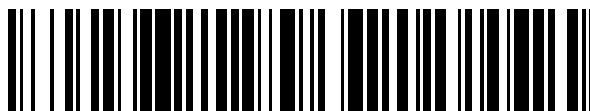


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 652**

51 Int. Cl.:
C09K 9/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02797141 .5**
96 Fecha de presentación: **21.11.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1465962**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2004**

54 Título: **Polímeros electrocrómicos y dispositivos electrocrómicos poliméricos**

30 Prioridad:
21.11.2001 US 331960 P
24.07.2002 US 398401 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.06.2012

73 Titular/es:
UNIVERSITY OF FLORIDA
P.O. BOX 115500
GAINESVILLE, FLORIDA 32611-5500, US

72 Inventor/es:
REYNOLDS, John, R.;
ZONG, Kyukwan;
SCHWENDEMANN, Irina;
SONMEZ, Gursel;
SCHOTTLAND, Philippe;
ARGUN, Avni, A. y
AUBERT, Pierre, H.

74 Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 382 652 T3

DESCRIPCIÓN

Polímeros electrocrómicos y dispositivos electrocrómicos poliméricos

La invención de referencia se realizó con ayudas gubernamentales en el marco de un proyecto de investigación respaldado por la Oficina de investigación científica/PKS de las fuerzas aéreas (N.º 49620-00-1-0047); la Oficina de investigación del ejército (N.º DAAD 19-00-1-002); la National Science Foundation (N.º CHE9629854); y la Oficina de investigación naval (N.º N000014-00-1-0164).

Antecedentes de la invención

Existen numerosos procedimientos responsables de la modulación de la luz visible. Entre ellos, las técnicas electrocrómicas pueden usar el cambio reversible de color y/o densidad óptica obtenido mediante un proceso redox en el que las formas oxidada y reducida tienen diferentes colores, índices de refracción o densidades ópticas. Estas técnicas se emplean fácilmente en multitud de aplicaciones tales como paneles de visualización (1), materiales de camuflaje (2), espejos de reflectancia variable (3), atenuadores ópticos variables y ventanas de transmitancia variable (4, 5, 6). Por ejemplo, el sistema de espejo electrocrómico Gentex se ha comercializado con éxito en la industria automovilística.

Los dispositivos electrocrómicos (ECD) a base de semiconductores inorgánicos tienen una larga historia, y su rendimiento ha mejorado continuamente desde su creación (7). Cuando se contempla en este contexto, el reciente progreso rápido realizado con polímeros orgánicos conductores y electroactivos en una variedad de campos sugiere que pueden encontrar numerosas aplicaciones prácticas a corto plazo (8). Estos materiales han hecho importantes contribuciones a los campos emergentes de los dispositivos electrocrómicos (4), así como de los diodos emisores de luz orgánicos (9, 10) y de los materiales fotovoltaicos (11). En términos de materiales electrocrómicos, los notables avances en su rendimiento pueden analizarse desde diversos frentes. En primer lugar, la gama de colores disponibles actualmente abarca de manera eficaz el espectro visible completo (12) y también se extiende a través de las regiones de microondas, infrarrojo cercano e infrarrojo medio. Esto se debe a la capacidad de sintetizar una amplia variedad de polímeros con diversos grados de conjugación y carácter rico en electrones. Por ejemplo, es posible un buen ajuste del hueco de banda y, en consecuencia, del color, a través de la modificación de la estructura del polímero mediante funcionalización de monómeros (13), copolimerización (14) y el uso de mezclas, laminados y compuestos (15,16). En segundo lugar, está el notable incremento en las vidas útiles de los dispositivos. La clave para esto es el control de los procesos de degradación dentro de los materiales poliméricos (mediante la reducción de la aparición de defectos estructurales durante la polimerización) y del sistema redox (17,18). En tercer lugar, los ECD a base de polímeros han logrado tiempos de cambio extremadamente rápidos (milisegundos) para grandes cambios en la densidad óptica. Este rápido cambio se atribuye a una morfología muy abierta de las películas electroactivas, lo que permite el transporte rápido de iones dopantes (19). Otras propiedades beneficiosas de los polímeros son las destacadas eficacias de coloración (20) junto con sus procesabilidad general.

El documento US5995273 divulga un dispositivo electrocrómico dual que comprende entre dos electrodos una capa de poli(3-alquiltiofeno), un electrolito en gel y otro poli(3-alquiltiofeno).

El documento US5446577 divulga un dispositivo electrocrómico que comprende entre dos electrodos una capa de polianilina, un electrolito, el segundo electrodo está cubierto con polianilina.

S. A. Sapp *et al.* informan en Chemistry of Materials, vol. 10, 7 de noviembre de 1998, páginas 2101-2108, de un dispositivo electrocrómico polimérico dual con polímeros de coloración catódica, como los derivados de polímeros EDOT, y polímeros de coloración anódica, como los derivados BEDOT - NCH3Cz y BEDOT - BP.

Breve descripción de las figuras

Figura 1. La superposición de los espectros UV-Vis-IRC de películas de polímero individuales depositadas en sustratos de ITO/vidrio. La **figura 1A** representa los estados de absorción del polímero en los que PProDOP-NPrS está en la forma oxidada y PProDOT-Me₂ está en la forma neutra. La suma de los dos espectros de absorción (trazo discontinuo) representa el comportamiento más probable del estado coloreado de un dispositivo a base de estos dos polímeros. La **figura 1B** representa el estado decolorado de las películas de polímero. La suma de los espectros del PProDOP-NPrS neutro y el PProDOT-Me₂ dopado (trazo discontinuo) proporciona un alto contraste con el estado coloreado en toda la región visible, generando un dispositivo altamente transmisor. Con fines aclaratorios, la región visible del espectro (400-800 nm) está marcada con líneas discontinuas verticales. Todos los experimentos se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro Varian Carry 5E. Los polímeros se cambiaron en una celda electroquímica de tres electrodos diseñada especialmente.

Figura 2. Espectros de transmitancia y fotografías de dispositivos que usan PProDOT-Me₂ como el polímero de coloración catódica y PBEDOT-NMeCz (A) y PProDOP-NPrS (B) como las capas de coloración anódica con los dispositivos en los dos estados extremos (coloreado y decolorado). La línea vertical discontinua representa el inicio del corte del PBEDOT-NMeCz neutro.

Figura 3A. Transmitancia como una función del tiempo de cambio de (a) un dispositivo de PProDOT-Me₂/PBEDOT-

NMeCz, (b) un dispositivo de PProDOT-Me₂/PProDOP-NPrS y (c) una película de PProDOT-Me₂. En estos experimentos, se monitorizó la variación de la luz monocromática transmitida a la $\lambda_{\text{máx}}$ durante experimentos de cambio redox repetidos. Todos los experimentos se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Varian Carry 5E. El espesor de la capa de PProDOT-Me₂ era de 200 nm, medido usando un perfilómetro DekTak Sloan 3030. La figura 3B muestra la trayectoria x-y de la tonalidad y la saturación para el dispositivo y, a medida que el potencial aplicado se cambia de -2,5 V a +1.5V, se observa una línea recta que se extiende entre una zona azul oscuro del espacio de color hasta un color azul-verde altamente transmisor (cerca del punto blanco).

Figura 4A. Análisis de la luminancia de un dispositivo de PProDOT-Me₂/PProDOP-NPrS. La dependencia potencial de la luminancia relativa se monitorizó usando una fuente de luz blanca de D50. La figura 3B muestra la vida útil del dispositivo de PProDOT-Me₂/PProDOP-NPrS para cambios electrocrómicos múltiples. Este estudio se llevó a cabo aumentando continuamente el voltaje del dispositivo entre -1 y +1 V con un retraso de 30 s a cada potencial, permitiendo un cambio de color total y un periodo de retención. Durante este tiempo, se monitorizó la luminancia durante un periodo de 7 días. El trazo superior (■) muestra la disminución de la luminancia del dispositivo en el estado decolorado con el número de ciclos realizados, mientras que el trazo inferior (●) es el desvanecimiento del estado de oscuridad durante el cambio continuo. Todas las medidas se llevaron a cabo con un cromómetro CS 100 de Minolta.

Figura 5. Representación esquemática de un EDC de tipo transmisor. Se compone de dos películas finas de polímero depositadas sobre un vidrio recubierto de óxido de estaño e indio transparente (ITO) y separadas por un electrolito en gel viscoso a base de LiN(CF₃SO₂)₂ disuelto en una matriz de poli(metil metacrilato) hinchada con acetonitrilo/carbonato de propileno. La construcción del dispositivo se lleva a cabo con un polímero dopado de manera oxidativa, mientras que el otro es neutro, y ambas películas están simultáneamente en sus estados transmisor o de absorción. Así, el dispositivo se observa como decolorado o coloreado. La aplicación de un voltaje neutraliza el polímero dopado con la oxidación concomitante del polímero complementario, induciendo la formación de color o la decoloración. El PProDOT-Me₂ cambia desde un azul claro altamente transmisor en el estado dopado a un azul oscuro-morado en el estado neutro, mientras que el PProDOP-NPrS cambia de un estado gris-verde a un estado neutro casi transparente. Las representaciones de color mostradas son coordenadas de color L*a*b* determinadas.

Figura 6. Síntesis de ProDOP *N*-sustituidos

Figura 7. Electrodeposición de *N*-alquil ProDOP por barrido de potencial a partir de una disolución 0,01 M de monómero en LiClO₄/PC 0,1 M a 20 mV/s en un botón de Pt (área = 0,02 cm²): (a) *N*-Me PProDOP (20 ciclos), (b) *N*-Pr PProDOP (150 ciclos), (c) *N*-Oct PProDOP (150 ciclos), (d) *N*-Gly PProDOP (50 ciclos).

Figura 8. Voltamograma cíclico de películas finas de *N*-alquil PProDOP en disolución sin monómero 0,1 M de LiClO₄/PC: (A) *N*-Me PProDOP, (B) *N*-Pr PProDOP, (C) *N*-Oct PProDOP, (D) *N*-Gly PProDOP a una velocidad de barrido de (a) 50 mV/s, (b) 100 mV/s, (c) 150 mV/s, (d) 200 mV/s.

Figura 9. Dependencia de la velocidad de barrido de la película de *N*-Pr PProDOP en disolución sin monómero 0,1 M de LiClO₄/PC: (A) cambio en las corrientes de pico anódica y catódica con la velocidad de barrido, (B) separación de picos (ΔE_p) con velocidad de barrido creciente.

Figura 10. Espectroelectroquímica de *N*-alquil PProDOP en LiClO₄/PC 0,1 M frente a Fc/Fc⁺: (A) *N*-Me PProDOP a potenciales aplicados de: (a) -500 mV, (b) -400 mV, (c) -300 mV, (d) -275 mV, (e) -250 mV, (f) -230 mV, (g) -200 mV, (h) -160 mV, (i) -120 mV, (j) -75 mV, (k) 0 mV, (l) +100 mV, (m) +300 mV, (n) +500 mV, (o) +700 mV; (B) *N*-Pr PProDOP a potenciales aplicados de: (a) -400 mV, (b) -300 mV, (c) -200 mV, (d) -150 mV, (e) -100 mV, (f) -80 mV, (g) -60 mV, (h) -40 mV, (i) -20 mV, (j) 0 mV, (k) +50 mV, (l) +100 mV, (m) +200 mV, (n) +400 mV, (o) +600 mV; (C) *N*-Gly PProDOP a potenciales aplicados de (a) -200 mV, (b) -70 mV, (c) -60 mV, (d) -50 mV, (e) -40 mV, (f) -30 mV, (g) -20 mV, (h) -10 mV, (i) 0 mV, (j) +20 mV, (k) +60 mV, (l) +200 mV, (m) +300 mV, (n) +400 mV, (o) +700 mV.

Figura 11. Transmitancia de *N*-Gly PProDOP en la región visible como una función de la longitud de onda (nm) para 3 estados de oxidación diferentes: (a) neutro, (b) intermedio, (c) dopado.

Figura 12. Colorimetría (diagrama x-y) de (A) *N*-Me PProDOP y (B) *N*-Gly PProDOP

Figura 13. Luminancia relativa de *N*-Me PProDOP (○) y *N*-Gly PProDOP (●) calculada a partir de coordenadas Yxy como una función del potencial aplicado frente a Fc/Fc⁺

La **figura 14** ilustra (esquemáticamente) una estructura sándwich de un dispositivo de electrodo activo que mira hacia el exterior descrita originalmente en la literatura de patentes [R. B. Bennett, W. E. Kokonasky, M., J. Hannan, L. G. Boxall, patente de EE. UU. 5.446.577, 1995; b) P. Chandrasekhar, patente de EE. UU. 5.995.273, 1999].

Figura 15. Estructuras químicas de ProDOP derivatizados.

Figura 16. Electrodeposición voltamétrica cíclica de ProDOP-BuOH en un electrodo de botón de Pt a 20 mV/s. La gráfica interior muestra la oxidación irreversible del monómero y el bucle de nucleación del primer barrido.

Derivados de PProDOP solubles. Los PProDOP C-alkilados se polimerizan químicamente mediante cloruro férrico en metanol o cloroformo. Se obtuvieron rendimientos más altos al usar metanol como un disolvente (~90 %).

La **figura 17** representa el conjunto inicial de monómeros de 3,4-alkilendioxiopirrol preparados.

La **figura 18** representa la ruta sintética general para los 3,4-alkilendioxiopirroles.

- 5 La **figura 19** muestra ProDOP *N*-alkilados con una variedad de sustituyentes laterales que van desde grupos alquilo sencillos a derivados de glima, alcohol de glima y sulfonatoalcoxi.

La **figura 20** ilustra la yodo-descarboxilación en el ácido *N*-bencil-3,4-etilendioxiopirrol-2,5-dicarboxílico (13).

La **figura 21** ilustra que la protección de bencilo de EDOP se llevó a cabo satisfactoriamente con un 90 % de rendimiento para proporcionar *N*-bencil-EDOP (17).

- 10 La **figura 22** ilustra el procedimiento de síntesis de EDOT, EDOP y tiofeno combinados: monómeros aceptores y dadores de cianovinileno.

La **figura 23** ilustra el diseño y la síntesis de un dioxipirrol derivatizado con un 14-corona-4-éter.

La **figura 24** proporciona un esquema para la síntesis de una serie de monómeros de ProDOP modificados que tienen cadenas de alquilo unidas al metileno central del resto propilendioxi.

- 15 Las **figuras 25A-B** representan ECD transmisores y reflectores que pueden utilizar polímeros electrocrómicos de la invención de referencia (**Antiguas figuras 34-35**).

Figura 26. Síntesis de ProDOP *N*-sustituídos

- 20 **Figura 27.** Electrodeposición de *N*-alkil ProDOP por barrido de potencial a partir de una disolución 0,01 M de monómero en LiClO₄/PC 0,1 M a 20 mV/s en un botón de Pt (área = 0,02 cm²): (A) *N*-Me PProDOP (20 ciclos), (B) *N*-Pr PProDOP (150 ciclos), (C) *N*-Oct PProDOP (150 ciclos), (D) *N*-Gly PProDOP (50 ciclos), (E) *N*-PrS PProDOP (15 ciclos).

Figura 28. Voltamogramas cíclicos de películas finas de *N*-alkil PProDOP en disolución sin monómero 0,1 M de LiClO₄/PC: (A) *N*-Me PProDOP, (B) *N*-Pr PProDOP, (C) *N*-Oct PProDOP, (D) *N*-Gly PProDOP, (E) *N*-PrS PProDOP a una velocidad de barrido de (a) 50 mV/s, (b) 100 mV/s, (c) 150 mV/s, (d) 200 mV/s.

- 25 **Figura 29.** Voltamograma cíclico de una película fina de *N*-PrS PProDOP en disolución sin monómero 0,1 M de LiClO₄/PC. La película de polímero se hizo crecer galvanostáticamente a una densidad de corriente de 0,04 mA/cm² haciendo pasar una carga total de 10 mC/cm² a partir de un monómero 0,01 M en PC:H₂O (94:6) sin electrolito de apoyo. Las velocidades de barrido son (a) 20 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 100 mV/s, (d) 150 mV/s, (e) 200 mV/s.

- 30 **Figura 30.** (A) Variación de las corrientes de pico anódica y catódica como una función de la velocidad de barrido para una película de *N*-PrS PProDOP en una disolución 0,1 M de LiClO₄/CAN; (B) Variación de las corrientes de pico anódica (□) y catódica (○) como una función del número de ciclos para una película de 0,12 μm de espesor de *N*-PrS PProDOP, ciclada 10.000 veces a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

- 35 **Figura 31.** Espectroelectroquímica de *N*-alkil PProDOP en LiClO₄/PC 0,1 M frente a Fc/Fc⁺: (A) *N*-Me PProDOP a potenciales aplicados de: (a) -500 mV, (b) -400 mV, (c) -300 mV, (d) -275 mV, (e) -250 mV, (f) -230 mV, (g) -200 mV, (h) -160 mV, (i) -120 mV, (j) -75 mV, (k) 0 mV, (l) +100 mV, (m) +300 mV, (n) +500 mV, (o) +700 mV; (B) *N*-Pr PProDOP a potenciales aplicados de: (a) -400 mV, (b) -300 mV, (c) -200 mV, (d) -150 mV, (e) -100 mV, (f) -80 mV, (g) -60 mV, (h) -40 mV, (i) -20 mV, (j) 0 mV, (k) +50 mV, (l) +100 mV, (m) +200 mV, (n) +400 mV, (o) +600 mV; (C) *N*-Gly PProDOP a potenciales aplicados de (a) -200 mV, (b) -70 mV, (c) -60 mV, (d) -50 mV, (e) -40 mV, (f) -30 mV, (g) -20 mV, (h) -10 mV, (i) 0 mV, (j) +20 mV, (k) +60 mV, (l) +200 mV, (m) +300 mV, (n) +400 mV, (o) +700 mV; (D) *N*-PrS PProDOP a potenciales aplicados de (a) -0.40 V, (b) -0.30 V, (c) -0.25 V, (d) -0.20 V, (e) -0.15 V, (f) -0.10 V, (g) -0.05 V, (h) 0.00 V, (i) +0.05 V, (j) +0.10 V, (k) +0.15 V, (l) +0.20 V, (m) +0.25 V, (n) +0.30 V, (o) +0.40 V, (p) +0.50 V.

Figura 32. Transmitancia de *N*-Gly PProDOP en la región visible como una función de la longitud de onda (nm) para 3 estados de oxidación diferentes: (a) neutro, (b) nivel bajo de dopaje, (c) nivel alto de dopaje.

- 45 **Figura 33.** Colorimetría (diagrama x-y) de (A) *N*-Me PProDOP y (B) *N*-Gly PProDOP y (C) *N*-PrS PProDOP

Figura 34. Luminancia relativa de *N*-Me PProDOP (○) y *N*-Gly PProDOP (●) como una función del potencial aplicado frente a Fc/Fc⁺.

Figuras 35A-F: Fabricación de ECD modelados por deposición de vapor metálico (MVD).

- 50 (A-C) Diseño de las máscaras usadas para modelar metal sobre una superficie plana. Izquierda: 2x1 píxeles. Centro: 2x2 píxeles. Derecha: 3x3 píxeles.

(D) Muestra esquemática de un procedimiento de MVD para recubrir superficies con electrodos metálicos modelados.

(E) Electrodo de oro modelado sobre una membrana de policarbonato porosa. La imagen de la izquierda (y su aumento óptico - 40X) muestra las manchas de oro (tamaño de aproximadamente 10 μm) depositadas sobre un sustrato de vidrio a través de los poros. La imagen del centro muestra la máscara de 2x2 usada durante este procedimiento. La imagen de la derecha muestra la capa de oro depositada sobre la membrana de policarbonato. El aumento óptico de la imagen indica la naturaleza porosa del electrodo de oro.

(F) Vista en sección transversal esquemática de una construcción de ECD con una membrana porosa.

Figura 36: Fotografías de PEDOT y PBEDOT-B ($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$)₂ potenciostáticamente reducidos (izquierda) y oxidados (derecha) en electrolito TBAP/ACN 0,1M. Las películas se depositaron sobre un electrodo de ITO/vidrio (1 cm^2) usando 20 mC de carga de deposición.

Figuras 37A-B: Fotografía de un dispositivo de 1 píxel construido de acuerdo con la figura 35F (D2) usando PEDOT como capa de superficie activa y como contraelectrodo.

(A) Estados de cambio coloreado y decolorado de la capa de superficie activa.

(B) Dependencia del tiempo de la carga/descarga durante el procedimiento de cambio.

Figura 38: Fotografías de la configuración electroquímica del dispositivo de 2x2 píxeles durante el cambio en TBAP/PC 0,1M, que muestran una superficie de totalmente reflexiva a totalmente coloreada.

Figuras 39A-C: VC de PEDOT (39A), PBEDOT-B($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$)₂ (39B) y las películas juntas (39C) en TBAP/PC 0,1M a 100, 100 y 50 mV/s, respectivamente, para las películas de la figura 38.

Figura 40: Acumulación de carga de las dos películas de la figura 38 en TBAP/PC 0,1M, que muestra la transición de decolorado a coloreado como una función del tiempo. Gráfica interior: dependencia del tiempo del procedimiento repetitivo de carga/descarga bajo las mismas condiciones experimentales.

Figura 41: Diagrama esquemático de un sustrato de película de transparencia intercalada, recubierto con Baytron P[®]. El color mostrado en el esquema es el color real de las películas recubiertas medido por un colorímetro CS-100 de Minolta.

Figura 42: Representación esquemática del cambio electrocrómico de un dispositivo modelado lateralmente entre los estados transmisor y coloreado. Este dispositivo comprende dos polímeros sobre la misma superficie.

Figura 43: Porcentaje de transmitancia (%T) de sustratos de película de transparencia con recubrimiento de PEDOT, modelados linealmente (S_1 = una capa de PEDOT, S_2 = dos capas de PEDOT, S_3 = tres capas de PEDOT).

Figuras 44A-B: Fotografías de PEDOT EC depositado sobre un electrodo interdigitado de PEDOT modelado linealmente. La figura 44A muestra el cambio electrocrómico del PEDOT entre sus estados redox. Área de PEDOT depositado $\sim 3 \text{ cm}^2$, carga de deposición $\sim 14 \text{ mC/cm}^2$. La figura 44B muestra una micrografía óptica de PEDOT depositado (línea central) y líneas no depositadas.

Figura 45: Cambio de color de PBEDOT-Cz sobre un electrodo recubierto con Baytron P[®] a diversos potenciales basados en valores de L^*a^*b registrados por un colorímetro CS-100 de Minolta.

Figura 46: Fotografía del cambio electrocrómico de PBEDOT-Cz en una disolución de electrolito TBAP (0,1 M)/ACN sobre un electrodo interdigitado modelado linealmente de PEDOT.

Figura 47: Ilustración esquemática de un sustrato plástico recubierto con ITO, interdigitado creado con modelado lineal.

Figura 48: Fotografía que demuestra el cambio electrocrómico de PEDOT sobre un sustrato de película de transparencia intercalada, recubierto con ITO.

Figuras 49A-B: Diseños de electrodo interdigitado para deposición de oro sin corriente eléctrica.

Figuras 50A-C: Micrografías ópticas de películas de transparencia depositadas de oro, intercaladas por modelado lineal. Las líneas modeladas se muestran bajo aumento (A) 10x, (B) 40X, y (C) 100x.

Figura 51: Fotografía que demuestra el cambio EC de (PEDOT-PEDOT) en oro modelado linealmente en un dispositivo en estado sólido con electrodos interdigitados (IDE).

Figura 52: Fotografía que demuestra el cambio EC de un dispositivo de oro modelado linealmente de (PEDOT-PEDOT) de 2 píxeles en una disolución de electrolitos LiClO_4/PC 0,1M.

Figura 53: Fotografía que demuestra el cambio EC de un dispositivo de oro modelado linealmente (PEDOT-PEDOT) en estado sólido de 2 píxeles.

Figuras 54A-B: La figura 54A muestra una micrografía óptica de una línea vulcanizada sobre un sustrato de ITO/vidrio. Se determinó que la resolución lateral de las líneas era de 60 μm . La figura 54B muestra el barrido perfilométrico de una línea vulcanizada. Las líneas trazadas sobre ITO/vidrio mediante este procedimiento dieron lugar al aislamiento de regiones modeladas por $>20\text{ M}\Omega$.

Figuras 55A-B: La figura 55A es un diseño de UF aplicado sobre un sustrato de ITO/poliéster. La figura 55B representa un cambio electrocrómico de un dispositivo de UF a base de (P3MTh-P3MTh) en una disolución 0,1 M de TBAP/ACN.

Figuras 56A-56B: Representación esquemática de un ECD interdigitado lateral. La figura 56A muestra la electropolimerización independiente sobre dedos interdigitado (I y II). Las zonas negras representan sitios no conductores. Las zonas blancas son conductoras. La figura 56B ilustra el cambio EC del dispositivo lateral entre sus estados redox y coloreados complementarios.

Figuras 57A-B: Pares de polímeros que muestran una presentación de alto contraste (parte izquierda superior e inferior) y coincidencia de color (parte derecha superior e inferior) usando dispositivos construidos con la misma polarización (Figura 57A) y con polarización opuesta (Figura 57B).

Figura 58A-58C: Fotografías de electrodos modelados de oro obtenidos por el procedimiento de modelado lineal (figura 58A: electrodo de 2x2, figura 58B: electrodo de 3x3 píxeles y figura 58C: electrodo interdigitado).

Breve descripción de las tablas

Tabla 1. Potenciales de oxidación, proporción entre los potenciales de pico anódico y catódico (i_{pa}/i_{pc}), separación de picos (ΔE_p), longitud de onda máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) y hueco de banda (E_g) de PProDOP.

Tabla 2. Colores observados a diferentes niveles de oxidación en *N*-Me PProDOP y *N*-Gly PProDOP con coordenadas expresadas en los espacios de color $L^*a^*b^*$ CIE 1931 Yxy y CIE 1976.

Tabla 3: Polímeros electrocrómicos específicos.

Tabla 4: Polímeros electrocrómicos generales.

Tabla 5: Polímeros electrocrómicos complementarios ejemplares.

Tabla 6: Polímeros EC complementarios y colores ejemplares.

Tabla 7: Polímeros EC complementarios y colores ejemplares.

Tabla 8: Procedimientos de modelado generales.

Breve descripción de la invención

En materiales electrocrómicos, la oxidación o reducción electroquímica induce un cambio reversible en la luz reflejada o transmitida. Desde su descubrimiento en materiales inorgánicos,²¹ esta capacidad ha despertado el interés de los científicos durante los últimos treinta años.²² Las propiedades electrocrómicas han demostrado ser especialmente útiles o prometedoras para la construcción de espejos,²³ pantallas,^{24,25} ventanas^{26,27,28,29,30} y materiales camaleón de tonos terrosos.^{31,32,33} Basándose en este concepto, se han comercializado recientemente espejos retrovisores^{34,35} y retrovisores exteriores electrocrómicos en la industria automovilística.

Aunque los primeros dispositivos electrocrómicos estudiados se produjeron usando compuestos inorgánicos como el trióxido de wolframio (WO_3) y dióxido de iridio (IrO_2),³⁶ los compuestos orgánicos se han demostrado interesantes para los materiales electrocrómicos incluyendo: viológenos, metalofalocianinas y polímeros conductores.³⁷ Pueden observarse diferentes espectros electrónicos y, por lo tanto, diferentes colores, durante el cambio de estos compuestos entre sus diferentes estados redox. La posibilidad de combinar un coste de procesamiento menor con una velocidad de cambio y un contraste electrocrómico potenciados ha centrado el interés de los científicos sobre el uso de polímeros conductores.^{38,39} De hecho, la deslocalización extendida de los electrones π a lo largo del esqueleto del polímero (en el estado neutro) da lugar a una banda de absorción óptica (transición π - π^*) en la región visible del espectro electromagnético. Un proceso redox (oxidación o reducción) generarán transportadores de carga en el esqueleto conjugado, lo que da lugar, respectivamente, a la inserción de un anión o un catión. Los polímeros conductores tienen varias ventajas sobre los compuestos inorgánicos como materiales electrocrómicos. En primer lugar están sus destacadas eficacia de coloración y capacidad de cambio rápido, como muestran los derivados de poli(3,4-alquilendioxitiofeno) (PXDOT).^{40,41} La segunda es la capacidad de producir múltiples colores con el mismo material.³³ Finalmente, es posible realizar un ajuste fino del hueco de banda y, por lo tanto, del color, a través de la modificación de la estructura química del polímero.^{33,42,43} Esta enumeración de las ventajas de los polímeros conductores sobre los materiales inorgánicos no estaría completa sin mencionar que, si se obtienen polímeros

solubles, pueden usarse técnicas de procesamiento de bajo coste tales como impresión (por ejemplo, por inyección de tinta, litográfica, grabado, láser, etc.), recubrimiento por rotación o recubrimiento por pulverización.

