup>. El PCP ha sido clasificado como un mutagénico débil, sin embargo, es capaz de formar aductos con el DNA<sup>12,13</sup> y debe ser considerado como potencial carcinógeno.

Por otro lado, las cloroanilinas son empleadas como precursores en la síntesis de compuestos agroindustriales, tintas y plaguicidas y pueden ser liberadas al ambiente a través de la actividad industrial. También pueden ser liberadas al ambiente como productos de la degradación de pesticidas basados en anilinas. La PCA es el principal metabolito de la degradación en suelo del quintoceno (pentacloronitrobenzeno)<sup>14,15</sup>. El

pentacloronitrobenzoceno es convertido en PCA en suelos húmedos y sedimentos estuarinos<sup>16</sup>. En general, la toxicidad de las cloroanilinas aumenta con el número de átomos de cloro en su estructura, aunque esta tendencia es menos marcada para compuestos altamente sustituidos. La TCA muestra toxicidad ligeramente mayor con respecto a tricloroanilinas, mientras que la PCA revierte este comportamiento al encontrarse que su toxicidad es menor a la mostrada por tetracloroanilinas<sup>17</sup>. Las anilinas cloradas se clasifican como narcóticos polares en estudios QSAR (Quantitative structure-activity relationship) debido a su toxicidad sobre organismos acuáticos<sup>18</sup>.

**Conductividad de los polímeros.** Se determinó la conductividad de los polímeros antes y después de doparlos. Para el dopaje se eligieron 3 ácidos que se han empleado como dopantes para la PANI con buenos resultados<sup>19,20</sup>. Estos fueron CSA, DBSA y AMPSA y se emplearon relaciones molares polímero:dopante 1:0.25 y 1:0.5. Los valores de conductividad obtenidos se muestran en la Tabla II.

En la Tabla II se observa que el aumento en la concentración de dopante favorece el incremento de la conductividad en la mayoría de los casos. Los materiales aislantes son aquellos con conductividades entre  $10^{-16}$  y  $10^{-7}$  S·m<sup>-1</sup> y los semiconductores van de  $10^{-7}$  a  $10^2$  S·m<sup>-1</sup>. Las conductividades de los polímeros y sus especies dopadas oscilan entre  $10^{-8}$  y  $10^{-3}$ , lo que indica que

se encuentran en la zona de semiconductores y algunos en la zona de transición entre aislantes y semiconductores. Los polímeros PTCA-AMPSA 1:0.25 y 1:0.5 muestran las mejores conductividades. Se eligió al PTCA y el dopante AMPSA para realizar un estudio variando la concentración de dopante en un rango más amplio con la finalidad de encontrar la relación PTCA:AMPSA que presentara mayor conductividad.

Como se muestra en la Figura 6 la variación en la concentración de AMPSA utilizada para dopar el PTCA resulta en que la relación molar 1:0.5 es la que presenta mayor conductividad ( $1.6 \times 10^{-2}$  S·m<sup>-1</sup>). El aumentar la concentración de AMPSA más allá de dicha relación no incrementa la conductividad, más bien tiene un efecto nocivo sobre la misma. Esto podría indicar que la estructura del complejo PTCA-AMPSA está cambiando de manera tal que las moléculas de AMPSA estén impidiendo la interacción entre las moléculas del PTCA afectando la conductividad a través de las mismas. La conductividad del complejo PTCA-AMPSA con relación molar 1:0.5 es similar a los valores de conductividad para polímeros de anilina obtenidos mediante la copolimerización de anilina y difenilamina-4-sulfonato de sodio<sup>21</sup>; la polimerización del ácido *o*-aminobencensulfónico<sup>22</sup>, la modificación de PANI con 1,3-propanosulfona<sup>23</sup> y la polimerización enzimática de 2,5-diaminobencensulfonato<sup>24</sup> cuyos valores se encuentran entre  $10^{-3}$  y  $10^0$  S·m<sup>-1</sup>. Este valor es comparable también con la conductividad de  $10^{-2}$  S·m<sup>-1</sup> del composito de PANI-Polimetilmetacrilato<sup>25</sup> y la conductividad de  $10^1$  S·m<sup>-1</sup> del complejo PANI-Poliestireno sulfonado sintetizado por la peroxidasa de rábano blanco<sup>5</sup>. Esto demuestra que la conductividad del complejo PTCA-AMPSA no está muy alejado de los valores obtenidos con otras polianilinas modificadas.