Descripción detallada de la invención

En la **figura 5** se muestra esquemáticamente una realización específica de un material electrocrómico de tipo transmisor. El emparejamiento del número de sitios redox en cada película puede potenciar el contraste de un dispositivo, ya que pueden alcanzarse los extremos de absorción y transmisión.

Un polímero de coloración catódica puede definirse como aquel que pasa de un estado casi transparente a un estado altamente coloreado tras la neutralización de la carga (reducción) de la forma p-dopada, mientras que un polímero de coloración anódica puede definirse como aquel que es neutro altamente transmisor y absorbe en el estado dopado oxidativamente.

Los dispositivos de referencia pueden incorporar polímeros conductores a base de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y sus derivados, que pueden mostrar contrastes electrocrómicos altos, potenciales de oxidación bajos, alta conductividad, así como buena estabilidad electroquímica y térmica (13). Por ejemplo, puede usarse poli(3,4-propilendioxitiofeno) dimetil sustituido (PProDOT-Me₂) como un polímero de coloración catódica para su uso en los dispositivos electrocrómicos de referencia. Ventajosamente, el PProDOT-Me₂ muestra un alto contraste en la región visible: aproximadamente el 78 % a la $\lambda_{\text{máx}}$ (580nm) y un cambio de luminancia de aproximadamente el 60 % medido por colorimetría. Este alto contraste a 580 nm corresponde a una longitud de onda a la que el ojo humano es altamente sensible, cambiando el polímero de un azul claro altamente transmisor en el estado dopado a un azul oscuro-morado en el estado neutro. En consecuencia, puede incorporarse el PProDOT-Me₂ en un ECD de reflectancia variable que muestre un contraste extraordinariamente alto a lo largo de las regiones visibles, IRC e IR medio del espectro electromagnético. En una realización específica, un dispositivo de ese tipo puede permitir de miles a cientos de miles de ciclos dobles profundos con escasa pérdida de contraste.

Puede elegirse un polímero de coloración anódica que tenga un hueco de banda (E_g) > 3,0 eV (comienzo de la transición π a π^* a < 410 nm) cayendo toda la absorción en la región ultravioleta del espectro. Además de las propiedades ópticas complementarias, el funcionamiento de ECD preferido puede incluir un alto grado de reversibilidad electroquímica y compatibilidad. Muchos polímeros conjugados con huecos altos (por ejemplo poli(fenilenvinileno) (PPV), poli(p-fenileno) (PPE), etc.) tienen potenciales de oxidación altos. En una realización específica, la invención de referencia se refiere a monómeros fácilmente polimerizados de manera electroquímica que pueden proporcionar polímeros que tienen propiedades CE complementarias al PProDOT-Me₂ de coloración catódica, de manera que se logra un ECD que puede someterse a un cambio distinto desde un estado altamente transmisor hasta un estado profundamente absorbente.

Se han sintetizado varios polímeros de coloración anódica a base de carbazol, bifenilo y otras unidades aromáticas unidas a través de restos EDOT electropolimerizables (44, 45). Aunque los ECD que incorporan estos tipos de polímeros mostraron eficacias de coloración, vidas útiles y tiempos de cambio destacados (18, 19), los huecos de banda de los polímeros de coloración anódica no son lo suficientemente altos para excluir la absorción π - π^* de la región visible, proporcionando una coloración al estado transmisor de los dispositivos. La invención de referencia se refiere a la síntesis y electropolimerización y a las propiedades de cambio redox de una nueva serie de polímeros conductores a base de 3,4-alquilendioxipirroles y 3,4-alquilendioxitiofenos. Como los pirroles tienen niveles LUMO relativamente elevados, los huecos de banda para PEDOP (2,0 eV) y el análogo con puente de propileno (PProDOP, 2,2 eV) son mayores que sus correspondientes de tiofeno (PEDOT y PProDOT) que tienen huecos de banda de 1,6-1,7 eV.

La invención de referencia también se refiere a una serie de ProDOP *N*-sustituidos, que pueden elevar el hueco de banda de los polímeros de dioxipirrol aún más. Además de la ventaja de este hueco elevado, estos polímeros pueden conservar el carácter rico en electrones de la familia PXDOP, permitiendo su electrosíntesis y el cambio bajo condiciones suaves. La polimerización puede forzarse a través de las posiciones 2 y 5 como se desee, dando lugar a un material con pocos defectos estructurales y, en consecuencia, mejor capacidad de ciclación electroquímica, en comparación con el polipirrol original. Finalmente, la sustitución de *N*-alquilo incrementa inductivamente la densidad de electrones en el monómero, presentando así un potencial de oxidación menor que el ProDOP no derivatizado. En una realización específica, el PProDOP *N*-propano sulfonado (PProDOP-NPrS) puede permitir que el inicio de la transición π - π^* se sitúe en el límite de las regiones visible y ultravioleta del espectro (E_g > 3,0 eV). Así, la absorción electrónica se transfiere al UV y el polímero es incoloro en el estado neutro. Además, el PProDOP-NPrS presenta una velocidad de deposición relativamente rápida y una buena calidad de película, junto con el logro de un estado dopado coloreado.

La invención de referencia puede alcanzar un alto contraste en ECD de polímero dual haciendo coincidir las propiedades anódicas y catódicas con el fin de obtener una ventana de color neutral, altamente transmisora, en un estado, que muestra baja absorción en toda la región visible. Después de cambiar un potencial polarizado pequeño (aprox. 1,0 V) la ventana puede convertirse a un estado relativamente oscuro relativamente coloreado. Las figuras 1A y 1B demuestran esto mediante la superposición de los espectros UV-visible de los polímeros individuales en sus estados dopado y neutral. La figura 1A representa el estado de absorción en el que el PProDOP-NPrS está en el

estado oxidado y el PProDOT-Me₂ está en la forma neutra. La suma de los dos espectros de absorción representa el comportamiento más probable del estado coloreado de un dispositivo a base de estos dos polímeros. Existen varios factores que se combinan para alcanzar una ventana de absorbancia de color muy saturado y de banda ancha. En primer lugar, el PProDOT-Me₂ neutro tiene su absorción en el centro de la región visible ($\lambda_{\text{máx}} = 580 \text{ nm}$), donde el ojo humano es más sensible. Además, la separación vibracional de la transición HOMO-LUMO ensancha el pico de absorción a lo largo de una zona más grande del espectro visible. La absorción del PProDOP-NPrS dopado oxidativamente comienza a 500 nm y su absorbancia aumenta en la región del IRC, donde la contribución del PProDOT-Me₂ es pequeña. El estado decolorado del dispositivo y las películas de polímero se representa en la figura 1B. La suma de los espectros del PProDOP-NPrS neutro y el PProDOT-Me₂ dopado proporciona un alto contraste con el estado coloreado en toda la región visible, generando un dispositivo altamente transmisor.

Las figuras 2A y 2B muestran los espectros de transmitancia y fotografías de dispositivos de acuerdo con la invención de referencia usando PProDOT-Me₂ como el polímero de coloración catódica y poli[3,6-bis (2-etilendioxitenil)-N-metil-carbazol] (PBEDOT-NMeCz) (dispositivo A) y PProDOP-NPrS (dispositivo B, respectivamente) como las capas de coloración anódica con los dispositivos en los dos estados extremos (coloreado y decolorado). Ambos dispositivos cambian entre las dos formas cuando se aplica un voltaje de polarización de aproximadamente $\pm 1,0$ a $1,2 \text{ V}$. Seleccionando voltajes de polarización intermedios, los dispositivos pueden cambiar continuamente de coloreados a transmisores y los espectros evolucionan de un extremo al otro. La comparación de los resultados muestra que el uso de PProDOP-NPrS como el polímero de hueco de banda alto tiene varias ventajas sobre su correspondiente de carbazol. El principal beneficio es la apertura de la ventana de transmisión a lo largo de todo el espectro visible moviendo la transición $\pi-\pi^*$ a la región ultravioleta. El corte del PBEDOT-NMeCz es evidente a aprox. 500 nm. Otra ventaja del dispositivo B a base de PProDOP-NPrS es el notable incremento en el contraste óptico, como demuestra el aumento del $\Delta \%T$ desde el 56 % al 68 % medido a 580 nm. Además, mientras que el PBEDOT-NMeCz es azul y la absorción de su transportador de carga es a la misma energía que la transición $\pi-\pi^*$ de la absorción de hueco del PProDOT-Me₂ baja, el PProDOP-NPrS es gris-verde en el estado oxidado, proporcionando así algo de bloqueo adicional de la transmisión del dispositivo opaco en la región de 400 - 500 nm.

Normalmente, una característica importante de un ECD es el tiempo de respuesta necesario para realizar un cambio de transmisor a opaco y viceversa. Con el fin de analizar las características de cambio de estas ventanas, se monitorizó la variación de la luz monocromática a la longitud de onda de contraste máximo durante experimentos redox en aumento repetidos. Para una comparación, se monitorizó el cambio en la transmitancia de una sola película de PProDOT-Me₂ del mismo espesor (aproximadamente 200 nm) que las películas usadas en los dispositivos. Como se ve en la figura 3, ambos dispositivos cambian bastante rápidamente. La película de PProDOT-Me₂ sola puede cambiarse de manera eficaz en aproximadamente 0,5 s para alcanzar el 95 % de su cambio de transmisión total ($\% \Delta T = 76 \%$). Mientras que el dispositivo A cambia en aproximadamente 500 ms, el dispositivo B tiene un intervalo dinámico algo mayor con un cambio de % de transmisión total en 600 ms. Sin embargo, cabe destacar que, añadiendo la capa de PProDOP-NPrS, el dispositivo B pierde sólo el 10 % del contraste general en comparación con una sola película de PProDOT-Me₂.

Recientemente, se ha usado el análisis colorimétrico (12) para investigar las propiedades de polímeros electrocromáticos y emisores de luz. Los diagramas tanto de luminancia como de cromaticidad x-y proporcionan información valiosa para entender los cambios en el color y/o el brillo de los dispositivos. Por ejemplo, la dependencia potencial de la luminancia relativa ofrece una perspectiva diferente sobre la transmisividad de un material, ya que se refiere a la percepción del ojo humano de la transmitancia en todo el espectro visible como una función del dopaje en una sola curva. La figura 3B muestra la trayectoria x-y de la tonalidad y la saturación para el dispositivo B a medida que el potencial aplicado se cambia de -2,5 V a +1,5V, lo que corresponde a la trayectoria de dopaje oxidativo del PProDOT-Me₂. Se observa una línea recta que se extiende entre una zona azul oscuro del espacio de color y una de color azul-verde altamente transmisora (cerca del punto blanco). Por lo tanto, la longitud de onda del color dominante es la misma a lo largo de todo el procedimiento de decoloración; la absorción disminuye en intensidad como se representa por la reducción en la saturación del color. Como se ve en la figura 4A, en el estado decolorado, la ventana muestra una luminancia del 65 % a través de los valores de voltaje positivo. Se necesita un voltaje de -0,5 V para inducir una disminución en la luminancia; la reducción de la luminancia del dispositivo continúa aumentando hasta que se alcanza un potencial de -2 V. El cambio de luminancia global, que es, en esencia, el cambio de densidad óptica percibido por el ojo humano, es del 55 %.

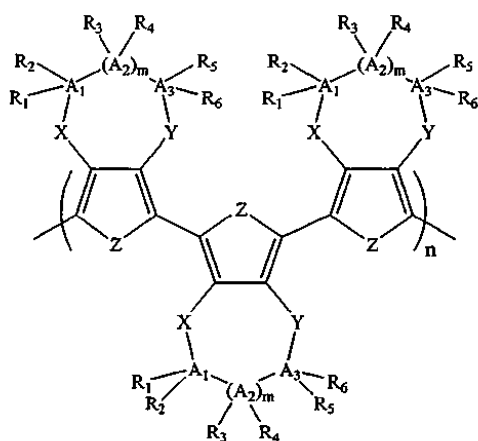
La estabilidad de los estados decolorado y/o coloreado frente a múltiples cambios redox limita a menudo la utilidad de los materiales electrocromáticos en aplicaciones de ECD. Las principales causas de fallo del dispositivo son diferentes ventanas electroquímicas y/o requisitos ambientales de los materiales complementarios. Si los dos materiales EC poseen ventanas electroquímicas diferentes para su funcionamiento, entonces el voltaje aplicado necesario para alcanzar el 100 % del contraste óptico aumenta. Por lo tanto, se esperan vidas útiles más largas para dispositivos que funcionan a voltajes bajos, ya que los potenciales aplicados altos pueden ser perjudiciales para las películas electrocromáticas, el electrolito e incluso para la capa de ITO. En una realización específica, el procedimiento de oxidación del material anódico puede coincidir con el proceso de reducción del material catódico EC con el fin de mantener un equilibrio de carga dentro del EDC.

La figura 4B muestra los resultados del uso de la colorimetría para monitorizar el cambio de luminancia para investigar la estabilidad a largo plazo para el dispositivo B frente a múltiples cambios profundos. El dispositivo pierde

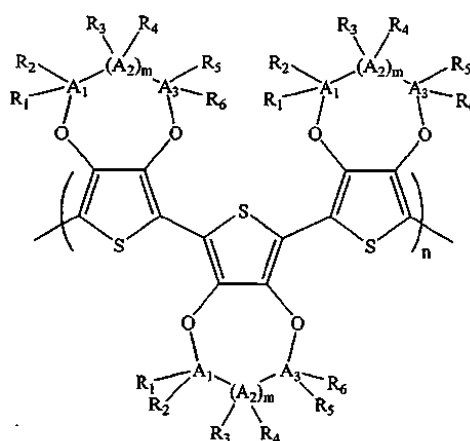
el 10 % de su contraste durante los primeros 500 ciclos. Después de este periodo de acondicionamiento, la degradación se produce de manera extraordinariamente lenta y el dispositivo pierde sólo el 4 % de su contraste de luminancia durante un periodo de 20.000 ciclos de potencial doble. Como los dispositivos están cerrados a la exposición ambiental, pueden realizarse vidas útiles significativamente más largas.

- 5 Los ECD de polímero dual de referencia pueden funcionar a voltajes aplicados bajos ($\pm 1,0$ V), siendo compatibles ambas películas en el mismo entorno electroquímico. Esto puede aumentar en gran medida su vida útil, por ejemplo hasta el 86 % de retención de su color inicial (96 % de retención después del asentamiento) después de 20.000 ciclos. Además, el PProDOP-NPrS tiene la capacidad de cambiar entre un estado neutro incoloro y un estado gris-verde dopado, teniendo la propiedad poco común de ser de un verdadero polímero de coloración anódica con
- 10 potenciales de cambio redox fácilmente accesibles. Además, el PProDOP-NPrS dopado ensancha el pico de absorción de estado oscuro del ECD tanto en la región de 400 - 500 nm como en la de 700 - 800 nm del espectro visible, donde las contribuciones de la transición $\pi-\pi^*$ de la película de PProDOT-Me₂ son pequeñas. Los dispositivos a base de polímeros complementarios PProDOP-NPrS y PProDOT-Me₂ pueden mostrar un contraste óptico de, por ejemplo, hasta el 70 % a la $\lambda_{\text{máx}}$ y un cambio de luminancia global de, por ejemplo, el 53 %. Los
- 15 dispositivos de referencia pueden cambiar de un estado transparente a un estado muy oscuro, casi opaco, en menos de 1 segundo, lo que los convierte potencialmente en pantallas poliméricas útiles. Estas características pueden permitir que los dispositivos de referencia logren un control sobre el color, el brillo y la estabilidad ambiental de una ventana electrocrómica.

20 La invención de referencia proporciona polímeros electrocrómicos que comprenden compuestos como se describen en la fórmula I y/o la fórmula II



Fórmula I



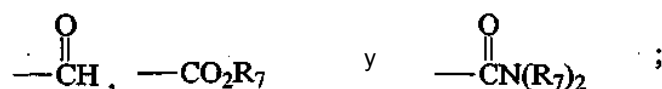
Fórmula II

en las que X, Y y Z pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en S, N, O, Si(R₈)₂, N-R₇ y P-R₇;

- 25 A₁, A₂ y A₃ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en S, N, O, Si(R₈)₂, N-R₇ y P-R₇;
m es un número entero entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 5, y más preferentemente entre 0 y 3;

de R₁ a R₆ y R₈ pueden no estar, ser iguales o diferentes y pueden ser un resto seleccionado del grupo que consiste en uno o dos enlace(s), H, alquilo, CN, OH, COOH, SO₂R₇, SO₃R₇, heteroalquilo, alqueno, alquino, aril-alquino, heteroaril-alquino, arilo, aril-aquilo, aril-alqueno, heteroarilo, heteroaril-alquilo, heteroaril-alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heterocicloalquil-alquilo, cicloalquil-alquilo,

30



R₇ es un resto seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo, arilo, COOH, heteroalquilo, alqueno, alquino, aril-alquilo, heteroaril-alquilo, arilo, aril-aquilo, aril-alqueno, heteroarilo, heteroaril-alquilo, heteroaril-alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heterocicloalquil-alquilo, cicloalquil-alquilo;

- 35 n es al menos aproximadamente (o al menos) tres, preferentemente al menos aproximadamente (o al menos) cuatro, y más preferentemente al menos aproximadamente (o al menos) cinco; y

en las que cualquiera de R_1 a R_8 puede estar, opcionalmente, sustituido con un resto seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, halógeno, OH, NH_2 , CN, NO_2 , COOH o SOR_7 , SO_2R_7 , SO_3R_7 . En algunas realizaciones, uno de R_1 y R_2 son H, R_3 y R_4 pueden ser iguales o diferentes y son H o alquilo, y uno de R_5 o R_6 es H.

En algunas realizaciones, Z es Si y R_8 es un alquilo, arilo o heteroarilo. Otras realizaciones más proporcionan polímeros en los que existen dobles o triples enlaces entre uno o más de los siguientes agrupamientos de átomos adyacentes ejemplares: X y A_1 ; A_1 y A_2 (cuando $m=1$); cada uno de $(A_2)_m$ y $(A_2)_{m+1}$ donde $m=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ o 9 ; A_2 y A_3 , cuando $m=1$; o A_1 y A_3 cuando A_2 no está ($m=0$). Como resultaría evidente para el experto en la técnica, cuando existen dobles o triples enlaces entre los átomos adyacentes ilustrados en las fórmulas I y II (por ejemplo, X y A_1 ; A_1 y A_2 (cuando $m=1$); cada uno de $(A_2)_m$ y $(A_2)_{m+1}$ cuando $m=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ o 9 ; A_2 y A_3 , cuando $m=1$; o A_1 y A_3 cuando A_2 no está ($m=0$)), R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 pueden, independientemente, estar presentes, no estar, ser iguales o diferentes determinado por el número de enlaces, situados en cada posición correspondiente, que pueda formar el átomo.

Los monómeros para su incorporación en los polímeros electrocrómicos de acuerdo con la invención de referencia pueden fabricarse usando, por ejemplo, la esterificación doble de Williamson, transesterificación o las reacciones de Mitsunobu. También pueden usarse otras reacciones conocidas por el experto en la técnica para la preparación de monómeros adecuados para su incorporación en polímeros electrocrómicos de la invención.

Los polímeros electrocrómicos de la invención de referencia son conductores eléctricos y pueden usarse en una variedad de dispositivos eléctricos como conductores de corriente. Por tanto, los polímeros electrocrómicos de la invención proporcionan dispositivos eléctricos que cambian que comprenden polímeros electrocrómicos de la invención de referencia en los que puede activarse y desactivarse la conductividad. Los ejemplos no limitantes de tales conductores eléctricos incluyen circuitos en microprocesadores, redes eléctricas, sistemas de suministro eléctrico en edificios, accesorios de iluminación (así como el conductor eléctrico) o como "cableado" en cualquier dispositivo eléctrico. Como otro ejemplo no limitante, los polímeros electrocrómicos de la invención de referencia pueden usarse como material electroactivo contenido dentro de un aislante translúcido o transparente. En una invención tal, el polímero será transparente (transmisor) en un estado o en el otro. Tras la aplicación de un potencial a un cable de contacto, el polímero electrocrómico cambia de color, indicando que el circuito está energizado. Los usos alternativos para dicho cableado incluyen la iluminación decorativa (cuya coloración se determina por el polímero utilizado en la construcción del cable). Los polímeros electrocrómicos pueden usarse en dispositivos electrocrómicos tales como atenuadores ópticos variables para el infrarrojo cercano y la luz visible (por ejemplo, en dispositivos de telecomunicación), obturadores de microondas para antenas (por ejemplo, tecnología de sigilo), señalización de advertencia de ECD pixelados, libros electrónicos, monitores de vídeo, marcadores de estadios o paneles de anuncios, señalización por vídeo, camuflaje, sistemas de alerta para teléfonos móviles, ordenadores (por ejemplo, asistentes digitales personales), ventanas electrocrómicas, tarjetas de felicitación, murales dinámicos y vallas publicitarias. Por tanto, la invención de referencia proporciona procedimientos y medios para la comunicación de información o elementos artísticos a individuos que comprende la presentación de información o elementos artísticos a un individuo a través de pantallas electrocrómicas. En tales invenciones, la información o el elemento artístico se introducen en un dispositivo electrocrómico y se presenta.

La invención de referencia utiliza polímeros electrocrómicos de la invención y el modelado de electrodos sobre superficies de sustrato. Por ejemplo, el oro puede modelarse sobre membranas usando técnicas de deposición de vapor metálico (MVD). A pesar del área de superficie grande, pueden proporcionarse electrodos adecuados para su uso en la presente invención (tan grandes como de muchos metros cuadrados), dispositivos electrocrómicos que tienen un cambio de menos de un segundo. Los electrodos también pueden tener un tamaño relativamente pequeño. En la técnica se conocen bien diversos procedimientos para fabricar electrodos estructurados con diversas resoluciones (véanse, por ejemplo, Holdcroft S. Adv. Mater. 2001 73:1753; Schlutze J.W.; Morgenstem T.; Schattka D.; Winkels S. Electrochim. Acta 1999, 44:1847; y la tabla 8). Estos procedimientos de modelado también son útiles para la construcción de dispositivos planos de polímeros duales, dando lugar a un nuevo tipo de dispositivos electrocrómicos activos de superficie.

En otra realización, es posible usar electrodos modelados usando procedimientos sencillos y baratos tales como el modelado lineal (LP) (véase, por ejemplo, MacDiarmid *et al.* [2001] Synth. Met. 121:1327) y vulcanización de ITO (óxido de estaño e indio) (Hohnholz *et al.* [1999] Adv. Mater. 11:646). El modelado lineal permite el recubrimiento selectivo de sustratos tales como el vidrio y papel de transparencia bajo condiciones atmosféricas normales en contraposición con otras técnicas de modelado de alto coste tales como la litografía o la deposición de vapor. Los procedimientos de vulcanización de ITO permiten la eliminación selectiva de ITO del sustrato con una punta de metal en un circuito cerrado, seguida de la deposición de películas de polímero sobre los electrodos formados por la vulcanización de ITO.

El modelado lateral de electrodos permite la deposición electroquímica de dos polímeros sobre la misma superficie. Estos dedos de electrodo interdigitados (mostrados, por ejemplo, en las figuras 41, 44A, 44B y 46) pueden dirigirse individualmente. Pueden depositarse un dispositivo electrocrómico que comprende un polímero de coloración catódica y uno complementario de coloración anódica por separado en las líneas modeladas. Estos polímeros se cambian después entre sus estados redox y el dispositivo cambia entre sus estados transmisor y coloreado.

La invención de referencia también proporciona diversos polímeros electrocrómicos útiles en la construcción de tales ECD que comprenden polímeros electrocrómicos complementarios y pantallas electrocrómicas u otros dispositivos electrocrómicos. La tabla 5 muestra posibilidades no limitantes para hacer coincidir un color o mostrar un contraste entre estados redox en dispositivos EC de polímero dual (la película 1 coincide con el polímero 1, etc.; T indica un estado transparente; C1 es el color 1, C2 es el color 2, etc.). Las tablas 6 y 7 proporcionan conjuntos ejemplares de polímeros EC complementarios. Los polímeros EC adecuados para su uso en EDC que comprenden polímeros EC complementarios incluyen los descritos en las tablas 3 y 4, así como los derivados del conjunto de polímeros descritos en ellas (siempre que los derivados muestren la capacidad para cambiar de color cuando se induce un cambio de estado redox). El contraste o la viveza del color pueden adaptarse ajustando el espesor del recubrimiento de polímero de un electrodo (por ejemplo, añadiendo capas adicionales de película de polímero al dispositivo).

Los polímeros que poseen un estado decolorado incluyen PEDOT, PProDOT, PProDOT-Me₂, PEDOP, PProDOP, PProDOP-NPS, PBEDOT-V, PProDOT-V, PProDOT, PBEDOT-Pyr y PBEDOT-B(OC₁₂H₂₅)₂. Los polímeros que poseen dos o más estados coloreados incluyen, y no se limitan a, P3MTh, PBEDOT-Fn, P3MTh, PBEDOT-BP, PBEDOT-C₂ y P3BTh. Las tablas 3 y 4 definen los acrónimos con los nombres completos de los polímeros.

Los procedimientos tanto de LP como de MVD permiten la construcción de ECD laterales de capa única en los que los polímeros sobre una superficie se cambian unos con relación a otros y puede realizarse la potencia del electrocromismo complementario. Los electrodos tanto transmisor como metálico se modelan usando el procedimiento de LP. Este procedimiento implica la impresión de patrones sobre un sustrato usando una impresora comercial, seguido de recubrir las zonas no impresas por una capa de PEDOT transparente, conductora o una deposición sin corriente eléctrica de un conductor, tal como oro. Posteriormente, se retira la tinta de la impresora. Usando este procedimiento, la resolución del modelado es accesible, hasta 30 micrómetros (véanse, por ejemplo, las figuras 50A-C), y permite a la construcción de ECD con tamaño inferior al milímetro. Este procedimiento implica el recubrimiento/metalización de las partes del sustrato no impresas usando la diferencia de hidrofiliidad de la superficie del sustrato y la tinta de la impresora. Las figuras 58A-C muestran fotografías de los electrodos modelados iniciales que han diseñado los autores. Dos (o más en algunos casos) polímeros complementarios se depositarán por separado sobre zonas modeladas y se construirán los ECD laterales cubriendo la zona activa con un medio conductor de iones (es decir, un electrolito en gel, un líquido iónico o un electrolito sólido). Cambiando el tamaño y la forma de estos electrodos, pueden manipularse las características de cambio y el modelado de los ECD resultantes.

Los electrodos modelados permiten la construcción de dispositivos electrocrómicos de polímero dual configurados lateralmente. Como se muestra en la figura 38, se depositó PEDOT sobre 2 píxeles, mientras que PBEDOT-B(OC₁₂H₂₅)₂ se depositó en los otros dos píxeles. El cambio de estos polímeros con relación a un contrapolímero oculto tras estas películas, la capacidad de cambiar desde un estado de contraste cero a la izquierda, donde ambos polímeros están en sus formas p-dopadas altamente transmisoras, hasta un estado de alto contraste en el que ambos polímeros son neutros, demuestra cómo estos polímeros podrían usarse en pantallas o como materiales de camuflaje. La invención de referencia proporciona numerosas oportunidades para controlar el color con los numerosos polímeros EC de la invención y la construcción de ECD laterales sobre superficies flexibles que pueden ir desde el plástico como se muestra, al papel o sustratos metálicos (por ejemplo, para documentos electrocrómicos).

La capacidad para hacer coincidir los colores de dos pares de polímeros complementarios permite flexibilidad en el diseño ECD de tipo ventana. Los ECD laterales, en esencia, ECD que funcionan en una sola superficie o usando electrodos porosos, pueden construirse basándose en la mezcla de colores de dos polímeros depositados sobre una superficie modelada. Por ejemplo, un dispositivo, tal como se muestra en las figuras 56A-B, puede proporcionar una superficie que cambia de absorbente azul intenso a transmisor azul cielo utilizando dos materiales EC complementarios.

Se han desarrollado una serie de polímeros EC adecuados y pueden combinarse para formar un dispositivo de alto contraste o una pantalla multicolor tras un cambio en el voltaje de polarización. Las figuras 57A-B muestran fotografías de algunas capas sencillas de estos polímeros y demuestran cómo puede inducirse el control del color. La coincidencia/contraste de color y luminancia entre dos polímeros se controlará ajustando el espesor y los estados redox de los polímeros.

En la figura 57A, los dos polímeros se mantienen al mismo potencial y se cambian con relación a un material de contrapolímero "oculto" debajo a través de un electrodo poroso. Como el color general del dispositivo será la suma de los dos polímeros, el estado de pantalla 1 será transmisor y mostrará el electrodo metálico debajo (o una pantalla impresa), mientras que el estado de pantalla 2 proporcionará un color morado general a partir de la suma del rojo y el azul. Esto también se ilustra en la figura 4; los polímeros transmisores en el estado de pantalla 1 proporcionan una superficie de alto contraste de color (rojo y azul) en el estado de pantalla 2.

Pueden construirse verdaderos dispositivos de capa única usando pares de polímeros tales como los que se muestran en la figura 57B. En este caso, el PBEDOT-Cz es amarillo transmisor en su forma reducida, mientras que el PBEDOT-V es altamente transmisor oxidado (pantalla 1). Cambiar la polarización en el dispositivo proporcionará los colores azul claro y morado intenso (pantalla 2). Así, la superficie puede cambiar de un amarillo claro a un azul intenso.

Los dispositivos de tipo lateral pueden construirse abordando cada capa EC independientemente y se requiere aislamiento eléctrico entre líneas o píxeles. Las pantallas manuales típicas con tamaños característicos del orden de 25-50 micrómetros harán que el ojo humano perciba "el color promedio". Otras aplicaciones, tales como señales o camuflaje, permiten tamaños de características más grandes del orden de milímetros a centímetros. En los ejemplos no limitantes, el modelado del sustrato puede realizarse mediante deposición de vapor metálico (MVD) o modelado lineal (LP). De forma alternativa, pueden usarse procedimientos de impresión de inyección de tinta y de serigrafía para el modelado de sustratos.

Pueden modelarse como la capa conductora electrodos reflectores que comprenden cualquier metal conductor, por ejemplo, oro, usando enmascaramiento y MVD. Como se ilustra en las figuras 35A-C, se han creado tres máscaras sobre un sustrato de latón de 4,5 cm x 4,5 cm x 0,25 mm (longitud x anchura x espesor) usando modelados de electrodos interdigitados. Eso ha permitido a los autores depositar electrodos de oro por MVD para crear un ECD lateralmente configurado.

Este procedimiento proporciona la metalización satisfactoria de cualquier sustrato, tal como vidrio y plásticos. Entre éstos, los sustratos porosos parecen adecuados para potenciar el tiempo de cambio de los polímeros a medida que la difusión de los contraiones se dirige a distancias cortas a través de las membranas hacia el contrapolímero que está debajo. Por tanto, pueden construirse ECD que tienen el diseño esquemático mostrado en la figura 35E y basados, por ejemplo, en membranas de policarbonato porosas como sustratos metalizables. Alternativamente, también pueden construirse EDC de una sola capa y, por supuesto, puede usarse cualquier otro sustrato poroso o no poroso en la construcción de estos ECD (por ejemplo, ECD de capa única o dual). Estas membranas también pueden usarse en ECD flexibles con altas velocidades de cambio (Chandrasekhar P., Zay B.J., Birur G.C., Rawal S., Pierson E.A., Kauder L., Swanson T. [2002] Adv. Funct. Mater. 12:95).

Ejemplo 1- Síntesis de pirroles *N*-alquil sustituidos ejemplares

Pueden sintetizarse una serie de varios pirroles *N*-alquil sustituidos de acuerdo con la invención de referencia. Los poli(3,4-propilendioxi-pirroles) *N*-alquil sustituidos (PProDOP) se diseñaron originalmente como polímeros electrocromáticos potencialmente procesables, con las características de los poli(3,4-alquilendioxi-pirroles) (PXDO) (potencial de oxidación bajo, estabilidad destacada frente a la sobreoxidación y el cambio de potencial y electrocromismo multicolor). La *N*-sustitución modifica el carácter rico en electrones del heterociclo, conduciendo así a un nuevo conjunto de colores, incluyendo morado, verde, marrón y azul. La espectroelectroquímica mostró que la absorbancia de la transición π - π^* en el estado neutro está desplazada hacia el azul en comparación con el PProDOP no *N*-derivatizado. En el caso del poli(*N*-glicol ProDOP) (*N*-Gly PProDOP), esta transición presenta un máximo a 306 nm (inicio a 365 nm) dando así un polímero neutro altamente transparente casi incoloro con una luminancia relativa mayor del 99 % para un espesor de película de aproximadamente 200 nm. Otra característica interesante de los PProDOP *N*-sustituidos es su electroquímica bien definida, donde se obtienen comportamientos casi "ideales" con *N*-propil PProDOP (*N*-Pr PProDOP), *N*-octil PProDOP (*N*-Oct PProDOP) y *N*-glicol PProDOP (*N*-Gly PProDOP). Para estos polímeros que muestran una $E_{1/2}$ de menos de -0,1 V frente a Fc/Fc^+ (+ 0,2 V frente al ECS), la proporción entre las corrientes de pico anódica y catódica a una velocidad de barrido de 20 mV/s es casi de 1,0 y la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico (ΔE_p) es de menos de 8 mV. Además, estos polímeros no sólo han mostrado propiedades electrocromáticas interesantes en el visible. Se observa una absorción muy fuerte en el intervalo del infrarrojo cercano (IRC) después del dopaje, permitiendo así el uso de estos polímeros para la realización de dispositivos que cambian en el IRC que son de gran interés en aplicaciones militares.

Se llevó a cabo la electropolimerización con un potencióstato/galvanostato modelo 273 de EG&G Princeton Applied Research empleando un electrodo de trabajo de botón de platino (diámetro: 1,6 mm; área 0,02 cm²), un contraelectrodo de bandera de platino y una referencia de Ag/AgNO₃ (Ag/Ag⁺) 0,01 M. El electrolito usado fue LiClO₄/PC 0,1 M. La referencia se calibró externamente usando una disolución de ferroceno (Fc/Fc^+) 5 mM en el electrolito ($E_{1/2}(Fc/Fc^+) = +0,070$ V frente a Ag/Ag⁺ en LiClO₄/PC 0,1 M). Los potenciales se calibraron frente a Fc/Fc^+ en el mismo electrolito, como recomienda la IUPAC⁴⁶. Todos los potenciales se registran frente a Fc/Fc^+ . Se realizó la electrodeposición a partir de una disolución 0,01 M de monómero en el electrolito a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Se llevó a cabo una voltametría cíclica usando la misma distribución de electrodos usando electrolito sin monómero de LiClO₄/PC 0,1 M. Se usó el programa informático Corrware II de Scribner Associates para la toma de datos y el control del potencióstato.

Se registraron espectros espectroelectroquímicos en un espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-visible-IRC conectado a un ordenador a una velocidad de barrido de 600 nm/min. Se usó un montaje de celda de tres electrodos donde el electrodo de trabajo era un vidrio recubierto de ITO (7 x 50 x 0,6 mm, 20 $\Omega/\square$, Delta Technologies Inc.), el contraelectrodo era un hilo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgNO₃ 0,01 M. Los potenciales se aplicaron usando el mismo potencióstato EG&G descrito anteriormente y los datos se registraron con el programa de ordenador Corrware II para datos electroquímicos y con el Varian Cary Win-UV para los datos espectrales.

Procedimiento general de *N*-alquilación de ProDOP:⁴⁷ se añadió cuidadosamente hidruro sódico (1,2 equiv. sin aceite mineral) a la disolución de ProDOP (1,0 equiv.) en THF recién destilado a temperatura ambiente. Después de agitar durante 1 h, se añadieron reactivos alquilantes (1,2 equiv.) y las mezclas de reacción se sometieron a reflujo durante 3-4 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se eliminó el THF mediante un evaporador rotatorio y

se añadió agua cuidadosamente. La disolución acuosa se extrajo con éter (3 veces) y se secó sobre MgSO_4 . La purificación mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo proporcionó ProDOP *N*-alquilado respectivamente. Para **2d**, el producto semipurificado **3** se disolvió en THF y se añadió fluoruro de tributilamonio (1,0 M en THF). Utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente, se obtuvo **2d** como un

Se obtuvieron medidas de colorimetría usando el cromómetro CS-100 de Minolta y la geometría normal/normal (0/0) de iluminación/vista recomendada por la CIE para las medidas de transmitancia.⁵⁸ Se empleó una celda de tres electrodos similar a la de la espectroelectroquímica. El potencial se controló por el mismo potencióstato EG&G. La muestra se iluminó desde atrás por una fuente de luz D50 (5000 K) en una cabina de luz diseñada especialmente para excluir la luz exterior. Las coordenadas de color se expresan en el espacio de color CIE Yxy 1931, donde el valor de Y es una medida de la luminancia en Cd/m^2 . La luminancia relativa, expresada en %, se calculó dividiendo el valor de Y medido en la muestra por el valor de Y_0 correspondiente al fondo. Obsérvese que, frecuentemente, se registra la luminancia relativa en lugar de la luminancia debido a que proporciona un valor más significativo.⁴⁸

Las películas de polímero para espectroelectroquímica se prepararon por deposición galvanostática sobre ITO ($R_s \leq 10 \Omega/\square$). Las películas con soporte de ITO se hicieron crecer a $0,01/\text{cm}^2$ mA en LiClO_4/PC 0,1 M que contenía 0,01 M de monómero.

N-Me ProDOP (2a): un aceite incoloro; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6,14 (s, 2H), 3,97 (m, 4H), 3,46 (s, 3H), 21,3 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 129,5, 106,5, 72,8, 34,2, 24,5; FT-IR (CDCl_3) 3021 (s), 1460 (m), 1371 (s), 1216 (s), 1056 (s) cm^{-1} ; EMAR (FAB) calculado para $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (M^+) 153,0789, obtenido 153,0723.

N-Pr ProDOP (2b): un aceite incoloro; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 6,17 (s, 2H), 3,97 (m, 4H), 3,59 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 2,12 (m, 2H), 1,71 (c, $J = 7,1$ Hz, 2H), 0,87 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 128,6, 105,7, 72,3, 51,9, 35,2, 24,3, 11,1; FT-IR (CDCl_3) 3043 (s), 2989 (s), 1558 (s), 1423 (m), 1225 (s), 919 (s) cm^{-1} ; EMAR (FAB) calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (M^+) 181,1102, obtenido 181,1125.

N-Oct ProDOP (2c): un aceite incoloro; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 6,17 (s, 2H), 3,97 (m, 4H), 3,61 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 2,12 (m, 2H), 1,62 (m, 2H), 1,20 (m, 10H), 0,87 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 135,8, 105,7, 73,2, 72,4, 35,2, 33,1, 31,7, 29,3, 29,2, 29,1, 26,8, 22,6; FT-IR (CDCl_3) 3055 (s), 2988 (s), 1558 (m), 1421 (m), 1265 (m), 909 (s), 706 (s) cm^{-1} ; EMAR (FAB) calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (M^+) 251,1885, obtenido 251,1901.

N-Gly ProDOP (2d): un aceite incoloro; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 6,25 (s, 2H), 3,96 (m, 4H), 3,80 (t, $J = 4,9$ Hz, 2H), 3,75-3,63 (m, 4H), 3,63-3,52 (m, 6H), 2,11 (m, 2H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 138,8, 106,3, 72,5, 72,3, 71,1, 70,7, 70,4, 61,8, 50,1, 35,1; FT-IR (CDCl_3) 3448 (a), 2930 (s), 2872 (s), 1557 (m), 1460 (m), 1413 (m) cm^{-1} ; EMAR (FAB) calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (M^+) 271,1419, obtenido 271,1405.

La *N*-sustitución de 3,4-propilendioxipirrol (ProDOP) se realizó a través de una reacción de tipo *N*-alquilación con varias cadenas de alquilo con diferente longitud y carácter hidrófilo (véase la figura 6). Los grupos alquilo empleados aquí pueden variar desde una cadena corta a una larga y desde una cadena hidrófoba hasta una hidrófila. El ProDOP se trató con hidruro de sodio y se añadieron bromuros de alquilo a temperatura ambiente. Las mezclas de reacción se sometieron a reflujo durante tiempos determinados y la purificación por cromatografía proporcionó productos *N*-alquilados **2a-c**, respectivamente. Para **2d**, se añadió mesilato de tri(etilenglicol) protegido con *t*-butildimetilsililo (TBDMS) a la disolución de 3,4-propilendioxipirrol después de tratarla con hidruro de sodio. Después de completar y purificar la reacción, la desprotección por fluoruro de tributilamonio proporcionó el ProDOP *N*-trietilenglicolado.

La electropolimerización oxidativa de los monómeros se llevó a cabo en carbonato de propileno (PC) con LiClO_4 0,1 M como electrolito. Cabe destacar que las características de electropolimerización de estos ProDOP *N*-sustituidos son especialmente sensibles a la naturaleza del disolvente y el electrolito usado. La tabla 1 muestra los potenciales de oxidación observados para los monómeros durante la oxidación a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Como se observa para el pirrol y los *N*-alquil pirroles, el potencial de oxidación de monómero del ProDOP ($E_{\text{ox,m}} = +0,58$ V frente a Fc/Fc^+) es mayor que el de los ProDOP *N*-sustituidos. El sustituyente propilendioxi de las posiciones 3 y 4 del anillo de pirrol incrementa el carácter rico en electrones del monómero, conduciendo así a un potencial de oxidación de monómero menor para el ProDOP que para el pirrol. Además, la *N*-alquil sustitución también incrementa la densidad electrónica del monómero por efecto inductor. Como resultado, los ProDOP *N*-sustituidos presentan un menor potencial de oxidación que los ProDOP entre +0,50 y +0,54 V frente a Fc/Fc^+ , como se muestra en la tabla 1. Obsérvese que el potencial de oxidación del monómero se incrementa ligeramente con la longitud de la cadena, ya que la oxidación del monómero se produce a +0,50 V para el *N*-Me ProDOP, +0,51 V para el *N*-Pr ProDOP, +0,52 V para el *N*-Oct ProDOP y +0,54 V para *N*-Gly ProDOP frente a Fc/Fc^+ . Esta pequeña diferencia podría provenir del impacto de la cadena de alquilo sobre el átomo de nitrógeno. Una cadena larga probablemente distorsiona los orbitales p del nitrógeno y, de este modo, su participación en la conjugación. Como consecuencia, el heterociclo es menos rico en electrones con una cadena larga de alquilo en el nitrógeno y, por lo tanto, se oxida menos fácilmente.

La electropolimerización se realizó para todos los monómeros usando voltametría cíclica de barrido múltiple usando

una disolución de monómero 0,01 M en LiClO₄/PC 0,1 M. La aparición de un pico distinto del proceso redox del polímero a un potencial menor que el de oxidación de monómero (+0,20 V frente a Fc/Fc⁺) en el caso de la polimerización de *N*-Me PProDOP parece indicar un crecimiento que implica el acoplamiento de oligómeros solubles (figura 7a) que, de hecho, son más reactivos que el monómero.⁴⁹ Para los demás monómeros de ProDOP *N*-sustituídos, la polimerización transcurre a una velocidad más lenta. Esta disminución sustancial de la velocidad de electropolimerización se ha descrito anteriormente para pirroles *N*-alquilados y se atribuyó a la disminución de la conductividad resultante de la *N*-sustitución.⁵⁰ Habitualmente, cuanto más larga es la cadena, menor es la conductividad y, por lo tanto, más lenta es la electrodeposición. Por ejemplo, después 20 ciclos, la corriente de pico anódica del *N*-Me PProDOP es de aproximadamente 0,80 mA/cm², mientras que el *N*-Pr PProDOP apenas alcanza los 0,054 mA/cm² y el *N*-Oct PProDOP los 0,050 mA/cm². Obsérvese que, a pesar de una cadena más larga, la electrodeposición del *N*-Gly PProDOP (véase la figura 7d), es mucho más rápida que para los demás *N*-alquil PProDOP, excepto el *N*-Me PProDOP, con una corriente de pico anódica de 0,12 mA/cm² después de 20 ciclos. Este efecto es probablemente el resultado de un incremento de la velocidad de deposición inducido por el carácter más hidrófilo del *N*-Gly ProDOP, que proporciona una mejor adherencia al sustrato. Cabe destacar que todos los polímeros estudiados excepto el *N*-Me PProDOP presentan procesos redox muy estrechos durante el crecimiento. Dado que los potenciales de oxidación a la mitad de la curva varían de forma lineal con la inversa del número de unidades que se repiten,⁵¹ esto parece indicar que los polímeros formados tienen una distribución estrecha de su longitud de cadena.

Los polímeros se depositaron por voltametría cíclica sobre un electrodo de platino (área: 0,02 cm²) a partir de una disolución de monómero 0,01 M en electrolito LiClO₄/PC 0,1 M. Con el fin de comparar la electroquímica de los diferentes polímeros *N*-sustituídos y, dado que la velocidad de polimerización es mucho más lenta cuando la longitud de la cadena se incrementa, la electrodeposición se realizó sólo durante 4 ciclos para el *N*-Me ProDOP, 40 ciclos para el *N*-Pr ProDOP, 5 ciclos para el *N*-Gly ProDOP y 20 ciclos para el *N*-Oct ProDOP. Como resultado, todos los polímeros están en el mismo intervalo de densidades de corriente.

La figura 8 presenta el voltamograma cíclico de películas finas de PProDOP *N*-sustituídos a velocidades de barrido de 50, 100, 150 y 200 mV/s en LiClO₄/PC 0,1M. Cabe destacar que todos los polímeros presentan un potencial de oxidación a la mitad de la curva relativamente bajo, que es característico de los PXDOP, y deriva de la presencia del sustituyente propilendioxi en las posiciones 3 y 4. Además, se observan procesos redox muy bien definidos y reversibles con PProDOP *N*-sustituídos, lo que contrasta con los amplios procesos redox registrados para *N*-alquil pirroles.⁵² Los potenciales de oxidación a la mitad de la curva de los polímeros ($E_{1/2}$) se observan entre -0,13 V y -0,24 V frente a Fc/Fc⁺ (véase la tabla 1). Como se observa para los potenciales de oxidación de monómero, cuanto más largo es el *N*-sustituyente, mayor es el $E_{1/2}$. El mismo fenómeno se ha observado para los *N*-alquil pirroles⁵³ y es resultado del efecto estérico del sustituyente que distorsiona el esqueleto del polímero, reduciendo así la longitud de conjugación. Cabría destacar que los PProDOP *N*-sustituídos muestran un comportamiento capacitivo que parece disminuir cuando se incrementa la longitud de cadena del *N*-sustituyente. Como la capacitancia está relacionada con la cantidad de carga almacenada por unidad de volumen, esto puede indicar que un sustituyente más largo proporciona un polímero menos compacto, lo que da como resultado una disminución de la capacitancia.

Para ilustrar la destacada reversibilidad de los procesos redox, se informa de las proporciones entre las corriente de pico anódica y catódica (i_{pa}/i_{pc}) y la separación de picos (ΔE_p) en la tabla 1. Excepto el *N*-Me PProDOP, que muestra una proporción de picos de 1,35 y una separación de picos relativamente alta (92 mV), todos los demás PProDOP *N*-sustituídos presentan una proporción casi ideal de 1,0 junto con una ΔE_p muy pequeña (menor de 8 mV) a una velocidad de barrido de 20 mV/s. La dependencia de la velocidad de barrido de las corrientes de pico anódica y catódica y la separación de picos (ΔE_p) muestra una dependencia lineal como una función de la velocidad de barrido como se ilustra en la figura 9 para *N*-Pr PProDOP. Esto demuestra que los procesos electroquímicos no son limitados por difusión y son extremadamente reversibles incluso a velocidades de barrido muy altas. Obsérvese que la capacidad de cambiarse de forma reversible en un proceso no limitado por difusión a velocidades de barrido de hasta 1.000 mV s⁻¹ es bastante inusual para polímeros conductores y puede provenir de la finura de las películas de polímero (aproximadamente 30 nm). La figura 9b muestra la ausencia de separación significativa de los picos anódico y catódico que sea cercana al comportamiento nernstiano ideal en el caso de la celda de capa fina.⁵⁴ Sin embargo, el hecho de que la ΔE_p aumente con la velocidad de barrido es una indicación de la aparición de problemas de transferencia de carga, produciendo así una limitación de la velocidad. Como se observa en la tabla 1, cuando la longitud de cadena del *N*-sustituyente aumenta, ΔE_p disminuye, y la proporción de pico anódico y catódico se aproxima a 1,0, lo que indica que los procesos redox se hacen más reversibles. Este efecto puede derivar de la estructura más porosa, lo que permitiría una difusión más fácil de los iones dopantes dentro de la película polimérica. En resumen, la electroquímica del PProDOP *N*-sustituído tiene características destacables en comparación con el polipirrol y el PProDOP, debido a sus procesos redox muy bien definidos y a su reversibilidad destacada.

Se han depositado PProDOP *N*-sustituídos como películas finas sobre sustratos de ITO/vidrio por deposición galvanostática a una densidad de corriente de 0,01 mA/cm² a partir de una disolución de monómero 0,01 M en LiClO₄/PC 0,1M. Obsérvese que, aunque pueden obtenerse películas finas electroactivas de *N*-Oct ProDOP sobre ITO/vidrio, no se logró un espesor suficiente para permitir el análisis espectroelectroquímico, probablemente debido a la fuerte hidrofobicidad del monómero debido a la cadena de alquilo larga. La figura 10 presenta la espectroelectroquímica del *N*-Me PProDOP (A), *N*-Pr PProDOP (B) y *N*-Gly PProDOP (C) en LiClO₄/PC 0,1 M. Como se esperaba, la *N*-sustitución ha desplazado hacia el azul la transición de π a π^* , que ahora se encuentra en

el intervalo UV con un máximo de absorbancia ($\lambda_{\text{máx}}$) a 330 nm (3,75 eV) para el *N*-Me PProDOP y 306 nm (3,05 eV) para el *N*-Pr PProDOP y el *N*-Gly PProDOP. Esto corresponde a un hueco de banda (medido al borde de la banda de absorción de π a π^*) de 3,0 eV para el *N*-Me PProDOP y de 3,4 eV para el *N*-Pr PProDOP y el *N*-Gly PProDOP, que es más alto que el del PProDOP (2,2 eV). El desplazamiento hacia el azul observado, con relación al PProDOP, puede explicarse por el efecto estérico del *N*-sustituyente. Cabría destacar que la capacidad para introducir y controlar los efectos estéricos en polímeros conductores es especialmente útil porque proporciona una manera de controlar el hueco de banda del polímero y, de este modo, sus propiedades electrocrómicas. Cabría destacar también que, cuanto más larga sea la cadena, mayor es la distorsión del esqueleto conjugado. Sin embargo, dado que el *N*-Pr y el *N*-Gly PProDOP tienen el mismo hueco de banda y $\lambda_{\text{máx}}$, una longitud de cadena de 3 carbonos parece ser suficiente para alcanzar el máximo efecto estérico. El significativo desplazamiento hacia el azul obtenido añadiendo un *N*-sustituyente al anillo de ProDOP abre el campo de los polímeros neutros incoloros que se colorean tras doparlos (polímeros de coloración catódica).

Una pequeña banda de absorción asociada con transportadores de carga de alta energía crece tras la oxidación, a 2,59, 2,60 y 2,67 eV para el *N*-Me, el *N*-Pr y el *N*-Gly PProDOP, respectivamente. Obsérvese que esta banda pequeña se reduce posteriormente a potenciales mayores en el caso del *N*-Me PProDOP (anteriormente -75 mV frente a Fc/Fc^+) y del *N*-Gly PProDOP (por encima de 60 mV frente a Fc/Fc^+) como se observa frecuentemente en polímeros electroactivos conductores. Tras la oxidación, la transición de π a π^* disminuye a expensas de una banda de absorción ancha y muy intensa centrada en el infrarrojo cercano (IRC) correspondiente a los transportadores de carga de baja energía. La cola de esta banda del IRC, así como la banda intermedia, son responsables del color de la película polimérica, ya que se sitúan en la región visible de la luz. Cabe destacar que el estado neutral del *N*-Gly PProDOP sólo absorbe en el intervalo UV, dando lugar así a una película transparente, incolora. Para el *N*-Me y el *N*-Pr PProDOP, está presente en el visible una absorción residual en el estado neutro que proporciona a la película de polímero su coloración (por ejemplo, morado en el caso del *N*-Me PProDOP). Incluso si todos PProDOP *N*-sustituidos presentan una fuerte absorbancia en el IRC en su estado dopado, cabría señalar que el *N*-Gly PProDOP tiene un comportamiento ligeramente diferente a niveles de oxidación altos. De hecho, por encima de 60 mV frente a Fc/Fc^+ , la transición asociada con transportadores de carga de baja energía se desplaza a longitudes de onda mayores (energías menores). Desde 60 mV a 700 mV, la intensidad de la última transición se incrementa, lo que se corresponde con la formación de un polímero altamente oxidado pero no degradado. Después de 700 mV, se observa una disminución de la transición del IRC, que probablemente se corresponde con el comienzo del proceso de sobreoxidación. La transmitancia (% T) del *N*-Gly PProDOP en el intervalo visible de la luz se presenta en la figura 11 para diferentes niveles de oxidación. En el estado neutro (-300 mV frente a Fc/Fc^+), la película de polímero es muy transparente y transmite más del 90 % de la luz en todo el intervalo visible. A un potencial intermedio (+ 60 mV), la transmitancia muestra un mínimo del 40 % a aproximadamente 470 nm. Obsérvese que, a este potencial, nunca transmiten más del 50 % de la luz en todo el intervalo visible. Cuando el polímero alcanza su nivel de oxidación máximo (+700 mV frente a Fc/Fc^+), la transmitancia por debajo de 550 nm aumenta a expensas de la transmitancia a longitudes de onda mayores. El mínimo que se aprecia a 470 nm ha desaparecido y ahora corresponde a un máximo de la transmitancia en el visible (alrededor del 55 %). Estos cambios en la transmitancia a lo largo del intervalo visible de la luz tienen una gran influencia en el color del polímero que cambia de un estado neutro, transparente, incoloro, a un estado dopado azul. Por lo tanto, el *N*-Gly PProDOP es un material de coloración anódica puro, lo cual es extremadamente poco frecuente entre polímeros electrocrómicos.

El *N*-Me y el *N*-Gly PProDOP han mostrado en las secciones anteriores propiedades electroquímicas y ópticas interesantes. Con el fin de estudiar adicionalmente los cambios de coloración de estos polímeros tras el dopaje para aplicaciones de pantalla potenciales, los autores han realizado un análisis colorimétrico *in situ* de los diferentes polímeros.⁵⁵ El color es la propiedad más importante para un uso en aplicaciones de pantalla y es necesario definirlo con precisión. Por lo tanto, los autores estudiaron los polímeros por colorimetría y expresaron los resultados en los espacios de color CIE 1931 Yxy y CIE 1976 L*a*b* como recomienda la "Comisión Internacional de la Iluminación" (CIE, por sus siglas en francés).⁵⁶ Los colores observados para cada polímero a diferentes niveles de oxidación se resumen en la tabla 2. El *N*-Me PProDOP cambia desde morado intenso hasta azul, pasando por un intermedio verde oscuro, tras la oxidación. Cabría destacar que un color morado intenso no tiene una única longitud de onda dominante situada en el sitio espectral del diagrama CIE 1931 y, por lo tanto, es resultado de la suma de varias absorciones situadas a diferentes longitudes de onda en el intervalo visible.⁵⁷ En el caso del *N*-Me PProDOP neutro, estas absorciones corresponden al límite de la transición π - π^* y su cola, que absorbe en toda la visible de la luz. La trayectoria del color de este polímero en el espacio de color CIE 1931 Yxy se muestra en la figura 12A. Puede observarse claramente que, entre -1,10 V y -0,30 V frente a Fc/Fc^+ , las coordenadas xy son casi idénticas, lo que significa que no existe un cambio visible en el color del polímero. Cuando el potencial se aumenta hasta +0,85 V, la longitud de onda dominante de la luz transmitida a través del material disminuye como consecuencia de la formación de transportadores de carga en el polímero que absorbe a longitudes de onda mayores. A potenciales mayores, las transiciones asociadas con los transportadores de carga disminuyen en intensidad, como muestra la espectroelectroquímica, dando así como resultado una absorción menor a longitudes de onda altas y, por lo tanto, una disminución de la longitud de onda dominante. Este comportamiento es bastante típico para polímeros electrocrómicos, como han informado previamente los autores.⁵⁵ La trayectoria del color del *N*-Gly PProDOP, mostrada en la figura 12B, presenta características similares. Sin embargo, cabría señalar que las coordenadas xy de este polímero en el estado neutro (-0,20 V frente a Fc/Fc^+) son casi idénticas al punto blanco ($x = 0,349$, $y = 0,378$), lo que significa que el material es incoloro. Como se observa en la tabla 2, el *N*-Gly PProDOP cambia tras la

oxidación de incoloro a azul-gris pasando por diferentes tonalidades, incluyendo rosa claro y gris. Estos colores son bastante diferentes de los observados en PProDOP, que cambia de naranja a azul claro-gris pasando por marrón.