Película	Resistencia por cuadro (R), Ω	Conductividad (σ), S·m <sup>-1</sup>
PDMA	1.05x10 <sup>13</sup>	6.79x10 <sup>-8</sup>
PDMA-CSA 1:0.25	1.87x10 <sup>10</sup>	1.74x10 <sup>-5</sup>
PDMA-CSA 1:0.5	1.88x10 <sup>13</sup>	2.20x10 <sup>-8</sup>
PDMA-DBSA 1:0.25	3.29x10 <sup>10</sup>	8.06x10 <sup>-6</sup>
PDMA-DBSA 1:0.5	5.02x10 <sup>10</sup>	3.99x10 <sup>-6</sup>
PDMA-AMPSA 1:0.25	8.92x10 <sup>11</sup>	5.44x10 <sup>-7</sup>
PDMA-AMPSA 1:0.5	1.09x10 <sup>13</sup>	1.93x10 <sup>-8</sup>
PDCA	7.35x10 <sup>11</sup>	1.21x10 <sup>-6</sup>
PDCA-CSA 1:0.25	2.08x10 <sup>13</sup>	1.99x10 <sup>-8</sup>
PDCA-CSA 1:0.5	3.95x10 <sup>12</sup>	1.07x10 <sup>-7</sup>
PDCA-DBSA 1:0.25	3.76x10 <sup>10</sup>	1.46x10 <sup>-5</sup>
PDCA-DBSA 1:0.5	4.15x10 <sup>9</sup>	3.82x10 <sup>-4</sup>
PDCA-AMPSA 1:0.25	1.46x10 <sup>13</sup>	6.56x10 <sup>-8</sup>
PDCA-AMPSA 1:0.5	2.06x10 <sup>12</sup>	1.15x10 <sup>-6</sup>
PTCA	8.14x10 <sup>12</sup>	4.69x10 <sup>-6</sup>
PTCA-CSA 1:0.25	2.31x10 <sup>10</sup>	8.86x10 <sup>-6</sup>
PTCA-CSA 1:0.5	6.99x10 <sup>10</sup>	2.32x10 <sup>-6</sup>
PTCA-DBSA 1:0.25	1.62x10 <sup>13</sup>	5.72x10 <sup>-7</sup>
PTCA-DBSA 1:0.5	4.49x10 <sup>12</sup>	1.58x10 <sup>-7</sup>
PTCA-AMPSA 1:0.25	1.84x10 <sup>9</sup>	1.58x10 <sup>-4</sup>
PTCA-AMPSA 1:0.5	1.58x10 <sup>8</sup>	1.11x10 <sup>-3</sup>

Tabla II. Valores de conductividad de los diferentes polímeros dopados y sin dopar.

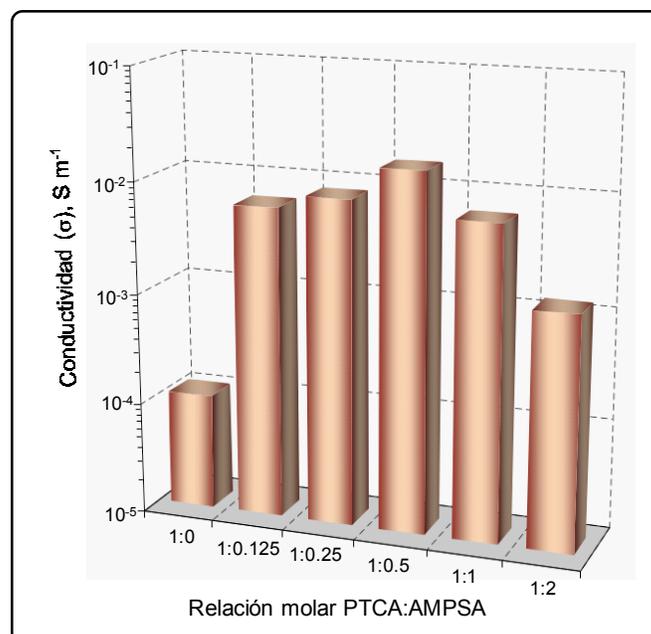


Figura 6. Conductividad de PTCA dopado y sin dopar con AMPSA a diferentes concentraciones.

Los polímeros semiconductores tienen aplicaciones en cargadores de baterías y exposímetros para fotografías. También pueden sustituir a los tubos de vacío (bulbos) empleados con anterioridad con las ventajas de reducción considerable de tamaño y mejor aprovechamiento de la energía.

Un estudio más profundo acerca de los mecanismos de conducción presentes en el complejo PTCA-AMPSA en forma de películas delgadas, además de la caracterización morfológica y estructural del polímero, permitirán proponer aplicaciones específicas para el mismo.

## CONCLUSIONES

La CPO cataliza la transformación de DMA, DCA y TCA y no elimina de las moléculas los grupos en posiciones *orto* y *meta* que forzan a que la polimerización ocurra en orientación *para*.

Los polímeros sintetizados tienen características semiconductoras. Algunos de ellos presentan valores cercanos a la zona de transición entre aislantes y semiconductores. Después del dopaje éstos cruzan la barrera hacia compuestos semiconductores.