La luminancia, que es una coordenada del espacio de color Yxy, representa el brillo de un color. También proporciona mucha información ya que, con un sólo valor, proporciona información sobre la transparencia percibida de una muestra en todo el intervalo visible de la luz. En lugar de Y, suele ser más conveniente expresar la luminancia como %Y, que corresponde a la luminancia de la muestra dividida entre la luminancia de la fuente de luz. Cabría señalar que el %Y es diferente del %T porque tiene en cuenta la sensibilidad a la luz del ojo humano, que no es constante en todo el intervalo visible.^{55,58} De hecho, el ojo humano percibe el brillo con una sensibilidad máxima a 550 nm (luz amarilla). Por debajo de 480 nm o por encima de 650 nm, la sensibilidad es diez veces menos que a 550 nm. La luminancia relativa (%Y) del *N*-Me y del *N*-Gly PProDOP se presenta en la figura 13. De nuevo, el comportamiento de estos polímeros es diferente del de PProDOP, que tiene una luminancia menor cuando es neutro que en el estado dopado, y también presenta un mínimo a potenciales intermedios (estado más oscuro correspondiente al color marrón). El *N*-Me PProDOP muestra una luminancia ligeramente inferior en el estado neutro (27 %) que en el estado dopado (32 %). Este leve cambio puede explicarse de acuerdo con los resultados de espectroelectroquímica. Tras la oxidación, existe una transición en el visible (480 nm) asociada con transportadores de carga que aumenta tras la oxidación. Además, la cola de la transición de π a π^* se sitúa en el visible, así como la cola de la banda del IRC asociada con los transportadores de carga de baja energía. Tras el dopaje, la banda de π a π^* disminuye a expensas de la transición a 480 nm y la del IRC. Esto no conduce a un cambio de luminancia. A potenciales mayores, la banda a 480 nm se elimina, mientras que la transición del IRC crece todavía. Esto da como resultado una ligera disminución de la absorbancia general del polímero en el visible y, por lo tanto, proporciona el incremento observado de la luminancia observado por colorimetría. Como se destaca anteriormente, el comportamiento del *N*-Gly PProDOP es bastante excepcional para un polímero electrocromático. Esto se confirma por las medidas de luminancia que muestran que la película de polímero tiene una luminancia de casi el 100 % en el estado neutro correspondiente a un material incoloro y completamente transparente. La luminancia permanece casi invariable cuando el potencial se aumenta hasta -0,20 V frente a Fc/Fc^+ , entonces disminuye bruscamente hasta aproximadamente el 55 % a -0,10 V y se estabiliza a este valor hasta +0,85 V frente a Fc/Fc^+ . La diferencia de comportamiento entre el *N*-Gly PProDOP y el *N*-Me PProDOP está estrechamente relacionada con su hueco de banda. De hecho, la transición de π a π^* en el *N*-Gly PProDOP se sitúa totalmente en el intervalo UV y ni siquiera la cola de la transición solapa con el intervalo visible de la luz. Como consecuencia, la disminución de esta transición no tiene ningún efecto sobre el color del polímero. Por lo tanto, sólo las transiciones asociadas con los transportadores de carga dan lugar a un color visible. Este fenómeno es aún más sensible dado que el polímero neutro no muestra nada de absorción en el visible. La capacidad para cambiar entre un estado neutro incoloro y un estado dopado azul-gris confiere a este material electrocromático la poco frecuente propiedad de ser de coloración verdaderamente anódica.

En resumen, se ha preparado una serie de PProDOP *N*-sustituidos que muestran una electroquímica extremadamente reversible junto con propiedades electrocromáticas buenas. Los bajos potenciales a la mitad de la curva, resultantes de la sustitución 3,4-propilendioxi sobre el anillo de pirrol, confieren a estos polímeros una buena estabilidad en el estado dopado, dado que no es probable que el aire y la humedad los reduzcan. Por lo tanto, la *N*-sustitución permite realizar un ajuste fino del hueco de banda y, por lo tanto, de las propiedades ópticas. La capacidad para construir un polímero de coloración anódica puro se ha demostrado con el *N*-Gly PProDOP. Cabe destacar que muy pocos polímeros proporcionan este tipo de cambio de color que va desde incoloro hasta azul tras la oxidación. La facilidad con la que estos nuevos compuestos pueden derivatizarse abre una amplia variedad de posibilidades para la producción de polímeros avanzados para aplicaciones de pantalla, incluyendo dispositivos electrocromáticos. En particular, la introducción de sustituyentes apropiados en el anillo propilendioxi debería dar lugar a polímeros solubles que pueden ser de gran interés para materiales electrocromáticos procesables en aplicaciones de pantalla.

Ejemplo 2 - Optimización de ECD reflectores

En este ejemplo los autores abordan la optimización de ECD que funcionan en el modo reflector y son capaces de modular la reflectividad en las regiones del visible, IRC e IR medio del espectro. Como plataforma de dispositivo que permite de manera conveniente la caracterización de la propiedad EC en un modo reflector, los autores han usado una estructura de sándwich de un dispositivo de electrodo activo que mira hacia el exterior descrita originalmente en la literatura de patentes [R. B. Bennett, W. E. Kokonasky, M. J. Hannan, L. G. Boxall, la patente de EE. UU. 5.446.577, 1995; b) P. Chandrasekhar, la patente de EE. UU. 5.995.273, 1999], como se muestra esquemáticamente en la figura 14. Esta estructura de ECD tiene varias ventajas. En primer lugar, las propiedades del material EC de interés pueden probarse a través de una ventana elegida para que sea altamente transmisora en el intervalo de longitudes de onda de interés. En segundo lugar, todos los materiales pueden ser flexibles, permitiendo una deformación mecánica significativa sin obstaculizar el funcionamiento del dispositivo. Finalmente, usando un electrolito de alta viscosidad especialmente diseñado, el dispositivo puede hacerse autosellante. En esta construcción, se usan hojas Mylar recubiertas de oro como contraelectrodos y como electrodos de trabajo. El electrodo superior se corta con una serie de hendiduras paralelas, separadas por aproximadamente 2 mm, a través de la superficie activa, haciéndola porosa al transporte de iones durante el cambio. La celda se montó usando un electrolito polimérico de alta viscosidad compuesto por LiClO_4 disuelto en una matriz de poli(metil metacrilato) (PMMA) hinchada con acetonitrilo (ACN)/carbonato de propileno (PC). En los bordes del dispositivo, se evapora el

ACN del electrolito, dejando el PMMA y el LiClO_4 en PC. A medida que el PMMA se vuelve insoluble, sella los bordes exteriores del dispositivo y proporciona la autoencapsulación. El uso de este electrolito minimiza adicionalmente la evaporación del disolvente, evita fugas y permite someter a prueba a largo plazo el ECD. Tanto la capa superior activa como la película de contrapolímero se depositaron electroquímicamente sobre los electrodos Mylar recubiertos de oro a partir de disoluciones de monómero 10 mM en LiOCl_4 en ACN 0,1M a un potencial constante. Se usó un papel separador empapado en electrolito para aislar la parte posterior del electrodo de trabajo de la capa de contrapolímero. La capa superior está en contacto con una ventana que es transmisora para las longitudes de onda de interés, permitiendo medidas precisas de la reflectividad de la capa activa. Normalmente, los autores usan ZnSe para el IRC al IR medio, vidrio en el IRC y el visible y polietileno para el visible a través del IR medio, con un rendimiento algo inferior del último a causa de las bandas de absorción IR. Con este diseño, sólo el polímero electroactivo que mira hacia el exterior es responsable de la modulación de la reflectividad de la superficie, mientras que el polímero del contraelectrodo se usa para equilibrar la carga y la coloración.

Se ha implementado un dispositivo a base de PProDOT-Me₂ como la capa superior activa y poli[3,6-bis(2-(3,4-etilendioxi)tienil)-N-metilcarbazol] (PBEDOT-NmeCz) como la capa posterior. A medida que la película superior del dispositivo cambia de su estado neutro, coloreado, a su estado p-dopado, decolorado, se observa una transición gradual y controlable desde un violeta opaco hasta un azul pálido transparente. Este cambio de color se debe al procedimiento de dopaje que modifica la estructura de la banda electrónica del polímero, produciendo nuevos estados electrónicos en el hueco y decolorando la transición $\pi-\pi^*$; en consecuencia las absorciones electrónicas se desplazan hacia energías menores fuera de la región visible. Como se construye, el dispositivo cambia en 3 segundos entre los dos estados electrocromáticos extremos mostrados. Cabría destacar que este tiempo de cambio se debe a la difusión de los iones a través del electrolito en gel y a lo largo de las hendiduras del electrodo de trabajo. Mejorar el diseño del ECD, el uso de un electrodo de trabajo altamente poroso y aumentar la conductancia del electrolito, reducirá el tiempo de respuesta óptica y puede potenciar el contraste cromático del dispositivo.

La reflectancia de la estructura de sándwich se probó a lo largo de 0,3-5 μm (0,25-4 eV) a varios voltajes celulares. Los datos del visible y el IR cercano se midieron en una película de polímero de 150 nm de espesor bajo una ventana de vidrio; los datos del infrarrojo cercano en una película de polímero de 200 nm de espesor con una ventana de ZnSe y se restó la reflectividad parasitaria de la ventana. Varias capas del dispositivo de los inventores tienen influencia sobre los espectros: el polímero electrocromático, el gel de electrolito y el electrodo de oro. En todos los espectros se observan dos fuertes bandas de absorción del agua (2,8 μm) y de elongación del C-H (3,3-3,4 μm); proceden tanto del polímero como del electrolito en gel, y son relativamente constantes a medida que el polímero se oxida y reduce. El polímero totalmente reducido (-1,5 V; línea continua) es fuertemente absorbente en la región visible (0,4-0,65 μm) y, por tanto, la reflectancia del dispositivo es baja en esta región. A longitudes de onda de más de 0,9 μm (1,4 eV) esta capa polimérica se hace bastante transparente, de modo que la capa de oro bajo el polímero domina la reflectancia. A longitudes de onda aún mayores, las características vibracionales del polímero resultan evidentes y disminuye la reflectancia del dispositivo. Cuando se oxida totalmente, es decir, se dopa (+1,0 V), la absorción en el visible se decolora y, al mismo voltaje, aparece una fuerte absorción en el infrarrojo, ocultando el electrodo de oro subyacente. La absorción de infrarrojos (y el contraste del dispositivo) es más fuerte a aprox. 1,8 μm . A esta longitud de onda, los autores detectan un contraste de la reflectancia de más del 90 %. Esta proporción de contraste se potencia en gran medida cuando se compara con los resultado para PEDOT (contraste de la reflectancia del 50-55 %) y derivados de polianilina. A longitudes de onda mayores (4-5 μm), la reflectancia del dispositivo polimérico aumenta algo con el polímero en el estado dopado y disminuye con el polímero en estado no dopado, reduciendo el contraste hasta aproximadamente el 60 %. En estados de oxidación intermedios (0 V, -0,5, y -1 V) el dispositivo tiene una reflectancia que generalmente es intermedia entre la de los estados totalmente oxidado y totalmente reducido. La excepción a este comportamiento es la banda inducida por dopaje alrededor de los 1-1,2 μm (1-1,2 eV), que es más fuerte a estos niveles intermedios de dopaje. La interpretación física de estos espectros es que el polímero aislante no dopado tiene sus transición interbanda $\pi-\pi^*$ en el visible y es transparente (excepto por las absorciones vibracionales) en la región IR. El dopaje de la luz produce dos bandas de absorción subhueco, debido a la presencia de estados polarónicos, y una decoloración parcial de la transición interbanda. Con dopaje total, se forman bipolarones y la transición interbanda polarónica está ausente.

Una característica clave de un ECD de este tipo para pantallas o para aplicaciones de control térmico es la vida útil del dispositivo, es decir, el número de ciclos de cambios a los que puede someterse antes de que aparezca la degradación. La estabilidad redox de la celda se determinó cambiando continuamente el dispositivo entre sus estados totalmente absorbente y transmisor usando un periodo de cambio de 25 s. Tras varias etapas de potencial doble, se midió la reflectividad a una longitud de onda fija a la que el contraste es alto. La celda a base de PProDOT-Me₂ que usa electrolito LiClO_4 realiza cientos de cambios sin degradación alguna del electrodo de trabajo. Después de 1500 cambios, la reflectividad de la forma oxidada del polímero tiene el mismo valor inicial, pero la forma neutra presenta una reducción de la reflectividad. Como el dispositivo se montó al aire, es probable que la forma neutra sensible al oxígeno se oxide de manera irreversible durante el cambio. La preparación del dispositivo en un entorno sin oxígeno ni agua debería aumentar drásticamente su ciclabilidad, al mismo tiempo que abre una ventana adicional en la región de 2,7-3,1 μm . Mediante el cambio a un electrolito a base de trifluorometilsulfonilimida de litio (sal 3M) los autores han construido dispositivos que podrían cambiarse 10.000 veces durante un periodo de 6 días con una pérdida de contraste de aproximadamente sólo el 20 %.

En conclusión, los autores han mostrado que el PProDOT-Me₂ proporciona un alto contraste EC en las regiones del

visible, el IRC y el IR medio del espectro electromagnético. Las proporciones de contraste del 55 % a 0,6 μm en visible, de más del 80 % entre 1,3 y 2,2 μm en el IRC y de más del 50 % entre 3,5 y 5,0 μm demuestran que estos polímeros conductores son materiales excelentes para la reflectividad redox que cambia para una superficie metálica en un amplio intervalo de energías espectrales.

- 5 Materiales y procedimientos: Se sintetizó ProDOT-Me₂ y se caracterizó totalmente de acuerdo con procedimientos previamente publicados. El electrolito de alta viscosidad a base de poli(metil metacrilato) y perclorato de litio se plastificó con carbonato de polipropileno para formar un gel transparente, altamente conductor. Para facilitar la síntesis del gel, el PMMA y el LiClO₄ se disolvieron primero en acetonitrilo. La composición de la disolución de fundición fue LiClO₄/PMMA/PC/ACN en una proporción de 3:7:20:70 en peso.
- 10 La deposición electroquímica de las capas de polímero se llevó a cabo usando un potenciostato/galvanostato modelo 273A de EG&G. Se usó una celda de tres electrodos con Ag/Ag⁺ como el electrodo de referencia, Mylar recubierto de oro como el de trabajo y una bandera de platino como el contraelectrodo para electrosintetizar las películas de polímero.
- 15 La reflectancia de la estructura de sándwich se midió a lo largo de las regiones de infrarrojo y visible usando un espectrómetro 113v FTIR de Bruker y un fotómetro microscopio MPM 800 de Zeiss. En el IR medio, los autores usaron una ventana de ZnSe sobre el polímero y el dispositivo de incluyó en una celda sellada para aislarlo de la atmósfera. En la región visible y de infrarrojo cercano se usó una ventana de vidrio. La unión de conductores eléctricos a los electrodos permitió la oxidación y reducción del polímero *in situ*.

Ejemplo 3 - Caracterización electroquímica de polímeros de hueco de banda alto

- 20 Este ejemplo demuestra la caracterización electroquímica de un PProDOP de hueco de banda alto derivatizado con *N*-butanol (en lo sucesivo, PProDOP-BuOH). Los autores también informan de la caracterización PProDOP C-alquil sustituidos polimerizados en disolución que se echan sobre superficies de electrodo a partir de disolventes orgánicos comunes tales como cloroformo y diclorometano.

- 25 Las estructuras químicas de los monómeros usados en este trabajo se representan en la figura 15. La polimerización química de ProDOP C-alquil sustituidos se llevó a cabo en cloroformo o metanol con cloruro férrico. Se prepararon películas independientes mediante filtración a través de una frita de vidrio bajo vacío. La polimerización electroquímica se llevó a cabo con un potenciostato/galvanostato 273A de EG&G a partir de disoluciones de monómero en acetonitrilo 0,01M. Se usó Et₄NOT 0,1 M como electrolito. Se usó un electrodo de botón de platino como un electrodo de trabajo en una distribución de celda de tres electrodos con una bandera de platino como el contraelectrodo y Ag/Ag⁺ como el electrodo de referencia. Para las medidas ópticas, se depositaron películas de polímero de manera galvanostática sobre vidrio ITO a $J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$.

- 35 PProDOP-BuOH de hueco de banda alto. La polimerización voltamétrica cíclica del PProDOP-BuOH se proporciona en la figura 16. El sustituyente propilendioxi del anillo de pirrol incrementa el carácter rico en electrones del monómero con relación al pirrol y el inicio de la oxidación del monómero se produce a $E = 0,72\text{V}$ frente a Ag/Ag⁺. La oxidación irreversible de monómero en el primero ciclo va seguida por un bucle de nucleación como se muestra en la gráfica interior. El crecimiento del polímero se produce rápidamente con poca separación de picos, ya que el cambio redox del polímero es reversible. La dependencia de la velocidad de barrido de las corrientes de pico anódica y catódica muestra una dependencia lineal que demuestra que los procesos electroquímicos no están limitados por la difusión. El polímero puede cambiarse de forma reversible a una velocidad de barrido de 500 mV/s. El cambio a largo plazo del polímero entre los estados neutro y oxidado muestra una pérdida de corriente de menos del 20 % después 300 ciclos. El espectro UV-Vis del polímero neutro sobre ITO/vidrio mostró una transición $\pi-\pi^*$ desplazada hacia el azul a 410 nm ($\sim 3 \text{ eV}$) debido a la torsión del esqueleto por el sustituyente butanol. Tras la oxidación, la transición $\pi-\pi^*$ disminuye a expensas de una banda de absorción intensa en la región del infrarrojo cercano.

- 45 Derivados de PProDOP solubles: Los PProDOP C-alquilados se polimerizan químicamente mediante cloruro férrico en metanol o cloroformo. Se obtuvieron rendimientos más altos al usar metanol como un disolvente ($\sim 90 \%$). Los polímeros resultantes se aislaron en su forma oxidada y eran solubles en disolventes orgánicos tales como cloroformo, diclorometano y DMF. Estos polímeros son lo suficientemente ricos en electrones para que la reducción química completa de estos polímeros no fuera posible, incluso en presencia de agentes reductores fuertes (amoníaco o hidrazina). Se prepararon películas independientes con conductividades de hasta un máximo de 55 S/cm para PProDOP-2-etilhexil). Las propiedades electroquímicas y ópticas de las películas depositadas electroquímicamente de los PProDOP C-alquilados mostraron características similares a las del polímero PProDOP original.

Ejemplo 4- Nuevos derivados funcionalizados de 3,4-etilendioxi-pirrol (EDOP, 5a) y 3,4-(1,3-propilendioxi)pirrol (ProDOP, 5b)

- 55 Este ejemplo se refiere a nuevos derivados funcionalizados de 3,4-etilendioxi-pirrol (EDOP, 5a) y 3,4-(1,3-propilendioxi)pirrol (ProDOP, 5b) como monómeros especialmente ricos en electrones que proporcionan polímeros conductores altamente electroactivos y estables útiles para un conjunto diverso de aplicaciones que se han sintetizado. Se llevaron a cabo *N*-alquilaciones de ProDOP para proporcionar una variedad de derivados de ProDOP

con cadenas laterales de alquilo, sulfonatoalcoxi, glima y alcohol de glima. La yodación de EDOP y ProDOP mediante yodo-d Descarboxilación proporcionó derivados yodo-funcionalizados útiles para la química de acoplamiento de arilo posterior. La *N*-protección y la formilación de EDOP, seguida por la condensación de Knoevenagel del 2-formil-EDOP resultante con derivados de aril acetonitrilo, dio lugar a 1-ciano-2-(2-(3,4-etilendioxi)pirril)-1-(2-tienil)vinileno (23) (Th-CNV-EDOP) y 1-ciano-2-(2-(3,4-etilendioxi)pirril)-1-(2-(3,4-etilendioxitienil)vinileno (26) (EDOT-CNV-EDOP). Se sintetizó un dioxipirrol a base de 14-corona-4-éter 34 con una cavidad potencialmente útil para la detección y coordinación de iones de litio en el polímero electroactivo resultante. Se prepararon ProDOP C-alquilados (43 a, 43b y 43c) que contenían sustituyentes octilo, etilhexilo y dioctilo unidos al metileno central del puente de propileno como monómeros de para polímeros π -conjugados potencialmente solubles.

La ruta sintética general para los 3,4-alquilendioxi)pirroles se ilustra en la figura 18 y el conjunto inicial de monómeros preparados se muestra en la figura 17 (Thomas, C. A.; Zong, K.; Schottland, P.; Reynolds, J. R. Adv. Mater. 2000,12,222; Gaupp, C. L.; Zong, K.; Schottland, P.; Thompson, B. C.; Thomas, C. A.; Reynolds, J. R. Macromolecules, 2000,33,1132; Schottland, P.; Zong, K.; Gaupp, C. L.; Thompson, B. C.; Thomas, C. A.; Giurgiu, I.; Hickman, R.; Abboud, K. A.; Reynolds, J. R. Macromolecules 2000,33, 7051). Estos compuestos (5a-5e) se sintetizaron a partir del intermedio conocido dimetil-*N*-bencil-3,4-dihidroxi)pirrol-2,5-dicarboxilato (1), en cinco etapas con un rendimiento global del 20-25 %. Esta serie de reacciones (formación del anillo de 1,4-dioxano, desprotección del grupo bencilo, hidrólisis y descarboxilación) proporcionó el 3,4-etilendioxi)pirrol correspondiente (5a, EDOP) [Merz, A.; Schropp, R.; Dotted, E. Synthesis, 1995, 795], 4-(1,3-propilendioxi)pirrol (5b, ProDOP), 3,4-(1,4-butilendioxi)pirrol (5c, BuDOP), 3,4-(2-metil-1,3-propilendioxi)pirrol (5d, ProDOP-Me) y 3,4-(2,2-dimetil-1,3-propilendioxi)pirrol (5e, ProDOP-Me₂) con rendimientos de moderados a buenos (Schottland, P.; Zong, K.; Gaupp, C.L.; Thompson, B.C.; Thomas, C.A.; Reynolds, J.R.; Macromolecules, 2000,33,1132).

Con los monómeros originales disponibles, los autores investigaron la *N*-alquilación del ProDOP con una variedad de sustituyentes laterales que iban desde grupos alquilo sencillos a glima, alcohol de glima y derivados sulfonatoalcoxi derivados como se ilustra en la figura 19. La facilidad de funcionalización del pirrol proporciona nuevos derivados con un amplio conjunto de posibilidades de manera sencilla. Bajo las condiciones usadas, el ProDOP se *N*-alquiló fácilmente con un rendimiento de moderado a bueno del 40-85 %. El incremento de la polaridad de los sustituyentes sugiere que los polímeros derivados de estos monómeros pueden mostrarse útiles, en última instancia, como sustratos biocompatibles para crecimiento celular (Thomas, C.A.; Zong, K.; Schottland, P.; Reynolds, J.R., Adv. Mater. 2000,12,222; Schmidt, C. E.; Shastri, V. R.; Vacanti, J. P.; Langer, R. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1997,94, 8948; Houseman, B. T.; Mrksich, M. J. Org. Chem. 1998,63, 7552) y, en el caso del sistema derivatizado con sulfonato, proporcionar polímeros conductores autodopables y solubles en agua (Sundaresan, N. S.; Basak, S.; Pomerantz, M.; Reynolds, J. R. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 621; Patil, A. O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger, A. J. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 1858). En general, estos ProDOP *N*-derivatizados pueden aislarse por cromatografía en columna o precipitación y almacenarse posteriormente como sólidos/líquidos bajo argón en el congelador antes de la polimerización.

A continuación, los autores consideran la introducción de haluros (bromuro o yoduro) en las posiciones 2 y 5 del heterociclo aromático con el fin de incrementar su utilidad en la preparación de monómeros de anillo multi-arilo por medio de procedimientos de acoplamiento mediados por metales de transición, tales como las reacciones de Stille, Heck y Suzuki. Usando el análogo de tiofeno EDOT como una comparación, los monómeros de anillo multi-arilo han proporcionado un amplio conjunto de polímeros con un alto grado de control de sus propiedades redox y ópticas (Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. Adv. Mater. 2000,12, 481). Se intentó la bromación del EDOP bajo diversas condiciones, pero no fue un éxito debido a la inestabilidad del EDOP. La bromación por medio de bromo, NBS y otros reactivos bajo condiciones estándar dio lugar a una polimerización rápida e incontrolada. Los autores observan que la naturaleza altamente rica en electrones del EDOP, apreciable por el potencial de oxidación significativamente inferior para el EDOP que para el pirrol (Thomas, C. A.; Zong, K.; Schottland, P.; Reynolds, J. R. Adv. Mater. 2000,12, 222; Gaupp, C. L.; Zong, K.; Schottland, P.; Thompson, B. C.; Thomas, C. A.; Reynolds, J. R. Macromolecules, 2000,33,1132; Schottland, P.; Zong, K.; Gaupp, C. L.; Thompson, B. C.; Thomas, C. A.; Giurgiu, I.; Hickman, R.; Abboud, K. A.; Reynolds, J. R. Macromolecules 2000, 33, 7051; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Groenendaal, L. B. Chem. Mater. 2000,12,2996) favorece esta polimerización. Posteriormente se sintetizaron una serie de EDOP *N*-protegidos, derivatizados con grupos t-BOC, tosilo, sililo y bencilo, y se sometieron a condiciones de bromación estándar. Sorprendentemente, el EDOP protegido con tosilo era muy sensible al aire y la humedad, proporcionando la forma descompuesta. Los derivados de EDOP protegidos con t-BOC y sililo eran bastante estables, aunque no lo suficiente para soportar las condiciones de reacción de oxidación posteriores. Finalmente, aunque el EDOP protegido con *N*-bencilo era lo suficientemente estable para soportar las condiciones de reacción de bromación sin descomposición significativa, no pudo lograrse éxito en la bromación. Como alternativa, se examinó la yodo-d Descarboxilación en el ácido *N*-bencil-3,4-etilendioxi)pirrol-2,5-dicarboxílico (13) usando un procedimiento de la literatura (Chong, R.; Clezy, P. S. Aust. J. Chem. 1967,20, 935; Merz, A.; Kronberger, J.; Dunsch, L.; Neudeck, A.; Petr, A.; Parkany, L. Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 1442), como se muestra en la figura 20. La reacción se llevó a cabo sin problemas para proporcionar *N*-bencil-2,5-diiodo-EDOP (14) con un rendimiento excelente que era lo suficientemente estable para reacciones adicionales. En un estudio inicial empleando 14, acoplamiento mediado por metales de transición con 2-trimetil-estannil-EDOT dio lugar al 2,5-bis (2-EDOT)EDOP fácilmente oxidado. Como se ilustrará más adelante, el derivado diéster/diol del 3,4-dioxipirrol también puede servir como un intermedio para los derivados de C-alquilación. En este caso, el diéster 41a

(esquema 3) podría hidrolizarse selectivamente (Gassman, P. E. J.; Schenk, W. N. J. Org. Chem. 1977,42, 918) mediante tratamiento con un exceso de *t*-butóxido de potasio/H₂O (1:1) para proporcionar el producto monohidrolizado (15). La yodo-d Descarboxilación posterior podría llevarse a cabo en presencia del éster para proporcionar el compuesto monoyodado 16.

- 5 Con el fin de obtener derivados de monómero EDOP útiles, es deseable tener disponible EDOP *N*-protegido con las posiciones 2 y 5 abiertas para transformaciones químicas adicionales. Se examinaron varios grupos protectores y los grupos bencilo y *t*-BOC proporcionaron los derivados más útiles en términos de estabilidad, capacidad de reacción adicional y desprotección posterior. Como se muestra en la figura 21, la protección de bencilo del EDOP se llevó a cabo satisfactoriamente con un rendimiento del 90 % para proporcionar *N*-bencil-EDOP (17). En otra ruta que
10 comienza con un precursor de EDOP, el derivado 2,5-diéster protegido con *N*-bencilo 2a se hidrolizó a diácido 13 y posteriormente se descarboxiló calentando en trietanolamina durante un periodo de tiempo corto para proporcionar *N*-bencil-EDOP (17) con un rendimiento excelente. Se prefiere esta última ruta en la síntesis de 17 debido a la falta de necesidad de aislar el EDOP (5a).

- Con un *N*-bencil EDOP estable disponible, los autores exploraron a continuación la 2-formilación de 17 por medio del
15 procedimiento de Vilsmeier-Haack usando un procedimiento de la literatura (Eachern, A. M.; Soucy, C.; Leitch, L. C.; Arnason, J. T.; Morand, P. Tetrahedron, 1988, 44, 2403). El reactivo de Vilsmeier-Haack se preparó bajo condiciones estándar (POCl₃/DMF en CH₂Cl₂) y, como se muestra en la figura 21, el tratamiento directo de 17 con este reactivo seguido por hidrólisis proporcionó el aldehído 18 con un rendimiento moderado. En otra ruta, mostrada también en la figura 21, el tratamiento directo de EDOP con el reactivo de Vilsmeier-Haack bajo condiciones similares proporcionó
20 el 2-formil-EDOP (19) y la posterior *N*-protección por *t*-BOC proporcionó 20 con un buen rendimiento. Estos derivados de EDOP formilados son muy útiles para transformaciones químicas adicionales tales como las reacciones de Knoevenagel o de tipo Wittig que pueden usarse para incorporar EDOP en sistemas de monómero más altamente conjugados.

- Recientemente, los polímeros que contienen unidades dadoras yceptoras alternadas a lo largo del esqueleto han
25 recibido una atención significativa debido a su hueco de banda electrónica reducido y la capacidad de someterse a dopaje tanto de tipo p como n (van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, P. E.; Meijer, E. W. Mater. Sci. Eng., 2001, 32,1). En tales polímeros, los autores han utilizado la unidad de cianovinileno como un aceptor de electrones y han informado de la síntesis y las propiedades electroquímicas de los derivados poliméricos preparados a partir de 1-ciano-2-(3,4-etilendioxitienil)-1-(2-tienil)vinileno (Th-CNV-EDOT) y 1-ciano-1,2-bis (2-(3,4-etilendioxitienil)vinileno (EDOT-CNV-EDOT) (Sotzing, G. A.; Thomas, C. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. Macromolecules, 1998, 31,3750.). En este trabajo, los autores observan que, combinando dadores apropiados con el aceptor cianovinileno se podrían diseñar polímeros con un ajuste sistemático del hueco de banda electrónica desde 1,1 eV a 1,6 eV (Thomas, C. A.; Reynolds, J. R. ACS Symp. Ser. 1999, 735, 367). Debido al elevado nivel HOMO del EDOP, los autores creen que este sistema podría resultar especialmente útil para cerrar el hueco de banda
30 adicionalmente. La condensación de Knoevenagel del *N*-bencil EDOP-aldehído 18 con 2-tienilacetónitrilo proporciona 1-ciano-2-(2-(3,4-etilendioxitienil)-1-(2-tienil)vinileno *N*-bencil protegido 22 y la desprotección subsiguiente usando Na/NH₃ proporcionó Th-CNV-EDOP (23) con un rendimiento moderado como se muestra en el esquema 5 (Thomas, C. A.; Zong, K.; Reynolds, J. R., pendiente de publicación). En esta ruta, se descubrió que la desprotección del grupo bencilo era difícil y los procedimientos usados más comúnmente (solvólisis y transferencia de hidrógeno catalítico) no fueron exitosos, requiriéndose el uso de Na/NH₃. Con el fin de superar este problema, se empleó el EDOP-aldehído *t*-BOC-protegido 20 en la reacción. Como se ilustra en la figura 22, la condensación se llevó a cabo sin problemas para proporcionar el producto deseado y, curiosamente, se produjo con la desprotección concurrente. Estas condensación y desprotección concurrentes permitieron una reacción sencilla en un único recipiente con exceso de base. Cabría destacar que el EDOP-aldehído 19 no protegido no se sometió a condensación bajo condiciones similares. Extendiendo esta química a un derivado de EDOT, se sintetizó 2-(3,4-etilendioxitienil)acetónitrilo (25) de acuerdo con un procedimiento conocido (Sotzing, G. A.; Thomas, C. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. Macromolecules, 1998, 31, 3750) y la condensación con 20 proporcionó 1-ciano-2-(2-(3,4-etilendioxitienil)-1-(2-(3,4-etilendioxitienil)vinileno (EDOP-CNV-EDOT) (26) con un buen rendimiento.

- Además de las propiedades electrónicas y óptica potencialmente útiles proporcionadas por los poliheterociclos, las
50 interacciones iónicas dentro del material también sugieren su potencial en la liberación de fármacos iónicos (Pernaut, J. M.; Reynolds, J. R. J. Phys. Chem. B. 2000,104,4080) y como materiales detectores de iones (McQuade, D. T.; Pullen, A. P.; Swager, T. M. Chem. Rev. 2000,100,2537). En esta área, la posibilidad de fusionar grupos complejantes de iones directamente sobre polímeros conjugados, de manera que estén en comunicación electrónica directa con el sistema π , es una ruta en la que pueden ser accesibles materiales detectores de alta sensibilidad (Reddinger, J. L.; Reynolds, J. R. Chem. Mater. 1998,10, 3). En relación con la química del alquilendioxipirrol
55 analizada aquí y, con este fin, se diseñó un dioxipirrol 14-corona-4-éter derivatizado y se sintetizó como se ilustra en la figura 23, que puede ser potencialmente útil como sensor de litio polimérico. Los resultados de polimerización, cambio redox y electroquímica dependiente de ion muestran que este polímero posee una respuesta electrocrómica fuerte que puede proporcionar materiales ionocromáticos (Pernaut, J.-M.; Zong, K.; Reynolds, J. R. pendiente de publicación).
60

Para comenzar esta síntesis, se preparó ditosilato 30 a partir de pinacol (27) de acuerdo con un procedimiento de la literatura (Alston, D. R.; Stoddart, J. F.; Wolstenholme, J. B.; Allwood, B. L.; Williams, D. J. Tetrahedron, 1985, 41,

2923). Se sintetizó diol 29 a través de una O-alilación, seguida por hidroboración/oxidación y una tosiliación posterior para proporcionar 30 como un compañero de acoplamiento al dioxipirrol 1. La reacción de acoplamiento se realizó por el procedimiento desarrollado por Murashima y sus colaboradores (Murashima, T.; Uchihara, Y.; Wakamori, N.; Uno, H.; Ogawa, T.; Ono, N. *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 3133) con ligeras modificaciones. Para lograr un buen rendimiento de acoplamiento, el procedimiento de preparación tradicional usa la inyección simultánea de los dos reactivos mediante jeringuilla en el recipiente de reacción a reflujo. El procedimiento empleado aquí evita el uso de estas jeringas empleando una trampa de Dean-Stark y se descubrió que era conveniente sin ninguna diferencia significativa del rendimiento. La desprotección del grupo bencilo por transferencia de hidrógeno catalítico e hidrólisis proporcionó el diácido 33 con un buen rendimiento. La descarboxilación subsiguiente de 33 en trietanolamina caliente proporcionó el 14-corona-4-éter 34 con un rendimiento del 30 % basado en 1.

Los monómeros descritos anteriormente, se diseñaron para usarse en polimerizaciones electroquímicas oxidativas en las que los polímeros resultantes se depositan sobre las superficies de electrodos como películas conductoras, activas en redox e insolubles. Este procedimiento puede ser especialmente útil al preparar polímeros para dispositivos de base electroquímica, pero demuestra tener un rendimiento especialmente bajo en masa de polímero obtenida basada en la cantidad de monómero usada. En última instancia, es especialmente deseable preparar derivados de monómero que pueden polimerizarse usando condiciones de síntesis en masa y que proporcionarán polímeros procesables en disolución. Así, es posible una alta conversión de monómero en polímero. Esto se ha demostrado para numerosos sistemas de polímeros conjugados, especialmente aquellos basados en politiofenoles (*Handbook of Conducting Polymers*, 2ª Ed., Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R., Eds., Marcel Dekker: Nueva York (1998). Con ese fin, los autores han sintetizado una serie de monómeros de ProDOP modificados que tienen cadenas de alquilo unidas al metileno central del resto propilendioxi, como se ilustra en la figura 24.

Se alquiló malonato de dietilo con octilbromuro y 2-etilhexilbromuro para proporcionar los malonatos mono y dialquilados 36a, 36b y 36c, respectivamente. Después de la separación, la reducción de los diésteres con LiAlH_4 dio lugar a los dioles 37a, 37b y 37c que se convirtieron en los dimesilatos 38a, 38b y 38c, respectivamente. La reacción de formación del anillo alquilendioxi del *N*-bencil-3,4-dihidroxipirrol-2,5-dicarboxilato (39) con los dimesilatos se realizó de acuerdo con el procedimiento de Merz⁸ para proporcionar los productos ciclados 40a, 40b y 40c con rendimientos de moderados a buenos, respectivamente. Utilizando los procedimientos empleados para la preparación de la serie XDOP (esquema 1), se sintetizaron los ProDOP octil y heptil derivatizados 43a, 43b y 43c. Hasta la fecha, los autores han mostrado que estos monómeros puede someterse a polimerización oxidativa químicamente y electroquímicamente para dar lugar a polímeros solubles (Zong, K. Z.; Reynolds, J. R. pendiente de publicación).

El bloque de construcción de alquilendioxipirrol proporciona una inmensa flexibilidad para la síntesis de una familia completamente nueva de monómeros ricos en electrones para la síntesis de polímeros conductores. La *N*-alquilación permite la incorporación de sustituyentes laterales que van desde hidrocarburo no polar, pasando por especies neutras polares, hasta especies iónicas. Los ProDOP sustituidos en el carbono del metileno central del puente de alquileo se sintetizan fácilmente. Tener estas dos posiciones de derivatización accesibles al mismo tiempo que no se afecta a la posición de polimerización abre una serie de posibilidades adicionales, incluidas aquellas en las que se lleva a cabo la tanto la *N*- como la *C*-sustitución en la misma molécula. La utilización de diversos grupos protectores en el nitrógeno del 3,4-alquilendioxipirrol permite que la química se lleve a cabo con éxito en la posición 2. La demostración de los autores de la halogenación y la formilación exitosas en el 3,4-etilendioxipirrol sirve como intermediario sintético representativo para síntesis de monómeros más complejas. Los inventores han demostrado la utilidad de estos derivados a través del acoplamiento de las moléculas de diodo con 2-trimetilestannil-EDOT y la formación de monómeros de diheterociclo enlazados a cianovinileno usando el derivado formilado. Al controlar la química del sistema de anillo dioxi condensado, también se pueden unir sistemas que interaccionan iónicamente, tales como el resto de éter de corona demostrado aquí. Todos estos derivados son ilustrativos de las muchas otras posibilidades que proporcionan los alquilendioxipirroles.

Procedimiento general de *N*-alquilación de ProDOP (6, 8-11): Se añadió cuidadosamente hidruro sódico (1,2 equiv. sin aceite mineral) a una disolución de ProDOP (1,0 equiv.) en THF recién destilado a 0 °C. Después de agitar durante 1 h, se añadieron reactivos alquilantes (1,2 equiv.) y las mezclas de reacción se sometieron a reflujo durante 3-4 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se eliminó el THF mediante un evaporador rotatorio y se añadió NH_4Cl cuidadosamente. La disolución acuosa se extrajo con éter (3 veces) y se secó sobre MgSO_4 . La purificación mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo proporcionó los ProDOP *N*-alquilados deseados.

1-[2-(2-Etoxi-etoxi)-etil]-3,4-(1,3-propilendioxi)pirrol (6). Después del tratamiento, el producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (2:1) como eluyente para proporcionar el producto como un aceite incoloro (350 mg, 40 %); ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 6,22 (s, 2H), 3,96 (m, 4H), 3,81 (t, J = 5,5 Hz, 2H), 3,67 (t, J = 5,5 Hz, 2H), 3,55 (m, 4H), 3,51 (c, J = 7,1 Hz, 2H), 2,11 (m, 2H), 1,20 (t, J = 7,1 Hz, 3H); FT-IR (CDCl_3) 3021, 2960, 1559, 1541 cm^{-1} ; EMAR (FAB) (MH^+) calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_4$ 256,1548, obtenido 256,1553.

sodiosulfonato de 3-[3,4-(1,3-propilendioxi)pirrol-1-il]-propilo (7). Se añadió cuidadosamente hidruro de sodio (0,11 g,

- 4,70 mmol, lavado con pentano) a una disolución de ProDOP (0,50 g, 3,60 mmol) en THF recién destilado a 0 °C. Después de agitar durante 1 h, se añadió 1,3-propanosulfona (0,57 g, 4,70 mmol) y las mezclas de reacción se sometieron a reflujo durante 48 h. Después de completarse la reacción, el sólido resultante se filtró y lavó con acetona repetidamente para proporcionar el producto como un polvo blanco (1,2 g, 85 %); *pf* >250 °C (descomp.); ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ 6,25 (s, 2H), 3,83 (m, 4H), 3,70 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 2,33 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,98 (m, 2H), 1,86 (pentet, *J* = 7,6 Hz, 2H); ¹³C RMN (75 MHz, DMSO-d₆) δ 137,5, 105,4, 71,4, 48,1, 39,3, 34,8, 27,1; FT-IR (CDCl₃) 3022, 1545, 1419, 1366, 1216, 1185, 1060 cm⁻¹; EMAR (FAB) (M-H⁺) calculado para C₁₀H₁₅NO₅Na 284,0568, obtenido 284,0569.
- 10 *N*-Metil-3,4-(1,3-propilendioxi)pirrol (8). Después del tratamiento, el producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente para proporcionar el producto como un aceite incoloro (250 mg, 45 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 6,14 (s, 2H), 3,97 (m, 4H), 3,46 (s, 3H), 2,13 (m, 2H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 129,5, 106,5, 72,8, 34,2, 24,5; FT-IR (CDCl₃) 3021, 1460, 1371, 1216, 1056 cm⁻¹; EMAR (IE) (M⁺) calculado para C₈H₁₁NO₂ 153,0789, obtenido 153,0723.
- 15 *N*-propil-3,4-(1,3-propilendioxi)pirrol (9). Después del tratamiento, el producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente para proporcionar el producto como un aceite incoloro (150 mg, 40 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 6,17 (s, 2H), 3,97 (m, 4H), 3,59 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H), 2,12 (m, 2H), 1,71 (m, 2H), 0,87 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 128,6, 105,7, 72,3, 51,9, 35,2, 24,3, 11,1; FT-IR (CDCl₃) 3043 (s), 2989 (s), 1558 (s), 1423 (m), 1225 (s), 919 (s) cm⁻¹; EMAR (IE) (M⁺) calculado para C₁₀H₁₅NO₂ 181,1102, encontrado 181,1125.
- 20 *N*-octil-3,4-(1,3-propilendioxi)pirrol (10). Después del tratamiento, el producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente para proporcionar el producto como un aceite incoloro (220 mg, 48 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 6,17 (s, 2H), 3,97 (m, 4H), 3,61 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H), 2,12 (m, 2H), 1,62 (m, 2H), 0,87 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 135,8, 105,7, 73,2, 72,4, 35,2, 33,1, 31,7, 29,3, 29,2, 29,1, 22,6; FT-IR (CDCl₃) 3055, 2988, 1558, 1421, 1265, 909, 706 cm⁻¹; EMAR (IE) (M⁺) calculado para C₁₅H₂₅NO₂ 251,1885, encontrado 251,1901.
- 25 2-(2-{3,4-(1,3-Propilendioxi)pirrol-1-il}-etoxi)-etanol (12). Se disolvió el producto semipurificado 11 en THF y se añadió fluoruro de tetrabutilamonio (1,0 M en THF) y se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Después del tratamiento, el producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (1:1) como eluyente para proporcionar el producto como un aceite incoloro (0,5 mg, 55 %); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6,25 (s, 2H), 3,96 (m, 4H), 3,80 (t, *J* = 4,9 Hz, 2H), 3,75-3,63 (m, 4H), 3,63-3,52 (m, 6H), 2,11 (m, 2H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 138,8, 106,3, 72,5, 72,3, 71,1, 70,7, 70,4, 61,8, 50,1, 35,1; FT-IR (CDCl₃) 3448, 2930, 2872, 1557, 1460, 1413 cm⁻¹; EMAR (IE) (M⁺) calculado para C₁₃H₂₁NO₅ 271,1419, obtenido 271,1405; Anal. Calc. para C₁₃H₂₁NO₅: C, 57,55; H, 7,80; N, 5,16. Obtenido: C, 57,28; H, 7,64; N, 5,05.
- 30 Ácido *N*-bencil-3,4-etilendioxi-2,5-dicarboxílico (13). El diéster 2a (10 g, 0,03 mmol) se suspendió en una disolución acuosa de NaOH 3 M (150) y se añadió etanol (10-20 ml) como un codisolvente. La mezcla de reacción se agitó enérgicamente a 70-80 °C durante 6 h. Después de enfriar hasta 0 °C en un baño de agua con hielo, la mezcla de reacción se acidificó cuidadosamente con HCl concentrado. El precipitado blanco resultante se recogió por filtración y se lavó con agua dos veces para dar el diácido como un polvo blanco (8,6 g, 95 %); *pf* 219 °C (descomp); ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ 12,80 (a, 2H), 7,25 (m, 3H), 6,85 (m, 2H), 5,74 (s, 2H), 4,22 (s, 4H); ¹³C RMN (75 MHz, DMSO-d₆) δ 161,8, 140,6, 137,1, 129,1, 127,5, 126,7, 111,7, 65,8, 47,8; EMAR (FAB)(M⁺) calculado para C₁₅H₁₄NO₆ 304,0821, obtenido 304,0820.
- 35 *N*-bencil-2,5-diiodo-3,4-etilendioxi-2,5-dicarboxílico (14) (yodo-descarboxilación). Se disolvió el diácido 13 (0,5 g, 1,65 mmol) en una disolución acuosa de carbonato de sodio (7,7 g, 72,6 mol) en 30 ml de agua. Se preparó una disolución de yodo (0,92 g, 3,69 mmol) y yoduro de potasio (2,0 g, 12,11 mmol) en agua. La disolución del diácido se valoró lentamente mediante la disolución de yodo y yoduro de potasio a temperatura ambiente. A medida que desaparecía rápidamente el color rojo del yodo en el proceso de reacción, se formó un precipitado blanco. Tras agitar durante 30 minutos después de completar la adición, se recogió un precipitado blanco por filtración y se lavó con agua varias veces para eliminar compuestos inorgánicos para proporcionar *N*-bencil-2,5-diiodo-3,4-etilendioxi-2,5-dicarboxílico (14) como un polvo blanco (0,56 g, 85 %); *pf* 154-155 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,25 (m, 3H), 6,99 (m, 2H), 5,09 (s, 2H), 4,26 (s, 4H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 137,7, 137,3, 128,5, 127,3, 126,4, 110,1, 66,5, 53,7; ERAM (FAB)(M⁺) calculado para C₁₃H₁₁NO₂I₂ 466,8879, obtenido 466,8805; Anal. Calc. para C₁₃H₁₁NO₂I₂: C, 33,43; H, 2,37; N, 3,00. Obtenido: C, 34,17; H, 2,42; N, 2,94.
- 45 *N*-bencil-2,5-diiodo-3,4-etilendioxi-2,5-dicarboxílico (14) (yodo-descarboxilación). Se disolvió el diácido 13 (0,5 g, 1,65 mmol) en una disolución acuosa de carbonato de sodio (7,7 g, 72,6 mol) en 30 ml de agua. Se preparó una disolución de yodo (0,92 g, 3,69 mmol) y yoduro de potasio (2,0 g, 12,11 mmol) en agua. La disolución del diácido se valoró lentamente mediante la disolución de yodo y yoduro de potasio a temperatura ambiente. A medida que desaparecía rápidamente el color rojo del yodo en el proceso de reacción, se formó un precipitado blanco. Tras agitar durante 30 minutos después de completar la adición, se recogió un precipitado blanco por filtración y se lavó con agua varias veces para eliminar compuestos inorgánicos para proporcionar *N*-bencil-2,5-diiodo-3,4-etilendioxi-2,5-dicarboxílico (14) como un polvo blanco (0,56 g, 85 %); *pf* 154-155 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,25 (m, 3H), 6,99 (m, 2H), 5,09 (s, 2H), 4,26 (s, 4H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 137,7, 137,3, 128,5, 127,3, 126,4, 110,1, 66,5, 53,7; ERAM (FAB)(M⁺) calculado para C₁₃H₁₁NO₂I₂ 466,8879, obtenido 466,8805; Anal. Calc. para C₁₃H₁₁NO₂I₂: C, 33,43; H, 2,37; N, 3,00. Obtenido: C, 34,17; H, 2,42; N, 2,94.
- 50 *N*-bencil-2,5-diiodo-3,4-etilendioxi-2,5-dicarboxílico (14) (yodo-descarboxilación). Se disolvió el diácido 13 (0,5 g, 1,65 mmol) en una disolución acuosa de carbonato de sodio (7,7 g, 72,6 mol) en 30 ml de agua. Se preparó una disolución de yodo (0,92 g, 3,69 mmol) y yoduro de potasio (2,0 g, 12,11 mmol) en agua. La disolución del diácido se valoró lentamente mediante la disolución de yodo y yoduro de potasio a temperatura ambiente. A medida que desaparecía rápidamente el color rojo del yodo en el proceso de reacción, se formó un precipitado blanco. Tras agitar durante 30 minutos después de completar la adición, se recogió un precipitado blanco por filtración y se lavó con agua varias veces para eliminar compuestos inorgánicos para proporcionar *N*-bencil-2,5-diiodo-3,4-etilendioxi-2,5-dicarboxílico (14) como un polvo blanco (0,56 g, 85 %); *pf* 154-155 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,25 (m, 3H), 6,99 (m, 2H), 5,09 (s, 2H), 4,26 (s, 4H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 137,7, 137,3, 128,5, 127,3, 126,4, 110,1, 66,5, 53,7; ERAM (FAB)(M⁺) calculado para C₁₃H₁₁NO₂I₂ 466,8879, obtenido 466,8805; Anal. Calc. para C₁₃H₁₁NO₂I₂: C, 33,43; H, 2,37; N, 3,00. Obtenido: C, 34,17; H, 2,42; N, 2,94.
- 55 Ácido 2-etoxicarbonil-3,4-[2-(2-etilhexil)-1,3-propilendioxi]pirrol-5-carboxílico (15). A una disolución del diéster 41a (4,0 g, 10,11 mmol) en THF se le añadió t-butoxido de potasio (4,5 g, 40,44 mmol) y H₂O (0,73 g, 40,44 mmol) a 0 °C. Después de agitar durante 30 minutos, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. El THF se eliminó en un evaporador rotatorio y el residuo se diluyó con agua, se enfrió en agua con hielo y se acidificó con ácido clorhídrico concentrado para proporcionar un precipitado amarillo pálido. Después de filtrar, el producto se lavó con agua y se secó a vacío para proporcionar un sólido amarillo pálido como un compuesto monohidrolizado. Un sólido amarillo pálido (3,3 g, 90 %): *pf* 156-157 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 9,06 (s, 1H), 7,60 (a, 1H), 4,37 (c, *J* = 7,1 Hz, 2H), 4,28 (dd, *J* = 11,5, 2,7 Hz, 1H), 4,24 (dd, *J* = 11,5, 3,3 Hz, 1H), 4,05 (dd, *J* =
- 60 7,60 (a, 1H), 4,37 (c, *J* = 7,1 Hz, 2H), 4,28 (dd, *J* = 11,5, 2,7 Hz, 1H), 4,24 (dd, *J* = 11,5, 3,3 Hz, 1H), 4,05 (dd, *J* =

14,8, 6,6 Hz, 1H), 4,00 (dd, J = 14,8, 6,6 Hz, 1H), 2,30 (m, 1H), 1,36 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 1,40 - 1,20 (m, 11H), 0,87 (m, 6H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 161,2, 159,6, 129,6, 112,3, 110,0, 101,4, 76,7, 76,2, 61,0, 40,2, 36,1, 32,9, 31,6, 28,7, 25,9, 23,1, 14,3, 14,0, 10,5; EMAR (FAB) (MH^+) calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{NO}_6$ 368,2073, obtenido 368,2070; Anal. Calc. para $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_6$: C, 62,11; H, 7,96; N, 3,81. Obtenido: C, 62,32; H, 7,57; N, 3,73.

- 5 Etilo 2-yodo-3,4-[2-(2-etilhexil)-1,3-propilendioxi]pirrol-5-carboxilato (16). El procedimiento utilizado aquí es similar al del compuesto 15. Un aceite amarillo claro (0,3 g, 60 %); ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 8,63 (s, 1H), 4,34 (q, J = 6,5 Hz, 2H), 4,15 (dd, J = 11,5, 2,7 Hz, 1H), 4,10 (dd, J = 11,5, 3,3 Hz, 1H), 3,94 (dd, J = 12,1, 7,1 Hz, 1H), 3,82 (dd, J = 12,1, 7,1 Hz, 1H), 2,24 (m, 1H), 1,34 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 1,39 - 1,15 (m, 11H), 0,91 - 0,82 (m, 6H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 160,1, 139,5, 128,7, 110,1, 76,3, 76,2, 60,3, 40,5, 36,2, 32,9, 31,7, 28,7, 25,9, 23,1, 14,5, 14,0, 10,5; FT-IR (CDCl_3) 3440, 2963, 2931, 2892, 1690, 1525 cm^{-1} ; EMAR (FAB) (MH^+) calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ 450,1141, obtenido 450,1104.

- 15 *N*-bencil-3,4-etilendioxi-1,3-propilendioxi-5-carboxilato (17). Una disolución de EDOP (1,0 g, 8,0 mmol) en THF se enfrió hasta 0 °C y se le añadió hidruro de sodio sin aceite mineral (0,27 g, 12 mmol). Después de agitar durante 20 min, se añadió bromuro de bencilo (1,3 g, 8,0 mmol) en THF y la mezcla de reacción se agitó durante 6 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida, se diluyó con éter, se lavó cuidadosamente con agua y se secó sobre MgSO_4 . Después de concentrarla, se purificó el residuo por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente para proporcionar un producto cristalino blanco (1,5 g, 90 %): pf 69-70 °C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7,31 (m, 3H), 7,10 (m, 2H), 6,10 (s, 2H), 4,83 (s, 2H), 4,18 (s, 4H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 138,1, 128,5, 127,7, 127,1, 110,0, 101,7, 65,8, 53,9; FT-IR (CDCl_3) 3021, 2980, 2920, 1553, 1425, 1374, 1365 cm^{-1} ; EMAR (FAB) (MH^+) calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}_2$ 216,1024, obtenido 216,1025; Anal. Calc. para $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$: C, 72,54; H, 6,09; N, 6,51. Obtenido: C, 72,30; H, 6,04; N, 6,46.

- 25 *N*-bencil-3,4-etilendioxi-1,3-propilendioxi-5-carboxilato (17) a partir de la descarboxilación. Se llenó un matraz de fondo redondo con trietanolamina y se calentó a 180 °C bajo argón con agitación enérgica. El diácido 13 (8,5 g, 28,0 mmol) se añadió rápidamente como una parte y se agitó enérgicamente durante 10 minutos. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se vertió en agua. Después de la extracción con cloruro de metileno (100 ml x 3), las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua, se secaron sobre MgSO_4 y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (desactivada con trietilamina) usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente para proporcionar un producto cristalino blanco (5,4 g, 90 %): pf 69-70 °C (idéntico a 17).