El PTCA dopado con AMPSA presentó la mayor conductividad. La relación 1:0.5 resultó ser la mejor combinación para obtener el mayor valor de conductividad. Al aumentar la concentración de AMPSA más allá de una relación 1:0.5, el valor de la conductividad disminuye.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la asesoría de la Dra. Concepción Arenas para realizar las mediciones referentes a la conductividad de las películas obtenidas en este trabajo. Agradecen también la asesoría de la Dra. Soledad Córdoba para realizar el análisis de imágenes.

## REFERENCIAS

- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. & Heeger, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **16**, 578-580 (1977).
- MacDiarmid, A.G. "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2581-2590 (2001).
- Palaniappan, S. & John, A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 732-758 (2008).
- Xu, P., Singh, A. & Kaplan, D.L. Enzymatic catalysis in the synthesis of polyanilines and derivatives of polyanilines. *Adv. Polym. Sci.* **194**, 69-94 (2006).
- Samuelson, L.A., Anagnostopoulos, A., Alva, K.S., Kumar, J. & Tripathy, S.K. Biologically derived conducting and water soluble polyaniline. *Macromolecules* **31**, 4376-4378 (1998).
- Liu, W., Kumar, J., Tripathy, S., Senecal, K.J. & Samuelson, L. Enzymatically synthesized conducting polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 71-78 (1999).
- Liu, W., *et al.* Biologically derived water soluble conducting polyaniline. *Synth. Met.* **101**, 738-741 (1999).
- Morrison, D.R. & Hager, L.P. Chloroperoxidase. I. Isolation and properties of the crystalline glycoprotein. *J. Biol. Chem.* **241**, 1763-1768 (1966).
- Hager, L.P., Morrison, D.R., Brow, F.S. & Eberwein, H. Chloroperoxidase. II. Utilization of halogen anions. *J. Biol. Chem.* **241**, 1769-1777 (1966).
- Longoria, A., Tinoco, R. & Vázquez-Duhalt, R. Chloroperoxidase-mediated transformation of highly halogenated monoaromatic compounds. *Chemosphere* **72**, 485-490 (2008).
- Proudfoot, A.T. Pentachlorophenol poisoning. *Toxicol. Rev.* **22**, 3-11 (2003).
- Dai, J., Wright, M.W. & Manderville, R.A. An oxygen-bonded c8-deoxyguanosine nucleoside adduct of pentachlorophenol by peroxidase activation: evidence for ambident c8 reactivity by phenoxyl radicals. *Chem. Res. Toxicol.* **16**, 817-821 (2003).
- Dai, J., Sloat, A.L., Wright, M.W. & Manderville, R.A. Role of phenoxyl radicals in DNA adduction by chlorophenol xenobiotics following peroxidase activation. *Chem. Res. Toxicol.* **18**, 771-779 (2005).
- Renner, G. Metabolic studies on pentachloronitrobenzene (PCNB) in rats. *Xenobiotica* **10**, 537-550 (1980).
- Fushiwaki, Y., Tase, N., Saeki, A. & Urano, K. Pollution by the fungicide pentachloronitrobenzene in an intensive farming area in Japan. *Sci. Total Environ.* **92**, 55-67 (1990).
- Tas, D.O. & Pavlostathis, S.G. Microbial reductive transformation of pentachloronitrobenzene under methanogenic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 8264-8272 (2005).
- Argese, E. *et al.* Assessment of chloroaniline toxicity by the submitochondrial particle assay. *Environ. Toxicol. Chem.* **20**, 826-832 (2001).
- Sixt, S., Altschuh, J. & Brüggemann, R. Quantitative structure-toxicity relationships for 80 chlorinated compounds using quantum chemical descriptors. *Chemosphere* **30**, 2397-2414 (1995).
- Beyer, G. & Steckenbiegler, B. Improved conductivity of polyaniline by counter-ion-induced processability. *Synth. Met.* **60**, 169-170 (1993).
- Cao, Y., Smith, P. & Heeger, A.J. Counter-ion induced processability of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *Synth. Met.* **48**, 91-97 (1992).
- Nguyen, M.T., Kasai, P., Miller, J.L. & Diaz, A.F. Synthesis and properties of novel water-soluble conducting polyaniline copolymers. *Macromolecules* **27**, 3625-3631 (1994).
- Chan, H.S.O., Ho, P.K. H., Ng, S.C., Tan, B.T.G. & Tan, K.L. A new water-soluble, self-doping conducting polyaniline from poly(*o*-aminobenzylphosphonic acid) and its sodium salts: synthesis and characterization. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8517-8523 (1995).
- Chen, S.-A. & Hwang, G.-W. Water-soluble self-acid-doped conducting polyaniline: structure and properties. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10055-10062 (1995).
- Alva, K.S., Kumar, J., Marx, K.A. & Tripathy, S.K. Enzymatic synthesis and characterization of a novel water-soluble polyaniline: poly(2,5-diaminobenzenesulfonate). *Macromolecules* **30**, 4024-4029 (1997).
- Nicho, M.E. *et al.* Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas. *Sensor Actuat. B* **76**, 18-24 (2001).