- 30 *N*-Bencil-2-formil-3,4-etilendioxi-1,3-propilendioxi-5-carboxilato (18). Se preparó el reactivo de Vilsmeier mediante un procedimiento de acuerdo con la literatura (Eachern, A. M.; Soucy, C.; Leitch, L. G.; Arnason, J. T.; Morand, P. Tetrahedron, 1988, 44, 2403). Se añadió POCl_3 (0,71 g, 4,65 mmol) a una disolución de DMF (0,34 g, 4,65 mmol) en cloruro de metileno (3,0 ml) a 0 °C y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente. Después, la disolución se añadió lentamente a una disolución de *N*-bencil-3,4-etilendioxi-1,3-propilendioxi-5-carboxilato (1,0 g, 4,65 mmol) en cloruro de metileno (5,0 ml) a 0 °C y se dejó que alcanzara la temperatura ambiente. Después de agitar durante 12 h, se añadió un exceso de disolución de NaOH 3,0 M y se agitó durante 2 horas en un baño de agua caliente. La mezcla de reacción se extrajo con cloruro de metileno (25 ml x 3) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO_4 . La purificación del residuo se llevó a cabo por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente para obtener el producto como un sólido blanco (0,8 g, 70 %): pf 75 °C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 9,53 (s, 1H), 7,26 (m, 3H), 7,20 (m, 2H), 6,44 (s, 1H), 5,36 (s, 2H), 4,29 (m, 2H), 4,20 (m, 2H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 175,0, 149,9, 137,6, 131,5, 128,6, 127,6, 127,4, 114,5, 114,1, 66,0, 65,2, 52,1; FT-IR (CDCl_3) 3021, 2825, 2720, 1646 cm^{-1} ; EMAR (FAB) (MH^+) calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}_3$ 244,0973, obtenido 244,0983; Anal. Calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$: C, 69,12; H, 5,39; N, 5,76. Obtenido: C, 69,00; H, 5,41; N, 5,74.

- 45 2-Formil-3,4-etilendioxi-1,3-propilendioxi-5-carboxilato (19). Se añadió POCl_3 (1,67 g, 10,92 mmol) a una disolución de DMF (0,84 g, 11,44 mmol) en cloruro de metileno (5,0 ml) a 0 °C y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente. Después, la mezcla de reacción se añadió lentamente a una disolución de 3,4-etilendioxi-1,3-propilendioxi-5-carboxilato (1,3 g, 10,40 mmol) en cloruro de metileno (5,0 ml) a 0 °C y se dejó que alcanzara la temperatura ambiente. Después de agitar durante 12 h, se añadió un exceso de disolución de NaOH 3,0 M y se agitó durante 2 horas en un baño de agua caliente. La mezcla de reacción se extrajo con cloruro de metileno (40 ml x 3) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO_4 . La purificación del residuo se llevó a cabo por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (2:1) como eluyente para obtener el producto como un sólido blanco (1,5 g, 65 %): pf 147 °C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 9,43 (s, 1H), 9,02 (a, 1H), 6,62 (d, J = 3,8 Hz, 1H), 4,24 (m, 4H); Anal. Calc. para $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$: C, 54,90; H, 4,61; N, 9,15. Obtenido: C, 55,03; H, 4,48; N, 9,14.

- 60 *N*-BOC-2-Formil-3,4-etilendioxi-1,3-propilendioxi-5-carboxilato (20). A una disolución de aldehído 19 (0,8 g, 5,2 mmol) en diclorometano se le añadió $(\text{BOC})_2\text{O}$ (1,1 g, 5,2 mmol), trietilamina (1,1 g, 10,4 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (61 mg, 0,5 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 3 h y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente para proporcionar un producto cristalino incoloro (1,2 g, 90 %): pf 94-95 °C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 10,24 (s, 1H), 6,88 (s, 1H), 4,38 (m, 2H), 4,22 (m, 2H), 1,60 (s, 9H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 180,9, 148,8, 143,2, 134,2, 116,6, 107,9, 85,1, 66,1, 64,9, 27,9; FT-IR (CDCl_3) 2930, 2859, 1653, 1544, 1460, 1380, 1322 cm^{-1} ; Anal. Calc. para $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5$: C, 56,91; H, 5,97; N, 5,53. Obtenido: C, 56,90; H, 5,80; N, 5,73.

- N*-Bencil-1-ciano-2-(2-(3,4-etilendioxipirril))-1-(2-tienil)vinileno (22): A una disolución del aldehído 18 (0,60 g, 2,47 mmol) y 2-tiofenoacetronitrilo (0,34 g, 2,72 mmol) en *t*-butanol se le añadió *t*-butóxido de potasio (0,61 g, 5,43 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante 3 h a 50 °C. Después de enfriarla hasta temperatura ambiente, se eliminó el *t*-butanol en un evaporador rotatorio y el residuo se diluyó con diclorometano, se lavó con agua y se secó sobre MgSO₄. El residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente para dar el producto como un sólido amarillo que se sometió a una desbencilación en la etapa siguiente. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,18 (m, 3H), 7,19 (m, 2H), 7,13 (m, 2H), 6,99 (m, 1H), 6,96 (s, 1H), 6,44 (s, 1H), 4,97 (s, 2H), 4,35 (m, 2H), 4,27 (m, 2H).
- 1-Ciano-2-(2-(3,4-etilendioxipirril))-1-(2-tienil)vinileno (Th-CNV-EDOP) (23): Una disolución de compuesto 22 (0,9 g, 2,6 mmol) en THF se añadió muy lentamente a una disolución de sodio (0,15 g, 6,5 mmol) en NH₃ (30 ml) a -78 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 3 h y se añadió con cuidado una disolución acuosa 1,0 M de NH₄Cl (20 ml). Se retiró la tapa del recipiente y se dejó que la reacción llegara a temperatura ambiente. Después de la evaporación del NH₃, se extrajo la fase acuosa con diclorometano y se secó sobre MgSO₄. El residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3: 1) como eluyente para proporcionar un producto cristalino amarillo (0,45 g, 50 %): pf 164-165 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8,60 (a, 1H), 7,30 (s, 1H), 7,16 (m, 2H), 7,02 (dd, J = 4,9, 7,3 Hz, 1H), 6,55 (d, J = 3,3 Hz, 1H), 4,30 (m, 2H), 4,22 (m, 2H); FT-IR (CDCl₃) 3460, 2989, 2930, 2202, 1575, 1538, 1343 cm⁻¹; EMAR (FAB) (M⁺) calculado para C₁₃H₁₀N₂O₂S 258,0463, obtenido 258,0457; Anal. Calc. para C₁₃H₁₀N₂O₂S: C, 60,45; H, 3,90; N, 10,85. Obtenido: C, 60,35; H, 3,89; N, 10,91.
- 1-Ciano-2-(2-(3,4-etilendioxipirril))-1-(2-(3,4-etilendioxitienil)vinileno (EDOT-CNV-EDOP) (26). El procedimiento usado fue el mismo que el del compuesto 22. No obstante, cabe destacar que se eliminó el grupo BOC en el procedimiento de la condensación, lo cual es ventajoso con respecto al procedimiento anterior. Se obtuvo un producto cristalino amarillo (1,20 g, 75 %): pf 148 °C (descomp); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8,60 (a, 1H), 7,34 (s, 1H), 6,49 (d, J = 3,8 Hz, 1H), 6,25 (s, 1H), 4,40-4,15 (m, 8H); FT-IR (CDCl₃) 3459, 2989, 2934, 2,859, 2202, 1569, 1531, 1459, 1344 cm⁻¹; EMAR (FAB) (MH⁺) calculado para C₁₅H₁₃N₂O₄S 317,0596, obtenido 317,0601; Anal. Calc. para C₁₅H₁₂N₂O₄S: C, 56,95; H, 3,82, N, 8,86. Obtenido: C, 56,44; H, 3,89; N, 8,61.
- Los compuestos conocidos 28-30 se sintetizaron mediante el procedimiento de acuerdo con la literatura (Alston, D. R.; Stoddart, J. F.; Wolstenholme, J. B.; Allwood, B. L.; Williams, D. J. Tetrahedron, 1985,41, 2923).
- 2,3-Dialiloxi-2,3-dimetilbutano (28). Un aceite transparente (12,5 g, 85 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 5,89 (m, 2H), 5,27 (m, 2H), 5,07 (m, 2H), 3,89 (m, 4H), 1,18 (s, 12H).
- 2,3-Di-(3-hidroxipropoxi)-2,3-dimetilbutano (29). Un aceite transparente (8,2 g, 75 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 3,75 (m, 4H), 3,57 (m, 4H), 1,76 (m, 4H), 1,15 (s, 12H).
- 2,3-Di-(3-[*p*-toluenosulfoniloxi]propoxi)-2,3-dimetilbutano (30). Cristales incoloros (8,9 g, 80 %); pf 123-124 °C (liras. (Alston, D. R.; Stoddart, J. F.; Wolstenholme, J. B.; Allwood, B. L.; Williams, D. J. Tetrahedron, 1985, 41, 2923) 123-124 °C); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,78 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 7,31 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 4,09 (t, J = 6,0 Hz, 4H), 3,35 (t, J = 6,0 Hz, 4H), 2,43 (s, 6H), 1,79 (pent, J = 6,0 Hz, 4H), 0,96 (s, 12H).
- Dimetil 14-bencil-6,6,7,7-tetrametil-3,4,6,7,10,11-hexahidro-2H,9H,14H-[1,4,8,11]tetraoxacicotetradecino[2,3-c]pirrolo-13,15-dicarboxilato (31). El compuesto 31 se sintetizó mediante un procedimiento de la literatura con algunas modificaciones (Murashima, T.; Uchihara, Y.; Wakamori, N.; Uno, H.; Ogawa, T.; Ono, N. Tetrahedron Lett. 1996, 37, 3133). Se ajustó una trampa de Dean-Stark grande en un matraz de fondo redondo de dos bocas (1 l). La trampa de Dean-Stark se llenó con una disolución de diol 1 (5,0 g, 15,0 mmol) y ditosilato 30 (6,5 g, 12,0 mmol) en DMF (45 ml). Se añadió acetonitrilo (450 ml) al matraz de fondo redondo de dos bocas seguido por la adición de CsF (9,1 g, 60,0 mmol). La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 24 horas bajo argón y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se eliminó el disolvente en un evaporador rotatorio y se vertió en agua. La fase acuosa se lavó con éter (150 ml x 3) y las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua y se secaron sobre MgSO₄. El residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (2:1) como eluyente para proporcionar un sólido incoloro (2,71 g, 45 %): pf 92-93 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,22 (m, 3H), 6,90 (m, 2H), 5,99 (s, 2H), 4,13 (t, J = 5,0 Hz, 1H), 3,80 (s, 6H), 3,77 (t, J = 5,5 Hz, 1H), 1,93 (pent, J = 5,5 Hz, 1H), 1,21 (s, 12H); FT-IR (CDCl₃) 3022, 2963, 1718, 1700, 1653, 1559, 1541, 1442 cm⁻¹; EMAR (FAB)(M⁺) calculado para C₂₇H₃₇NO₈ 503,2519, obtenido 503,2524; Anal. Calc. para C₂₇H₃₇NO₈: C, 64,40; H, 7,41; N, 2,78. Obtenido: C, 64,22; H, 7,36; N, 2,67.
- Dimetil 6,6,7,7-tetrametil-3,4,6,7,10,11-hexahidro-2H,9H,14H-[1,4,8,11]tetraoxa-cicotetradecino[2,3-c]pirrolo-13,15-dicarboxilato (32). A una disolución de 31 (3,0 g, 5,64 mmol) en ácido acético (100 ml) se le añadió cuidadosamente Pd (C) al 10 % (0,6 g) en una parte. El matraz de reacción se purgó con una corriente de hidrógeno usando un balón que contenía hidrógeno y se ajustó otro balón de hidrógeno sobre el matraz de reacción. La mezcla de reacción se agitó energicamente durante 48 h a 80-85 °C (cabría destacar que se añadieron nuevos balones de hidrógeno dependiendo de la escala de reacción). Después de enfriarla hasta temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró a través de una almohadilla de celite y se concentró bajo presión reducida. La purificación del residuo por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente proporcionó 32 como un sólido amarillo pálido (32 g, 2,21 %): pf 106-107 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8,80 (a, 1H), 4,19 (t, J = 5,5 Hz, 1H), 3,88

(s, 6H), 3,76 (t, J = 6,0 Hz, 1H), 1,93 (pent, J = 5,5 Hz, 1H), 1,21 (s, 12H); FT-IR (CDCl₃) 3439, 3022, 2998, 2920, 1736, 1523, 1370, 1300 cm⁻¹; EMAR (FAB) (MH⁺) calculado para C₂₀H₃₂NO₈ 414,2127, obtenido 414,2097; Anal. Calc. para C₂₀H₃₁NO₈: C, 58,10; H, 7,56; N, 3,39. Obtenido: C, 58,88; H, 7,70; N, 3,20.

- 5 Ácido 6,6,7,7-tetrametil-3,4,6,7,10,11-hexahidro-2H,9H,14H-[1,4,8,11]tetraoxaciclotetra-decino[2,3-c]pirrolo-13,15-dicarboxílico (33). El diéster 32 (2,5 g, 6,1 mmol) se suspendió en NaOH 3M (50 ml) y se añadió etanol como un codisolvente (10 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 6 horas a 60 °C y se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo con éter para eliminar todo el material de partida sin reaccionar y los productos secundarios y la fase acuosa básica se enfrió hasta 0 °C. La acidificación mediante HCl conc. proporcionó sólidos blancos después de la filtración (2,27 g, 97 %). El diácido resultante se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

- 10 6,6,7,7-Tetrametil-3,4,6,7,10,11-hexahidro-2H,9H,14H-[1,4,8,11]tetraoxaciclotetra-decino[2,3-c]pirrol (34). El procedimiento de descarboxilación es similar al de compuesto 17. Un sólido marrón claro (1,50 g, 73 %); pf 48-50 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 7,09 (a, 1H), 6,27 (d, J = 3,3 Hz, 2H), 4,04 (t, J = 5,5 Hz, 1H), 3,76 (t, J = 6,0 Hz, 1H), 1,90 (pentet, J = 5,5 Hz, 1H), 1,18 (s, 12H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 113,0, 102,9, 80,6, 69,9, 59,2, 31,0, 21,5; FT-IR (CDCl₃) 3487, 3021, 1653, 1579, 1542, 1227 cm⁻¹; EMAR (FAB) (MH⁺) calculado para C₁₆H₂₆NO₄ 298,2018, obtenido 298,2012; Anal. Calc. para C₁₆H₂₇NO₄: C, 64,62; H, 9,15, N, 4,71. Obtenido: C, 64,47; H, 8,98; N, 4,50.

- 20 2-(2-etilhexil)malonato de dietilo (36b). A una disolución de NaOEt en etanol se le añadió malonato de dietilo (20,0 g, 0,13 mol) y bromuro de 2-etilhexilo (25,1 g, 0,13 mol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante 6 horas y el etanol se eliminó en un evaporador rotatorio. Se añadió una disolución diluida de HCl y se extrajo con éter (100 ml x 3). Las fases de éter combinadas se secaron sobre MgSO₄, se concentraron y se purificaron por destilación bajo presión reducida (125-126 °C, 3,0 mmHg, lit. (Nikishin, G. I.; Ogibin, Y. N.; Petrov, A. D. J. Gen. Chem. USSR (trad. ingl.), 1960, 3510) 126-127 °C, 3,0 mmHg) para proporcionar 36b como un aceite transparente (17,7 g, 50 %): ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 4,20 (c, J = 7,1 Hz, 1H), 3,41 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 1,84 (m, 2H), 1,40-1,15 (m, 15H), 0,95-0,80 (m, 6H).

- 25 2-octil malonato de dietilo (36a). Un aceite transparente (15,4 g, 45 %); pe 128-130 °C (3,0 mmHg) (lit. (Shono, T.; Matsumura, Y.; Tsubata, K.; Sugihara, Y. J. Org. Chem. 1982, 47, 3090), 110-123 °C, 0,9-1,0 mmHg); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 4,20 (c, J = 7,1 Hz, 4H), 3,30 (t, J = 7,1 Hz, 1H), 1,87 (m, 2H), 1,30-1,10 (m, 15H), 0,87 (t, J = 7,1 Hz, 6H).

- 30 2,2-dioctil malonato de dietilo (36c). Un aceite transparente (17,2 g, 38 %); pe 155-156 °C (3,0 mmHg) (lit. (Leznoff, C. D.; Drew, D. M. Can. J. Chem. 1996, 74, 307; Uckert, F.; Setayesh, S.; Mullen, K. Macromolecules, 1999, 32, 4519), 200 °C, 0,1 kPa); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 4,20 (q, J = 7,1 Hz, 4H), 1,85 (m, 4H), 1,38-1,07 (m, 30H), 0,86 (t, J = 6,6 Hz, 6H).

- 35 2-(2-etilhexil)-1,3-propanodiol (37b). A una disolución del diéster 36b (10,0 g, 36,7 mmol) en éter seco se le añadió LiAlH₄ (2,8 g, 73,4 mmol) a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 6 h a temperatura ambiente y se le añadió agua (aprox. 10 ml) cuidadosamente. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h y se dejó reposar para precipitar las sales. Se decantó cuidadosamente una fase de éter transparente y las fases combinadas se secaron sobre MgSO₄. La purificación del producto bruto por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (2:1) como eluyente proporcionó el diol 37b como aceite transparente (4,8 g, 70 %): ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 3,80 (dd, J = 10,4, 7,3 Hz, 2H), 3,61 (dd, J = 10,4, 8,2 Hz, 2H), 2,65 (s, 2H), 1,84 (m, 1H), 1,38-1,20 (m, 9H), 1,20-1,08 (m, 2H), 0,90 (t, J = 6,6 Hz, 3H), 0,83 (t, J = 7,7 Hz, 3H).

2-Octil-1,3-propanodiol (37a). Un cristal incoloro (5,2 g, 75 %)(lit.³¹); pf 45-46 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 3,83 (dd, J = 10,4, 3,3 Hz, 2H), 3,66 (dd, J = 11,0, 7,7 Hz, 2H), 2,42 (s, 2H), 1,78 (m, 1H), 1,40-1,20 (m, 14H), 0,88 (t, J = 6,6 Hz, 3H).

- 45 2,2-Dioctil-1,3-propanodiol (37c). Un aceite transparente (6,5 g, 65 %)(lit. (Leznoff, C. D.; Drew, D. M. Can. J. Chem. 1996, 74, 307; Uckert, F.; Setayesh, S.; Mullen, K. Macromolecules, 1999, 32,4519); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 3,56 (d, J = 4,4, 4H), 2,50 (s, 2H), 1,40 - 1,15 (m, 28H), 0,88 (t, J = 6,6 Hz, 6H).

- 50 Procedimiento general para la preparación de los ditosilatos 38a, 38b, y 38c: A una disolución del diol (1,0 equiv.) y cloruro de toluenosulfonilo (2,0 equiv.) en diclorometano se le añadió gota a gota una disolución de trietilamina (2,5 equiv.) y 4-dimetilaminopiridina (0,1 % en mol) en diclorometano a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante 3 h y se concentró bajo presión reducida. El residuo se disolvió en éter, se lavó con agua varias veces y se secó sobre MgSO₄. El disolvente se eliminó y el residuo se usó en la etapa siguiente sin purificación adicional después de secarlo a vacío.

- 55 N-bencil-3,4-dihidroxipirrol-2,5-dicarboxilato de dietilo (39): La preparación de 39 es similar a la de 1. Cristales incoloros (metanol caliente, 80 %); pf 146 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 7,81 (s, 2H), 7,23 (m, 3H), 6,91 (m, 2H), 5,78 (s, 2H), 4,32 (c, J = 7,1 Hz, 1H), 1,25 (t, J = 7,1 Hz, 6H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 162,8, 139,8, 139,3, 128,6, 127,1, 125,7, 111,2, 61,4, 49,5, 14,4; Anal. Calc. para C₁₇H₁₉NO₆: C, 61,25; H, 5,75; N, 4,20. Obtenido: C, 61,00; H, 5,75; N, 4,21.

- Procedimiento general para la preparación de (*N*-bencil-3,4-2-alkil-1,3-propilendioxi)pirrol-2,5-dicarboxilato de dietilo (40a, 40b y 40c): A una mezcla de *N*-bencil-3,4-dihidroxipirrol-2,5-dicarboxilato de dietilo (39) (7,5 g, 22,6 mmol) y ditosilato 38a (7,8 g, 22,6 mmol) en DMF seco se le añadió carbonato de potasio (15,6 g, 0,1 mol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante 12 h a 110 °C bajo argón. Después de enfriarla hasta temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en agua con hielo y se extrajo con éter. Las fases de éter combinadas se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron en un evaporador rotatorio. La purificación por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente proporcionó el producto como un aceite amarillo claro.
- 10 *N*-bencil-3,4-(2-octil-1,3-propilendioxi)pirrol-2,5-dicarboxilato de dietilo (40a). Un aceite amarillo pálido (8,2 g, 75 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 7,20 (m, 3H), 6,90 (m, 2H), 0,94 (s, 2H), 4,26 (c, J = 7,1 Hz, 1H), 4,21 (dd, J = 8,2, 3,3 Hz, 2H), 3,98 (dd, J = 12,1, 6,6 Hz, 2H), 2,22 (m, 1H), 1,50-1,20 (m, 14H), 1,26 (t, J = 7,1 Hz, 6H), 0,88 (t, J = 6,6 Hz, 3H).
- 15 *N*-bencil-3,4-[2-(2-etilhexil)-1,3-propilendioxi]pirrol-2,5-dicarboxilato de dietilo (40b). Un aceite amarillo pálido (7,80 g, 71 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 7,21 (m, 3H), 6,91 (m, 2H), 0,94 (s, 2H), 4,26 (c, J = 7,1 Hz, 1H), 4,22 (dd, J = 11,5, 2,7 Hz, 2H), 3,88 (dd, J = 11,5, 7,1 Hz, 2H), 2,35 (m, 1H), 1,40-1,23 (m, 11H), 1,26 (t, J = 7,1 Hz, 6H), 0,90 (t, J = 6,0 Hz, 3H), 0,86 (t, J = 7,1 Hz, 3H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 160,5, 142,6, 139,2, 128,2, 126,7, 126,1, 114,0, 75,9, 75,8, 60,4, 48,8, 40,0, 36,3, 32,9, 32,3, 28,7, 26,0, 23,0, 1,41, 13,9, 10,5.
- 20 *N*-bencil-3,4-(2,2-dioctil-1,3-propilendioxi)pirrol-2,5-dicarboxilato de dietilo (40c). Un aceite amarillo pálido (5,60 g, 25 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 7,20 (m, 3H), 6,85 (m, 2H), 5,89 (s, 2H), 4,24 (c, J = 7,1 Hz, 1H), 3,90 (s, 4H), 1,50-1,10 (m, 34H), 0,87 (t, J = 6,6 Hz, 6H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 160,9, 143,3, 137,7, 128,6, 127,1, 126,5, 114,2, 79,4, 61,0, 49,5, 44,4, 32,5, 32,4, 31,0, 30,0, 29,9, 23,5, 23,3, 14,6, 14,5; FT-IR (CDCl₃) 3023, 2965, 1716, 1437, 1365, 1291 cm⁻¹; EMAR (FAB) (MH⁺) calculado para C₃₆H₅₅NO₆ 598,4107, obtenido 598,4114; Anal. Calc. para C₃₆H₅₅NO₆: C, 72,33; H, 9,27; N, 2,34. Obtenido: C, 72,19; H, 9,41; N, 2,14.
- 25 Desbencilación de 40a, 40b y 40c: Una mezcla de reacción de 40a (5,0 g, 10,3 mmol), anisol (1,5 g, 13,4 mmol), H₂SO₄ (0,7 g, 7,0 mmol) en ácido trifluoroacético se sometió a reflujo durante 0,5 horas a 90 °C. Después de enfriarla a temperatura ambiente, el ácido trifluoroacético se eliminó en un evaporador rotatorio y el residuo se neutralizó con bicarbonato sódico acuoso saturado. La fase acuosa se extrajo con éter (3 x 100 ml) y las fases de éter combinadas se secaron sobre MgSO₄. La purificación por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano/acetato de etilo (3:1) como eluyente proporcionó el producto.
- 30 3,4-(2-octil-1,3-propilendioxi)pirrol-2,5-dicarboxilato de dietilo (41a): Un aceite amarillo pálido (2,80 g, 72 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 8,70 (a, 1H), 4,32 (c, J = 7,1, 4H), 4,15 (dd, J = 11,5, 3,3 Hz, 2H), 4,05 (dd, J = 12,1, 6,6 Hz, 2H), 2,18 (m, 1H), 1,45-1,20 (m, 14 H), 1,35 (t, J = 7,1 Hz, 6H), 0,87 (t, J = 7,2 Hz, 3H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 159,8, 141,7, 110,7, 75,6, 60,7, 42,4, 31,8, 29,6, 29,4, 29,2, 28,0, 27,0, 22,5, 14,3, 13,9; FT-IR (CDCl₃) 3446, 3022, 2980, 1700, 1653, 1526, 1459 cm⁻¹.
- 35 3,4-[2-(2-etilhexil)-1,3-propilendioxi]pirrol-2,5-dicarboxilato de dietilo (41b). Un aceite amarillo pálido (2,53 g, 70 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 8,65 (a, 1H), 4,37 (c, J = 7,1, 4H), 4,24 (dd, J = 12,1, 3,3 Hz, 2H), 3,97 (dd, J = 12,1, 7,1 Hz, 2H), 2,30 (m, 1H), 1,36 (t, J = 7,1 Hz, 6H), 1,40 - 1,22 (m, 11 H), 0,91 - 0,83 (m, 6H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 159,1, 140,9, 110,0, 75,3, 75,2, 59,9, 39,4, 35,4, 32,1, 31,4, 27,9, 25,2, 22,2, 13,6, 13,2, 9,7.
- 40 3,4-(2,2-dioctil-1,3-propilendioxi)pirrol-2,5-dicarboxilato de dietilo (41c). Un aceite amarillo pálido (3,50 g, 65 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) 8,61 (s, 1H), 4,33 (c, J = 7,1, 4H), 3,94 (s, 4H), 1,35 (t, J = 7,1 Hz, 6H), 1,45 - 1,18 (m, 28H), 0,87 (t, J = 6,6 Hz, 6H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 159,7, 142,0, 110,5, 79,2, 60,7, 43,8, 31,8, 30,4, 29,4, 29,2, 22,7, 22,6, 22,5, 14,3, 13,9; FT-IR (CDCl₃) 3444, 2932, 2858, 1701, 1530, 1483, 1276 cm⁻¹; EMAR (FAB) calculado para C₂₉H₄₉NO₆ (MH⁺) 508,3638, obtenido 508,3641.
- 45 Hidrólisis de 41a, 41b y 41c: El procedimiento utilizado es el mismo que se usó para la preparación de compuesto 13.
- 50 Ácido 3,4-(2-octil-1,3-propilendioxi)pirrol-2,5-dicarboxílico (42a): Un polvo blanco (2,50 g, 92 %); pf 165-167 °C; ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆) 10,70 (a, 1H), 4,02 (dd, J = 11,5, 2,7, 2H), 3,91 (dd, J = 12,1, 6,0 Hz, 2H), 2,05 (m, 1H), 1,40 - 1,20 (m, 14H), 0,84 (t, J = 7,1, 3H); EMAR (FAB) (MH⁺) calculado para C₁₇H₂₅NO₆ 340,1760, obtenido 340,1735; Anal. Calc. para C₁₇H₂₅NO₆: C, 60,16; H, 7,42; N, 4,13. Obtenido: C, 60,54; H, 7,67; N, 4,10.
- 55 Ácido 3,4-[2-(2-etilhexil)-1,3-propilendioxi]pirrol-2,5-dicarboxílico (42b). Un polvo blanco (2,20 g, 85 %); pf 164-165 °C, ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆) 10,70 (a, 1H), 4,02 (dd, J = 12,0, 2,7, 2H), 3,85 (dd, J = 12,0, 6,0 Hz, 2H), 2,10 (m, 1H), 1,40-1,17 (m, 11H), 0,89 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 0,86 (t, J = 6,6, 3H); ¹³C RMN (75 MHz, DMSO-d₆) δ 160,3, 140,6, 111,0, 74,8, 74,8, 39,5, 34,9, 32,1, 30,6, 27,8, 25,1, 22,2, 13,6, 10,1; EMAR (FAB) (MH⁺) calculado para C₁₇H₂₆NO₆ 340,1760, obtenido 340,1735; Anal. Calc. para C₁₇H₂₅NO₆: C, 60,16; H, 7,42; N, 4,13. Obtenido: C, 60,07; H, 7,56; N, 3,98.
- Ácido 3,4-(2,2-dioctil-1,3-propilendioxi)pirrol-2,5-dicarboxílico (42c): Un polvo blanco (2,5 g, 85 %); pf 125-127 °C; ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆) 10,70 (s, 1H), 3,78 (s, 4H), 1,50 - 1,02 (m, 28H), 0,84 (t, J = 7,1, 6H); FT-IR (CDCl₃)

3280, 2928, 1700, 1653, 1093; EMAR (FAB)(MH⁺) calculado para C₂₅H₄₁NO₆ 452,3012, obtenido 542,2987; Anal. Calc. para C₂₅H₄₁NO₆: C, 66,49; H, 9,15; N, 3,10. Obtenido: C, 66,42; H, 9,28; N, 2,98.

Descarboxilación de los diácidos 42a, 42b y 42c: El procedimiento usado aquí es el mismo que el de la preparación del *N*-bencil-3,4-etilendioxipirrol (17).

- 5 3,4-(2-octil-1,3-propilendioxi)pirrol (43a). Un sólido blanquecino (1,20 g, 85 %); pf 79-80 °C; ¹H de RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,25 (a, 1H), 6,28 (d, J = 3,3 Hz, 2H), 4,01 (dd, J = 11,5, 2,2, 2H), 3,85 (dd, J = 11,6, 6,6 Hz, 2H), 2,05 (m, 1H), 1,50-1,20 (m, 14H), 0,88 (t, J = 6,6 Hz, 3H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 139,4, 103,1, 76,7, 43,6, 31,8, 29,8, 29,4, 29,2, 27,4, 27,1, 22,5, 13,9; FT-IR (CDCl₃) 3489, 3021, 2963, 2931, 1653, 1545, 1495, 1380 cm⁻¹; EMAR (FAB)(MH⁺) calculado para C₁₅H₂₆NO₂ 252,1963, obtenido 252,1963; Anal. Calc. para C₁₅H₂₆NO₂: C, 71,67; H, 10,02; N, 5,57. Obtenido: C, 71,76; H, 9,94; N, 5,19.

- 15 3,4-[2-(2-etilhexil)-1,3-propilendioxi]pirrol (43b). Un aceite amarillo pálido (0,50 g, 40 %); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,10 (a, 1H), 6,30 (d, J = 3,3 Hz, 2H), 4,01 (dd, J = 12,1, 2,7, 2H), 3,76 (dd, J = 11,5, 6,6 Hz, 2H), 2,15 (m, 1H), 1,40 - 1,20 (m, 11H), 0,89 (t, J = 6,0 Hz, 3H), 0,86 (t, J = 7,7 Hz, 3H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 113,9, 103,1, 76,5, 76,4, 41,3, 36,2, 33,0, 31,2, 28,7, 26,1, 23,9, 23,1, 14,0, 10,5; FT-IR (CDCl₃) 3490, 2962, 2931, 1543, 1459, 1322 cm⁻¹; EMAR (FAB)(MH⁺) calculado para C₁₅H₂₆NO₂ 252,1963, obtenido 252,1965; Anal. Calc. para C₁₅H₂₆NO₂: C, 71,67; H, 10,02; N, 5,57. Obtenido: C, 71,44; H, 9,98; N, 5,21.

3,4-(2,2-dioctil-1,3-propilendioxi)pirrol (43c). Un aceite marrón pálido. No se consiguió la caracterización completa debido a su alta inestabilidad. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,10 (a, 1H), 6,30 (d, J = 3,3 Hz, 2H), 3,89 (s, 4H), 1,50 - 1,00 (m, 28H), 0,85 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

- 20 Información de apoyo disponible: Espectros de ¹H RMN de 6, 7, 8, 9,10, 13, 14,16, 22, 26, 32, 37a, 37b, 37c, 40a, 40b, 40c, 41a, 41b y 41c. Este material está disponible a través de Internet en pubs.acs.org.

Ejemplo 5 - Dispositivos electrocrómicos como plataformas para estudiar características en el visible y en el infrarrojo en polímeros conductores

- 25 Puede usarse el poli(3,4-propilendioxitiofeno) dimetil sustituido (PProDOT-Me₂) como una capa de coloración catódica para ECD. [Welsh, D. M.; Kumar, Anil; Meijer, E. W.; Reynolds, J. R. Adv. Mater. 1999, 11, 1379]. El PProDOT-Me₂ muestra un contraste extremadamente alto, con un ΔT=78 % a la λ_{máx} (578 nm), una longitud de onda a la que el ojo humano el altamente sensible. Además, muestra un cambio de luminancia del 60 %, medido mediante análisis colorimétrico. [Thompson, B. C.; Schottland, P.; Zong, K.; Reynolds, J. R. Chem. Mater. 2000, 12, 1563]. Además, el PProDOT-Me₂ cambia bastante rápido, produciéndose los cambios ópticos mencionados
- 30 anteriormente en 0,2-0,4 segundos. Estas propiedades electrocrómicas potenciadas, con relación a los PEDOT y PProDOT originales no sustituidos, se deben probablemente a una morfología de las películas más abierta, permitiendo un intercambio de iones rápido durante el dopaje. Además, su alta eficacia de coloración (200 cm²/C) se traduce en la necesidad de densidades de carga menores para realizar un ciclo de cambio, proporcionando así vidas útiles más largas para los dispositivos.

- 35 De manera ideal, se elige un polímero de coloración anódica que tenga un hueco de banda alto (E_g) > 3,0 eV (<410nm) con la transición π-π* dentro de la región ultravioleta del espectro. Además de las propiedades ópticas complementarias necesaria, el funcionamiento de ECD apropiado exige un alto grado de reversibilidad electroquímica y compatibilidad. Recientemente, el grupo de los autores ha explorado la posibilidad de obtener polímeros de coloración "verdaderamente anódica" basados en la familia de 3,4-alquilendioxipirroles recién descubierta [Zong, K.; Reynolds, J. R. J. Org. Chem. 2001, 66, 6873]. El polímero original de esta familia, el poli (3,4-etilendioxipirrol)(PEDOP), proporciona el menor potencial de oxidación de cualquier polímero registrado hasta la fecha debido a la naturaleza altamente rica en electrones de la unidad repetida de monómero de dioxipirrol. Como los pirroles tienen niveles LUMO algo elevados, los huecos de banda para el PEDOP (2,0 eV) y el análogo con puente de propileno (PProDOP, 2,2 eV) son más altos que sus correspondientes de tiofeno (PEDOT y PProDOT).
- 40 Con el fin de aumentar el hueco de banda aún más, los autores han preparado una serie de ProDOP *N*-sustituidos [Sonmez, G.; Schottland, P.; Zong, K.; Reynolds, J. R. pendiente de presentación]. La *N*-alquil sustitución incrementa la densidad electrónica del monómero y también induce una torsión en el esqueleto polimérico, por lo tanto, los ProDOP *N*-sustituidos muestran un hueco de banda más alto que el ProDOP no derivatizado. De esta serie de polímeros, destaca el ProDOP-NPrS como el mejor candidato para su uso en un ECD, debido a su velocidad de deposición relativamente rápida, su buena calidad de película y un color más saturado en el estado dopado.
- 50

- Pueden usarse diferentes diseños de ECD como herramientas para explorar las propiedades ópticas de los polímeros recién descubiertos con distintos niveles de dopaje y a lo largo de un amplio intervalo del espectro electromagnético. Esto puede lograrse usando el ECD que mira hacia el exterior en modo reflector. Otro objetivo es estudiar la interacción y la complementariedad de dos polímeros electrocrómicos para aplicaciones de ventanas de transmisión/absorción, donde es crucial hacer coincidir el potencial de oxidación y el número de sitios activos del polímero. Pueden lograrse dispositivos electrocrómicos de polímero dual de alta calidad para su uso en dispositivos de banda ancha y de contraste alto.
- 55

La deposición electroquímica de las capas de polímero se llevó a cabo usando un potencióstato/galvanostato

modelo 273A de EG&G. Se usó una celda de tres electrodos con Ag/Ag^+ como el electrodo de referencia, Mylar recubierto de oro o ITO/vidrio como el de trabajo y una bandera de platino como el contraelectrodo para electrosintetizar las películas de polímero. Se llevó a cabo la espectroelectroquímica usando un espectrofotómetro Varian Cary 5. Los resultados de colorimetría se obtuvieron mediante el uso de un cromómetro CS-100 de Minolta.

- 5 La reflectancia del dispositivo que mira hacia el exterior se midió a lo largo de las regiones de infrarrojo y visible usando un espectrómetro 113v FTIR de Bruker y un fotómetro microscopio MPM 800 de Zeiss. En el IR medio, los autores usaron una ventana de ZnSe sobre el polímero y el dispositivo de incluyó en una celda sellada para aislarlo de la atmósfera. En la región visible y de infrarrojo cercano se usó un vidrio portaobjetos de microscopio. La unión de conductores eléctricos a los electrodos permitió la oxidación y reducción del polímero in situ.
- 10 ECD de transmisión/absorción. En este estudio los autores comparan dos ECD (con un esquema como se muestra en la figura 25A-B) que tienen la misma capa de coloración catódica (PProDOT-Me₂), pero distintos polímeros de coloración anódica, tales como PBEDOT-NMeCz y PProDOT-NPrS. Ambos dispositivos tienen la capacidad de funcionar a voltajes aplicados bajos ($\pm 1,0$ V), siendo compatibles ambas películas en el mismo entorno electroquímico. Esto aumenta considerablemente su vida media hasta el 86 % de retención del color después de 20.000 ciclos. Los dispositivos cambian de un estado decolorado a un estado coloreado, oscuro en menos de 1 segundo, lo que los hace útiles como pantallas electrocrómicas rápidas. Lo más importante, mientras que el PBEDOT-NMeCz es amarillo en la forma neutra y azul en la forma dopada, el recién descubierto PProDOP-NPrS tiene la capacidad de cambiar entre un estado neutro incoloro y un estado dopado gris-verde, que posee la propiedad poco frecuente de ser un material de coloración verdaderamente anódica. Además, el PProDOP-NPrS dopado ensancha el pico de absorción del estado oscuro del ECD tanto en la región de 400-500 nm como en la de 700-800 nm del espectro visible, donde la contribución de la transición $\pi-\pi^*$ de la película de PProDOT-Me₂ es pequeña. Los dispositivos a base de polímeros complementarios de PProDOP-NPrS y PProDOT-Me₂ muestran un contraste óptico de aproximadamente el 70 % a la $\lambda_{\text{máx}}$ así como un cambio de luminancia global del 53 %, cambiando de un estado transparente a un estado muy oscuro, casi opaco.
- 25 Los autores, en sus esfuerzos para ensanchar el pico de absorción al mismo tiempo que se retiene el alto contraste de los ECD de transmisión, han explorado la posibilidad de tener dos polímeros de coloración catódica con diferentes $\lambda_{\text{máx}}$. Los autores han utilizado PEDOP ($\lambda_{\text{máx}}$ a 520 nm) y PProDOT-Me₂ ($\lambda_{\text{máx}}$ a 580 nm). A +1V, ambos polímeros están en su forma oxidada y el electrodo se muestra transparente. A medida que se comenzó a reducir el potencial hasta -1V, el pico correspondiente a la transición $\pi-\pi^*$ de la capa de PProDOT-Me₂ pudo verse a 580 nm.
- 30 Con el fin de observar la transición de la banda $\pi-\pi^*$ de la película de PEDOP, fue necesaria una reducción adicional del potencial hasta -2V. Cuando ambos polímeros alcanzaron el estado neutro, pudo verse un ensanchamiento, así como un gran incremento del pico de absorción.

- ECD reflectores. Como plataforma de dispositivo que permite convenientemente la caracterización de la propiedad EC en un modo reflector, los autores han usado una estructura de sándwich de dispositivo de electrodo activo que mira hacia el exterior descrita originalmente en la literatura de patentes, [Bennett, R. B.; Kokonasky, W. E.; Hannan, M. J.; Boxall, L. G. en la patente de EE. UU. 5.446.577, 1995; b) Chandrasekhar, P. en la patente de EE. UU. 5.995.273, 1999; cada una de estas patentes se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad] como se muestra esquemáticamente en la figura 25. En este caso, PProDOT-Me₂ es la capa superior y PBEDOT-NMeCz es la capa posterior. A medida que la película superior del dispositivo cambia de su estado neutro, coloreado, a su estado p-dopado, decolorado, se observa una transición gradual y controlable desde un violeta opaco hasta un azul pálido transparente. Los autores han mostrado que el dispositivo a base de PProDOT-Me₂ proporciona un alto contraste EC en las regiones del visible, del IRC y del IRM del espectro electromagnético [Schwendeman, L.; Hwang, J.; Welsh, D. M.; Tanner, D. B.; Reynolds, J. R. Adv. Mater. 2001, 13, 634]. La proporciones de contraste del 55 % a 0,6 μm en visible, de más del 80 % entre 1,3 y 2,2 μm en el IRC y de más del 50 % entre 3,5 y 5,0 μm demuestran que estos polímeros conductores son materiales excelentes para la reflectividad redox que cambia para una superficie metálica en un amplio intervalo de energías espectrales. Los dispositivos tienen una útil destacada, sometándose a 10.000 cambios con una pérdida de contraste de sólo el 20 % aproximadamente.

Ejemplo 6 - ECD transmisores

- 50 Uno de los objetivos de este ejemplo es potenciar la vida útil bajo condiciones de cambio y el contraste de ECD transmisores, y también ajustar la función del dispositivo en todo el espectro visible. El concepto para producir un dispositivo tal es el uso de capas de polímeros que tienen diferentes $\lambda_{\text{máx}}$. Solapando las capas de polímero conductor, no sólo se cubre más del espectro visible, sino que la absorbancia del dispositivo también se potencia. Este rendimiento se logró mediante la construcción de un dispositivo transmisor laminado a base de PEDOP/PProDOT-ME₂ como las capas de coloración anódica y el derivado de *N*-propil sulfonato de hueco alto de PProDOP (PProDOP-NPrS) como el polímero de coloración anódica. El aparato cambia en aproximadamente 0,5 segundos de un estado transmisor, azul claro, a un estado de absorción azul oscuro intenso, con un cambio en la transmitancia del 55 % a 577 nm (I. Giurgiu, D.M. Welsh, K. Zong, J.R. Reynolds, pendiente de publicación).
- 55

Ejemplo 7 - *N*-sustitución del 3,4-propilendioxi pirrol (ProDOP)

Se llevó a cabo la electropolimerización con un potenciostato/galvanostato modelo 273 de EG&G Princeton Applied Research empleando un electrodo de trabajo de botón de platino (diámetro: 1,6 mm; área 0,02 cm²), un contraelectrodo de bandera de platino y una referencia de Ag/AgNO₃ (Ag/Ag⁺) 0,01 M. El electrolito usado fue LiClO₄/PC 0,1 M. La referencia se calibró externamente usando una disolución de ferroceno (Fc/Fc⁺) 5 mM en el mismo electrolito ($E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0,070 \text{ V}$ frente a Ag/Ag⁺ en LiClO₄/PC 0,1 M). Los potenciales se calibraron frente a Fc/Fc⁺ en el mismo electrolito, como recomienda la IUPAC⁵⁹. Todos los potenciales se registran frente a Fc/Fc⁺. Se realizó la electrodeposición a partir de una disolución 0,01 M de monómero en el electrolito a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Se llevó a cabo la voltametría cíclica usando la misma distribución de electrodos y usando el electrolito LiOCl₄/PC 0,1 M. Se usó el programa informático Corrware II de Scribner Associates para la toma de datos y el control del potenciostato.

Se llevaron a cabo medidas espectroelectroquímicas usando un espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-visible-IRC conectado a un ordenador a una velocidad de barrido de 600 nm/min. Se usó un montaje de celda de tres electrodos donde el electrodo de trabajo era un vidrio recubierto de ITO (7 x 50 x 0,6 mm, 20 Ω/□□, Delta Technologies Inc.), el contraelectrodo era un hilo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgNO₃ 0,01 M. Los potenciales se aplicaron el mismo potenciostato EG&G descrito anteriormente y los datos se registraron con el programa de ordenador Corrware II para datos electroquímicos y con el Varian Cary Win-UV para los datos espectrales.

Se obtuvieron medidas de colorimetría usando un cromómetro CS-100 de Minolta y la geometría normal/normal (0/0) de iluminación/vista recomendada por la CIE para las medidas de transmitancia.⁵⁸ En cuanto a la espectroelectroquímica, se empleó una celda de tres electrodos. El potencial se controló por el mismo potenciostato EG&G. La muestra se iluminó desde atrás por una fuente de luz D50 (5000 K) en una cabina de luz diseñada para excluir la luz exterior. Las coordenadas de color se expresan en el espacio de color Yxy 1931 de la CIE, donde el valor de Y es una medida de la luminancia en Cd/m². La luminancia relativa, expresada en %, se calculó dividiendo el valor de Y medido en la muestra entre el valor de Y₀ correspondiente al fondo. Obsérvese que, frecuentemente, se registra la luminancia relativa en lugar de la luminancia debido a que proporciona un valor más significativo.

Las películas de polímero para espectroelectroquímica se prepararon por deposición galvanostática sobre ITO ($R_s \leq 10 \Omega/\square$). Las películas con soporte de ITO se hicieron crecer a 0,01/cm² mA en LiClO₄/PC 0,1 M que contenía 0,01 M de monómero.

Síntesis de monómero. En este ejemplo, la *N*-sustitución del 3,4-propilendioxipirrol (ProDOP) se realizó a través de una *N*-alquilación con varias cadenas de alquilo con diferentes longitudes y carácter hidrófilo/hidrófobo (véase la **figura 26**). El ProDOP se trató con hidruro de sodio y se añadieron bromuros de alquilo a temperatura ambiente. Las mezclas de reacción se sometieron a reflujo durante tiempos determinados y la purificación por cromatografía proporcionó los productos *N*-alquilados **2a-c** respectivamente. Para **2d**, se añadió tri(etilenglicol) mesilato protegido con *t*-butildimetilsililo (TBDMS) a la disolución de ProDOP después de tratarlo con hidruro de sodio. Después de que la reacción se completara y purificara, la desprotección por fluoruro de tetrabutilamonio proporcionó *N*-Gly ProDOP. Para obtener el monómero sulfonado **2e**, se trató el ProDOP con NaH en THF seco y se añadió subsiguientemente 1-propanosulfonato a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 24 horas y la purificación por cromatografía proporcionó ProDOP-*N*-propil sulfonato de sodio con un rendimiento del 85 %.

Polimerización electroquímica. Los monómeros **2a-d** se electropolimerizaron/depositaron a partir de disoluciones que contenían monómero 10 mM en LiClO₄/carbonato de propileno (PC) 0,1 M. La electropolimerización de **2e** se llevó a cabo en una mezcla de PC y agua (94:6). La presencia de una pequeña cantidad de agua permite la solubilidad del monómero que, de otro modo, es insoluble en acetonitrilo (ACN), *N*, *N*-dimetilformamida (DMF) o PC. La **tabla 1** muestra los potenciales de oxidación de pico del monómero ($E_{p,m}$) monitorizados durante el crecimiento acumulativo a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Comparable con la relación entre el pirrol y los *N*-alquil pirroles, el potencial de oxidación del ProDOP ($E_{ox,m} = +0,58 \text{ V}$ frente a Fc/Fc⁺) es mayor que el de los ProDOP *N*-sustituídos. El sustituyente propilendioxi de las posiciones 3- y 4- del anillo de pirrol incrementa el carácter rico en electrones del monómero, conduciendo así a potenciales de oxidación de monómero menores. Además, la *N*-alquilo sustitución incrementa la densidad electrónica en el centro redox a través de efectos inductores y los monómeros resultantes tienen potenciales de oxidación incluso menores que el ProDOP original. El potencial de oxidación del monómero se incrementa mínimamente con la longitud de la cadena (+0,50 V para *N*-Me ProDOP, +0,51 V para *N*-Pr ProDOP, +0,52 V para *N*-Oct ProDOP y +0,54 V para *N*-Gly ProDOP frente a Fc/Fc⁺). El potencial de oxidación para el monómero **2e** es menor que el de los demás ProDOP *N*-sustituídos (+0,25 V frente a Fc/Fc⁺). Esto podría deberse al hecho de que el *N*-PrS ProDOP forma cationes radicales más estables, estando la carga positiva equilibrada por el grupo del extremo de sulfonato cargado negativamente.

Las polimerizaciones potenciodinámicas de los monómeros **2a-e** se muestran en la **figura 27**. En todos los casos, se observa que el proceso redox del polímero de potencial bajo evoluciona bastante bien. En el caso de la polimerización de *N*-Me PProDOP (**Figura 27A**), la aparición de un pico distinto del proceso redox del polímero a un potencial menor que la oxidación de monómero (+0,20 V frente a Fc/Fc⁺) puede indicar un crecimiento que implica el acoplamiento de oligómeros solubles, que son más reactivos que el monómero mismo. Para los monómeros **2b** y **2c**, la polimerización transcurre a una velocidad mucho más lenta. Se ha informado anteriormente de esta disminución sustancial de la velocidad de electropolimerización para pirroles *N*-alquilados y se atribuyó a una disminución de la conductividad resultante de la *N*-sustitución. Generalmente, cuanto más largo es el sustituyente, menor es la

conductividad de la película resultante y, por lo tanto, más lenta es su electrodeposición. Por ejemplo, después 20 ciclos, la corriente de pico anódica del *N*-Me PProDOP es de aproximadamente $0,80 \text{ mA/cm}^2$, mientras que el *N*-Pr PProDOP apenas alcanza los $0,054 \text{ mA/cm}^2$ y el *N*-Oct PProDOP los $0,050 \text{ mA/cm}^2$. Obsérvese que, a pesar de tener una cadena más larga, las electrodeposiciones del *N*-Gly PProDOP y del *N*-PrS ProDOP (**figuras 27D y 27E**, respectivamente) son mucho más rápidas que las de los demás *N*-alquil PProDOP, excepto el *N*-Me PProDOP. Este incremento en la velocidad de deposición está inducido probablemente por el carácter más hidrófilo de los sustituyentes, que proporciona una mejor adherencia al sustrato. Cabe destacar que todos los polímeros estudiados, con la excepción del *N*-Me PProDOP, presentan procesos redox muy estrechos durante el crecimiento acumulativo. Dado que los potenciales de oxidación a la mitad de la curva varían de forma lineal con la inversa del número de unidades que se repiten, esto parece indicar que los polímeros resultantes tienen una distribución estrecha de peso molecular.

Caracterización de polímero Los polímeros se depositaron por voltametría cíclica sobre un electrodo de botón platino (área: $0,02 \text{ cm}^2$) a partir de una disolución de monómero $0,01 \text{ M}$ en electrolito LiClO_4/PC $0,1 \text{ M}$. Con el fin de comparar el comportamiento electroquímico de diferentes polímeros *N*-sustituídos, y dado que la velocidad de polimerización es mucho más lenta cuando se incrementa la longitud de la cadena, se realizó la electrodeposición durante 4 ciclos para *N*-Me ProDOP, 5 ciclos para *N*-Gly ProDOP, 20 ciclos para *N*-Oct ProDOP, 40 ciclos para *N*-Pr ProDOP y para de manera galvanostática para *N*-PrS ProDOP a una densidad de corriente de $0,04 \text{ mA/cm}^2$ pasando una carga total de 10 mC/cm^2 . Como resultado, todos los polímeros están en un intervalo relativamente estrecho de densidades de corriente.

La **figura 28** muestra voltamogramas cíclicos de películas finas de PProDOP *N*-sustituído a velocidades de barrido de 50, 100, 150 y 200 mV/s en LiClO_4/PC $0,1 \text{ M}$. Se observan procesos redox bien definidos y reversibles con PProDOP *N*-sustituídos en contraste con los amplios procesos redox registrados para *N*-alquil pirroles. Los potenciales de oxidación a mitad de la curva de los polímeros ($E_{1/2}$) están entre $-0,10 \text{ V}$ y $-0,25 \text{ V}$ frente a Fc/Fc^+ (véase la **tabla 1**). Como se observó para los potenciales de oxidación del monómero, cuanto más largo es el *N*-sustituyente, más alto es el $E_{1/2}$ (siendo *N*-PrS ProDOP la excepción), un fenómeno observado también para los *N*-alquil pirroles. Esto podría ser resultado de que el sustituyente distorsiona el esqueleto del polímero y disminuye del grado de conjugación. El comportamiento capacitivo de estos materiales disminuye con un incremento en la longitud del *N*-sustituyente. Los autores atribuyen esto a una caída en la conductividad electrónica a medida que se reducen las interacciones intercatenarias al incrementarse la longitud de la cadena lateral.

La **figura 29** muestra el VC del *N*-PrS PProDOP preparado en ausencia de electrolito de apoyo. Aunque los autores han observado procesos redox bien definidos y reversibles en las películas preparadas en presencia de (**figura 28E**) y sin electrolito, el hecho de que las densidades de corriente sean comparables a las mismas velocidades de barrido, conduce a la conclusión de que el polímero es autodopante.

Para ilustrar la destacada reversibilidad de estos procesos redox, se informa de las proporciones de corriente de pico anódica y catódica (i_{pa}/i_{pc}) y la separación de picos (ΔE_p) en la **tabla 1**. Con la exclusión del *N*-Me PProDOP, que muestra una proporción de pico de 1,35 y una separación de picos relativamente alta (92 mV), todos los demás PProDOP *N*-sustituídos presentan una proporción casi ideal de 1,0 junto con una ΔE_p muy pequeña (menos de 8 mV) a una velocidad de barrido de 20 mV/s . La dependencia de la velocidad de barrido de las corrientes de pico anódica y catódica y la separación de picos (ΔE_p) muestra una dependencia lineal como una función de la velocidad de barrido como se ilustra en la **figura 30A** para el *N*-PrS PProDOP. Esto demuestra que los procesos electroquímicos no son limitados por difusión y son reversibles, incluso a velocidades de barrido muy altas. La capacidad de cambiarse de forma reversible en un proceso no limitado por difusión a velocidades de barrido de hasta 500 mV s^{-1} es bastante inusual para polímeros conductores y puede provenir de la finura de las películas de polímero (aproximadamente 30 nm). Como se ve en la **tabla 1**, la ΔE_p disminuye al aumentar la longitud de los sustituyentes y la proporción de los picos anódico y catódico se aproxima a 1,0, lo que indica que los procesos redox se hacen más reversibles. En resumen, la electroquímica del PProDOP *N*-sustituído muestra procesos redox bien definidos y reversibilidad destacada en comparación con el polipirrol y el PProDOP.

La estabilidad del polímero para cambios a largo plazo entre estados oxidados y neutros es una característica importante para el uso de estos materiales en aplicaciones de dispositivos. Hemos monitorizado cambios en las corrientes y potenciales de pico anódico y catódico de una película de $0,12 \text{ }\mu\text{m}$ de *N*-PrS PProDOP, preparada por deposición galvanostática a una densidad de corriente constante de $0,04 \text{ mA/cm}^2$. La película se sometió a ciclos 10.000 veces con una velocidad de barrido de 100 mV/s en LiOCl_4/PC $0,1 \text{ M}$. La **figura 30B** muestra el lento incremento de las corrientes de pico tanto anódica como catódica durante los primeros miles de ciclos. Esto va seguido por una lenta disminución, de modo que después de 10.000 ciclos la respuesta a la corriente del polímero está próxima a su valor inicial. La carga global implicada en el proceso electroquímico se calculó para cada voltamograma y la carga total perdida durante este experimento disminuye en menos del 8 % después de 5.000 ciclos y menos del 30 % después de 10.000 ciclos. Esto demuestra que las películas de *N*-PrS PProDOP pueden cambiar muchas veces entre estados oxidados y reducidos con cambios relativamente pequeños en la electroactividad, convirtiendo a este polímero en un buen candidato para aplicaciones electrocrómicas.

Espectroelectroquímica. Se depositaron películas finas de PProDOP *N*-sustituído sobre sustratos de ITO/vidrio usando una deposición galvanostática a una densidad de corriente de $0,01 \text{ mA/cm}^2$. Pudieron obtenerse películas

electroactivas de *N*-Oct ProDOP sobre ITO/vidrio, pero no eran lo suficientemente espesas para permitir el análisis electroelectroquímico, probablemente debido a la fuerte hidrofobicidad de monómero conferida por la larga cadena de alquilo. La **figura 31** presenta la electroelectroquímica del *N*-Me PProDOP (A), *N*-Pr PProDOP (B), *N*-Gly PProDOP (C) y *N*-PrS PProDOP (D) en LiClO_4/PC 0,1 M. Como se esperaba, la *N*-sustitución ha desplazado hacia el azul la transición de π a π^* , que ahora se encuentra en el intervalo UV, con una $\lambda_{\text{máx}}$ a 330 nm (3,75 eV) para el *N*-Me PProDOP, 340 nm (3,65 eV) para el *N*-PrS PProDOP y 306 nm (4 eV) para el *N*-Pr PProDOP y el *N*-Gly PProDOP. Esto corresponde a un hueco de banda (medido en el borde de banda de absorción de π a π^*) de 3,0 eV para el *N*-Me PProDOP, 2,9 eV para el *N*-PrS PProDOP y 3,2 eV para los otros polímeros, que son considerablemente más altos que el de PProDOP (2,2 eV). El desplazamiento hacia el azul con relación al PProDOP, puede explicarse por el efecto estérico del *N*-sustituyente. La capacidad de controlar el hueco de banda con la interacción estérica es especialmente útil para los polímeros electrocromicos, ya que puede obtener fácilmente una amplia variedad de colores en una sola familia de polímeros. El significativo desplazamiento hacia el azul obtenido añadiendo un *N*-sustituyente al anillo de ProDOP abre el uso de estos materiales como polímeros de coloración anódica, que son incoloros en el estado neutro y se colorean tras el dopaje, aunque se someten a sus cambios redox a un potencial lo suficientemente bajo para proporcionar las largas vidas útiles mostradas anteriormente. El *N*-Gly PProDOP y el *N*-PrS PProDOP neutros absorben sólo en el intervalo UV, lo que provoca que sean transparentes e incoloros, mientras que los *N*-Me y los *N*-Pr PProDOP mantienen una coloración residual (por ejemplo morado claro en el caso del *N*-Me PProDOP).

Tras la oxidación, la transición de π a π^* disminuye a expensas de una banda de absorción ancha y muy intensa centrada en el infrarrojo cercano (IRC) correspondiente a los transportadores de carga de baja energía. La cola de esta banda del IRC, así como una banda intermedia en la región visible, son responsables de la coloración de las películas de polímero. La intensidad de esta coloración es, a lo sumo, moderada en comparación con los estados neutros coloreados del PProDOP original o los polímeros de dioxitiofeno.

La transmitancia de la luz visible (% T) del *N*-Gly PProDOP en diferentes niveles de dopaje se presenta en la **figura 32**. En el estado neutro (-300 mV frente a Fc/Fc^+), la película de polímero es altamente transparente y transmite más del 90 % de la luz en todo el espectro visible. A un potencial intermedio (+60 mV), la transmitancia muestra un mínimo del 40 % a aproximadamente 470 nm. Cuando el polímero alcanza su nivel de oxidación máximo (+700 mV), la transmitancia por debajo de 550 nm aumenta a expensas de la transmitancia a longitudes de onda mayores. El mínimo de transmitancia que se aprecia a 470 nm desaparece y ahora corresponde a un máximo de la transmitancia en el visible (alrededor del 55 %). Estos cambios en la transmitancia a lo largo del intervalo visible de la luz tienen una gran influencia en el color del polímero, que cambia de un estado neutro, transparente, incoloro, a un estado dopado azul. Por lo tanto, el *N*-Gly PProDOP es un material de coloración anódica puro, lo cual es extremadamente poco frecuente entre polímeros electrocromicos. Por otra parte, con propiedades ópticas similares, el *N*-PrS PProDOP tiene varias ventajas sobre el *N*-Gly PProDOP. Por ejemplo, la velocidad de deposición es mucho más rápida, la calidad de la película es mejor, las conductividades de las películas son más altas y los colores obtenidos están más saturados.

Conductividad y procesabilidad del *N*-PrS PProDOP. Se prepararon películas independientes de *N*-PrS PProDOP por deposición galvanostática sobre electrodos de carbono vítreo a partir de disoluciones de PC y agua (94:6) que contenían monómero 0,01 M con y sin LiClO_4 0,1 M a temperatura ambiente. Las conductividades a temperatura ambiente de estas películas independientes se midieron usando la técnica de sonda de cuatro puntos y se descubrió que estaban por debajo, en el intervalo de 10^{-4} - 10^{-3} S/cm, de acuerdo con los resultados de los que se informa en la literatura para los derivados de pirrol *N*-sustituidos. Las películas de polímero resultantes eran completamente solubles en agua tanto en sus formas neutras como en las oxidadas. Debido al procedimiento de electropolimerización usado, el consumo de monómero es bastante bajo por su diseño, haciendo bajos los rendimientos de polímero. Incluso en los mejores casos, los rendimientos de electropolimerización son del orden del 5-10 %.

Se disolvieron en agua películas independientes de *N*-PrS PProDOP preparadas electroquímicamente y las disoluciones se echaron después sobre electrodos de botón de carbón vítreo, seguido de la evaporación de agua. Los voltamogramas cíclicos de estas películas en electrolito orgánico sin monómero mostraron que el polímero era electroactivo con una respuesta VC bastante similar a la de las películas electrodepositadas, lo que demuestra que este polímero es procesable y no pierde su electroactividad tras la disolución y posterior reprecipitación.

Para estudiar las propiedades ópticas de disoluciones acuosas de *N*-PrS PProDOP, se prepararon películas poliméricas sobre un electrodo de trabajo de lámina de platino a partir de una disolución de monómero 0,01 M en LiClO_4/PC 0,01 M: H_2O (94:6) usando una densidad de corriente de 0,04 mA/cm^2 y una densidad de carga de 0,45 C/cm^2 . Las películas se mantuvieron a un potencial de neutralización (-0,7 V frente a Ag/Ag^+) durante 15 minutos, se lavaron con ACN y acetona y se secaron al vacío, y después, se disolvieron en 3,0 ml de agua para las investigaciones espectrales. La disolución de polímero neutro mostró una transición π - π^* a 285 nm con un inicio de la absorción de 3,45 eV. Estos valores están desplazados hacia el azul con respecto a los valores obtenidos para películas finas sólidas (véase la **tabla 1**) como esperaba, ya que las cadenas de polímero pueden adoptar conformaciones con más torsión de media. Patil *et.al.* informaron de desplazamientos similares para los poli-3-(alcano sulfonato)tiofenos.

Colorimetría. Los resultados anteriores demuestran que el *N*-Me, el *N*-PrS y el *N*-Gly PProDOP tienen propiedades electroquímicas y ópticas únicas. Como color es la propiedad más importante que debe tenerse en cuenta en aplicaciones electrocrómicas, los autores estudiaron los polímeros anteriores por colorimetría y expresan los resultados en los espacios de color CIE 1931 Yxy y CIE 1976 L*a*b* como recomienda la "Comisión Internacional de la Iluminación" (CIE). Los colores observados para cada polímero en diferentes niveles de dopaje se resumen en la **tabla 2**. Después de la oxidación, el *N*-Me PProDOP cambia de morado a azul, pasando por un intermedio verde oscuro. Cabría destacar que un color morado intenso no tiene una sola longitud de onda situada en el locus espectral del diagrama CIE 1931, y los resultados de la adición de varias absorciones situadas a diferentes longitudes de onda en el espectro visible. El tono de color de este polímero en el espacio de color CIE 1931 Yxy se muestra en la **figura 33A**. Entre -1,10 V y -0,30 V frente a Fc/Fc^+ , las coordenadas xy son casi invariables, lo que significa que no existe un cambio visible en el color del polímero. Cuando el potencial se aumenta hasta +0,85 V, la longitud de onda dominante de la luz transmitida a través del material disminuye como consecuencia de la formación de transportadores de carga, mostrando absorciones a longitudes de onda mayores. A potenciales mayores, las transiciones asociadas con los transportadores de carga disminuyen en intensidad, como muestra la espectroelectroquímica, dando así como resultado una absorción menor a longitudes de onda mayores y, por lo tanto, una disminución de la longitud de onda dominante. Este comportamiento es bastante típico para polímeros electrocrómicos. Los tonos de color del *N*-Gly PProDOP y el *N*-PrS PProDOP, mostrados en las **figuras 33B y C**, respectivamente, presentan características similares. Sin embargo, las coordenadas xy de estos polímeros en el estado neutro están próximas al punto blanco ($x = 0,349$, $y = 0,378$), lo que indica que los materiales son incoloros. Como se observa en la **tabla 2**, el *N*-Gly PProDOP y el *N*-PrS PProDOP cambian tras la oxidación de incoloro a azul-gris, pasando por diferentes tonalidades, incluyendo rosa claro y gris. Estos colores son bastante diferentes de los observados en el PProDOP, que cambia de naranja a azul claro-gris pasando por marrón.

La luminancia, que es una coordenada del espacio de color Yxy, representa el brillo de un color como lo ve el ojo humano. También proporciona mucha información ya que, con un sólo valor, proporciona información sobre la transparencia percibida de una muestra en todo el intervalo visible de la luz. El %Y es diferente del %T (longitud de onda única), ya que tiene en cuenta todo el espectro y la sensibilidad a la luz del ojo humano, que no es constante en todo el intervalo visible. Los cambios de luminancia relativa (%Y) de *N*-Me y *N*-Gly PProDOP se presentan en la **figura 34**. De nuevo, el comportamiento de estos polímeros es diferente al del de PProDOP, que tiene una menor luminancia cuando está en estado neutro que en el estado dopado, y también presenta un mínimo a potenciales intermedios (correspondiendo el estado más oscuro a un color marrón). El *N*-Me PProDOP muestra una luminancia ligeramente inferior en el estado neutro (27 %) que en el estado dopado (32 %), pero la respuesta es relativamente habitual. Como se destaca anteriormente, el comportamiento del *N*-Gly PProDOP es bastante excepcional para un polímero electrocrómico y se confirma por las medidas de luminancia, que muestran que la película de polímero tiene una luminancia de casi el 100 % en el estado neutro correspondiente a un material incoloro y completamente transparente. La luminancia permanece casi invariable cuando el potencial se aumenta hasta -0,20 V frente a Fc/Fc^+ , entonces disminuye bruscamente hasta aproximadamente el 55 % a -0,10 V y se estabiliza a este valor hasta +0,85 V frente a Fc/Fc^+ . La diferencia de comportamiento entre el *N*-Gly PProDOP y el *N*-Me PProDOP está estrechamente relacionada con sus huecos de banda relativos. De hecho, la transición de π a π^* en el *N*-Gly PProDOP se sitúa totalmente en el intervalo UV y ni siquiera la cola de la transición solapa con el intervalo visible de la luz. Como consecuencia, la disminución de la transición π - π^* no tiene ningún efecto sobre el color del polímero. Por lo tanto, sólo las transiciones asociadas con los transportadores de carga dan lugar a un color visible. El *N*-PrS PProDOP muestra un comportamiento similar. La capacidad para cambiar entre un estado neutro incoloro y un estado dopado azul-gris confiere a estos materiales electrocrómicos la poco frecuente propiedad de ser de coloración verdaderamente anódica.

Conclusiones. En resumen, se ha preparado una serie de PProDOP *N*-sustituidos que muestran una electroquímica reversible y de larga duración, junto con propiedades electrocrómicas buenas. Los potenciales a la mitad de la curva bajos confieren un alto grado de estabilidad en el estado dopado, ya que no es probable que el aire y la humedad reduzcan las formas oxidadas. La *N*-sustitución permite realizar un ajuste fino del hueco de banda y, por lo tanto, de las propiedades ópticas de los materiales resultantes. La capacidad para diseñar y sintetizar polímeros de coloración anódica pura se ha demostrado con el *N*-PrS y el *N*-Gly PProDOP. La facilidad con la que estos nuevos compuestos pueden derivatizarse abre una amplia variedad de posibilidades para la producción de polímeros avanzados para aplicaciones de pantalla, incluyendo dispositivos electrocrómicos. En particular, la introducción de sustituyentes apropiados en el anillo propilendioxido dio lugar a polímeros de coloración anódica, autodopantes y solubles, que pueden ser de gran interés para materiales electrocrómicos procesables en aplicaciones de pantalla.

Ejemplo 8 - Modelado de oro mediante deposición de vapor metálico

Se purificó 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), obtenido comercialmente, por cromatografía en columna. Se sintetizó 2,5-bis(3,4-etilendioxitiofeno)-1,4-didodecilobenceno (PBEDOT-B($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$)₂) de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica. Se usó carbonato de propileno (PC) sin purificación alguna. Se usó perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) (Aldrich Chemical Co., Inc. Milwaukee, >99 %) como electrolito durante la electrosíntesis y las caracterizaciones de los polímeros. Para el dispositivo de estado sólido, se preparó poli(metilmecrilato) (PMMA) que contenía trifluorometanosulfonato de tetrabutilamonio de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica.

La fabricación de los electrodos modelados se realizó usando máscaras. Se cortaron los negativos en una hoja fina

de latón de 4,5 cm x 4,5 cm, 0,25 mm como se muestra en la figura 35A-C. Los negativos comprenden 2 píxeles independientes (figura 35A); 2x2 duales (figura 35B); o 3x3 (figura 35C). Se usaron membranas de policarbonato porosas (Osmonics Inc., tamaño de poro de 10 μm) como sustratos metalizables. Las membranas se intercalaron en estructura tipo sándwich entre el vidrio y las máscaras de cubierta (véase la figura 35D). El sándwich se unió a un controlador rotatorio en una cámara de alto vacío. Se depositó oro (99,99 %) sobre la membrana usando una técnica de evaporación de metal térmica (Denton Vacuum, DV-502A) hasta que el espesor alcanzó los 50 nm (para obtener una buena conductividad y para evitar el sellado de los poros por el oro). Las películas se preparan de manera potencioestática 1,2V (deposición de PEDOT) o mediante voltamogramas cíclicos de multibarrido desde -0,7V hasta 1,3V (PBEDOT-B($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$)₂). La carga (Q_p) fue de 75 mC (PEDOT) y 30 mC (bisEDOT-Phen) durante el procedimiento de deposición. Pudieron usarse dos tipos de contraelectrodos (CE). El primero estaba compuesto por una capa de PEDOT polimerizada anódicamente sobre una hoja fina de oro/Mylar. El segundo era una segunda membrana metalizada recubierta por una capa de PEDOT. Independientemente del área del electrodo modelado, la carga necesaria para la deposición del PEDOT es la misma que la carga depositada en el electrodo de trabajo.

Para la electrodeposición y la caracterización del polímero se usaron dos celdas en paralelo. La primera contenía monómeros 0,05 M en TBAP/PC 0,1 M equipada con una pseudo referencia de Ag (los potenciales se calibraron usando Fc/Fc^+ , suponiendo que eran +0,07 V frente a Ag/Ag^+ de referencia), un contraelectrodo de Pt de 2X2 cm^2 (CE) y una membrana metalizada con oro como el electrodo de trabajo. La segunda celda no tenía monómero y contenía TBAP en PC 0,1 M para permitir caracterización del polímero.

Dependiendo de la naturaleza del CE, pueden construirse dos sistemas, D1 y D2 (véase la figura 35F). En D1, el CE de PEDOT mira hacia el electrodo de trabajo (ET). Esto contrasta con D2, donde ambos electrodos están ensamblados de espaldas entre sí. Normalmente, la membrana y el CE están intercalados en una estructura tipo sándwich entre dos hojas de plástico e incluidos en electrolito en gel. El EDOT y el PBEDOT-B($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$)₂ tienen el mismo carácter transparente tras la oxidación, mientras que, después de la reducción, el PEDOT se muestra azul oscuro y el PBEDOT-B($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$)₂ es rojo-morado (véase la figura 36).

Las membranas metalizadas de la invención permiten la rápida filtración del electrolito a través de la membrana en la parte posterior de los polímeros durante los procedimientos de carga/descarga. Como resultado, los autores esperaban un cambio de color rápido en un dispositivo de estado sólido, comparable al observado para el cambio usando distribuciones de electrodos clásicas en disolución. La figura 35E muestra las formas modeladas sobre el sustrato de vidrio, la membrana y la penetración del oro a través de los poros. Esto ilustra que la membrana metalizada también es porosa y que puede producirse transporte iónico en dispositivos en estado sólido. La penetración del oro a través de los poros puede provocar que una cantidad suficiente de oro quede en las paredes internas de los diversos poros, de tal forma que puede establecerse el contacto eléctrico con el oro de la parte superior de la membrana haciendo contacto con la parte inferior de la membrana y, por lo tanto, el oro de las paredes internas de los poros. Esto puede permitir que se establezca la conexión eléctrica entre las almohadillas del electrodo de la parte superior de la membrana poniendo haciendo contacto con la parte inferior de la membrana.

Los autores han construido un dispositivo que comprende un único píxel de PEDOT como una superficie de cambio activa. El PC demostró ser un disolvente útil para realizar la electroquímica con membranas de policarbonato. La densidad de carga de polimerización es de 50 mC/cm^2 y la película de deposita de manera homogénea sobre toda la membrana, lo que sugiere que ninguna resistencia de superficie induce una caída óhmica en el electrodo. Después de la oxidación, la capa de PEDOT se muestra totalmente transmisora en el intervalo visible, mientras que es totalmente absorbente en el estado reducido, como se esperaba.

El dispositivo de un píxel se construyó de acuerdo con el procedimiento de D2 (figura 35E) usando la misma cantidad de PEDOT en el CE. La figura 37A muestra el estado oxidado (izquierda) y reducido (derecha) del PEDOT durante las etapas de cambio. En la figura 37B se muestra la gráfica de la dependencia del tiempo de carga/descarga. Este dispositivo pudo cambiarse de manera reversible entre los estados blanqueado y coloreado varios cientos de veces sin pérdida de electroactividad como consecuencia. La finalización de la transición se produce en 1 segundo.

Un dispositivo de 2x2 píxeles (figura 38) permitió a los autores desarrollar dispositivos electrocrómicos de polímero dual. En primer lugar, se depositó PEDOT sobre 2 píxeles, usando un procedimiento potencioestático a 1,2 V hasta pasar una carga de 75mC. En segundo lugar, se depositó PBEDOT-B($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$)₂ sobre los demás píxeles usando varios barridos de VC entre -0,7 y +1,3V. Esto permitió la deposición uniforme sobre todos los píxeles. La carga de deposición final para esta etapa se ajustó a 30mC para garantizar el mismo estado decolorado del polímero oxidado, mientras que el estado reducido se mantiene muy coloreado en rojo. Las figuras 39A-39C proporcionan la VC en la disolución sin monómero para el PEDOT (39A), el PBEDOT-B($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$)₂ (39B) y ambas películas acopladas juntas (39C). La figura 38 muestra una fotografía de la membrana recubierta con polímeros duales en dos etapas extremas (decolorada y coloreada). La figura 40 ilustra la carga del dispositivo en disolución que muestra la transición de decolorado a coloreado en el intervalo de un segundo.

Ejemplo 9 - Electrodos de modelado lineal para dispositivos electrocrómicos

Se imprimieron diseños generados por ordenador sobre un material de transparencia liso. La deposición de oro

sobre zonas no impresas se llevó a cabo usando los procedimientos proporcionados en la patente de EE. UU. N.º 3.676.213 (que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad). La eliminación líneas/zonas impresas tras la deposición de oro se llevó a cabo sonicando el sustrato en tolueno.

Los diseños de electrodo usados en este trabajo se muestran en las figuras 35A-35C, 41 y 49A-49B, y pueden imprimirse usando una impresora láser sobre un material transparente liso. Las regiones blancas representan dónde puede producirse el recubrimiento de oro. Las líneas y zonas negras (tinta de impresora) se eliminaron después de la deposición de oro por sonicación en disolución de tolueno durante 20 segundos. La resistividad de la superficie entre líneas modeladas fue superior a $20 \text{ M}\Omega/\square$. Las micrografías ópticas de sustratos interdigitados a diferentes aumentos (figuras 50A-50C) demostraron la deposición de oro seleccionada sobre regiones en las que la tinta no está presente. Se determinó que la resolución lateral de la metalización era de $\sim 30 \mu\text{m}$ (figura 50C).

Los procedimientos de modelado lineal se benefician de la diferencia de reacción del material de recubrimiento con el sustrato y las líneas impresas sobre él. La dispersión comercial de PEDOT ("Baytron P", Bayer Corp.) moja el papel de transparencia liso, pero no las líneas impresas. Se aplicaron múltiples recubrimientos de PEDOT sobre sustratos impreso (S_1 , S_2 y S_3 , donde el subíndice indica el número de recubrimientos). Se midió que las resistividades de superficie eran de 40,9, 15,4 y $10,8 \text{ k}\Omega/\square$ para S_1 , S_2 y S_3 , respectivamente. Dado que el recubrimiento se lleva a cabo extendiendo el PEDOT sobre la película de transparencia mediante un tubo de ensayo, estos valores sólo dan una ligera idea sobre el incremento de la conductividad al incrementar el número de recubrimientos. Los resultados sugieren que el segundo recubrimiento (S_2) tiene un mayor efecto sobre el incremento de la conductividad con relación al tercero. Los diseños interdigitados de los electrodos recubiertos con PEDOT (figuras 41 y 42) se prepararon usando programa informático de diseño asistido por ordenador (CAD). La tinta de impresora se eliminó sonicando el material de transparencia en disolución de tolueno. El color mostrado en la figura 41 es el color real de las películas recubiertas de PEDOTrPSS medido por un colorímetro CS-100 de Minolta. Se unió una cinta de cobre a ambos extremos de las películas para proporcionar contacto eléctrico. La transmitancia porcentual (%T) de las películas de PEDOT modelado linealmente es del orden del 80 % en las regiones del visible y el IR cercano frente al aire, como se muestra en la figura 43.

Se intercalaron sustratos transparentes de plástico recubiertos de ITO ($6 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$) usando el modelado lineal (los sustratos comprendían nueve líneas conductoras recubiertas de ITO (Anchura de la línea: 4 mm), paralelas entre sí, separadas por huecos no conductores (Anchura de los huecos: 1 mm) (por ejemplo, las figuras 41 y 47)). La electrodeposición de PEDOT sobre estos sustratos proporcionó películas uniformes y colores distintos con fuertes contrastes de color entre los estados redox (figura 48). Las regiones blancas son regiones de plástico no conductor y las regiones azules son plástico conductor recubierto de ITO.

Se hicieron crecer de manera potencioestática películas EC de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) ($E = 1,10 \text{ V}$ frente a Ag/Ag^+) sobre sustratos de EDOT ($0,01 \text{ M}$) en TBAP ($0,1 \text{ M}$)/ACN. Oxidación de monómeros: $0,83 \text{ V}$ frente a Ag/Ag^+ . Se hicieron crecer de manera potencioestática películas EC de PBEDOT-Cz ($E = 0,5 \text{ V}$ frente a Ag/Ag^+) sobre sustratos de BEDOT-Cz en TBAP ($0,1 \text{ M}$)/ACN. Oxidación de monómeros: $0,48 \text{ V}$ frente a Ag/Ag^+ . Se usa una hoja de platino como el contraelectrodo. Todas las películas se limpian con disolución de electrolito sin monómero inmediatamente después del crecimiento. Las películas CE de PEDOT se cambian en electrolito entre $-1,2 \text{ V}$ y $1,2 \text{ V}$ frente a Ag/Ag^+ . Las películas CE de PBEDOT-Cz se cambian en electrolito entre $-1,2 \text{ V}$ y $0,7 \text{ V}$ frente a Ag/Ag^+ .

La deposición electroquímica del PEDOT de coloración catódica, electrocromico (EC), sobre sustratos modelados linealmente proporcionó películas homogéneas con muy poca caída en el IR. El cambio electrocromico del PEDOT entre sus estados redox se logró aumentando el potencial entre $-1,2 \text{ V}$ (neutro, coloreado) y $+1,2 \text{ V}$ (dopado, transmisor) frente a Ag/Ag^+ (figura 44A). El PEDOT EC se deposita sobre todas las demás líneas como consecuencia del modelado lineal. La micrografía óptica de la película demostró que no existen cortocircuitos entre las líneas (figura 44B). Los puntos negros de la micrografía se deben a tintas de tóner residuales del puntero de láser. No son resultado de la electrodeposición porque también existen en los sitios aislados, sin depósitos.

Con el fin de determinar la estabilidad electroquímica de las películas, se realizaron experimentos de cronocoulombimetría (monitorización de la carga con el tiempo) aumentando el potencial entre $-1,2 \text{ V}$ (25 s) y $1,2 \text{ V}$ (25 s) frente a Ag/Ag^+ . Se descubrió que la carga de dopaje/desdopaje era de $\sim \pm 1,5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ con una corriente de dopaje máximo de $\sim \pm 0,12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ($i_{\text{máx}}$). Las primeras 25 ondas cuadradas no dieron como resultado la disminución de la $i_{\text{máx}}$. Después de 200 ondas cuadradas, la $i_{\text{máx}}$ cayó hasta $0,08 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

El PBEDOT-Cz, un polímero de coloración múltiple, de coloración anódica, electrocromico, se considera el polímero complementario para el PEDOT EC de coloración catódica. Cambia entre amarillo pálido (reducido) y azul (totalmente oxidado) con un color verde intermedio. La figura 46 ilustra el cambio de color de una película de PBEDOT-Cz entre sus estados redox en una celda electroquímica de tres electrodos. La medida cuantitativa del color se llevó a cabo usando un colorímetro. La figura 45 muestra el cambio de color del PBEDOT-Cz sobre electrodo modelado linealmente Baytron P a diversos potenciales basado en los valores de L^*a^*b registrados por el colorímetro. Dado que la zona de medida del colorímetro es mayor que la zona objetivo del sustrato, el color medido por el colorímetro no coincide exactamente con el color de la fotografía (es decir, se produce la mezcla de colores líneas vecinas). El cambio electrocromico del PBEDOT-Cz en TBAP se ilustra en la figura 46.

Los electrodos modelados de metales altamente conductores (por ejemplo, oro) son útiles para la deposición de películas de polímeros conductores de alta calidad y cambio EC rápido. Las técnicas de deposición de vapor requieren temperaturas de deposición altas (>400 °C) y presiones muy bajas, que imponen limitaciones para los materiales de sustrato.

- 5 Se usaron sustratos de modelado lineal de oro para construir dispositivos EC laterales. El PEDOT se usó como el material EC activo y se depositó electroquímicamente sobre las líneas a partir de su disolución de monómero. La deposición de polímero se produjo en todas las demás líneas como resultado del modelado lineal. Se montó un dispositivo de estado sólido depositando PEDOT sobre cada conjunto de dedos de EID por separado. Se aplicó electrolito en gel sobre el sustrato para proporcionar conductividad iónica entre líneas aisladas eléctricamente. Se observó un cambio EC entre estados azul intenso y dorado reflector (figura 51). La decoloración/coloración completa se produjo en menos de 3 segundos.

- 15 En otro ejemplo, se usó un electrodo de oro modelado dual para determinar el efecto del diseño del electrodo sobre las características de cambio (figura 52). Para lograrlo, se depositó el PEDOT EC por separado en ambos lados a cargas de deposición iguales. El rectángulo izquierdo se fijó como el ánodo y el rectángulo derecho se fijó como el cátodo (configuración de celda de dos electrodos). El cambio de este dispositivo se llevó a cabo en un electrolito líquido aplicando $\pm 0,5$ voltios (figura 52). El cambio entre estados redox fue inferior a 3 segundos. El montaje de estado sólido de este dispositivo, usando el electrolito en gel como el medio conductor de iones, incrementó el tiempo de cambio. El voltaje requerido para cambiar el dispositivo también se incrementó hasta $\pm 1,5$ V debido a la alta caída en el IR de la disolución entre rectángulos (figura 53).

20 Ejemplo 10 - Vulcanización con ITO

- El modelado de sustratos de ITO/vidrio es posible mediante procedimientos de vulcanización. Estos procedimientos requieren quemar ITO mediante una punta metálica en un circuito cerrado usando un suministro de energía. El análisis perfilométrico de las líneas vulcanizadas mostró la eliminación total del ITO de las líneas trazadas por la punta de metal. La figura 54A muestra una micrografía óptica de una línea vulcanizada sobre un sustrato de ITO/vidrio. Se determinó que la resolución lateral de las líneas se determinó era de 60 μm . La figura 54B muestra barrido perfilométrico de una línea vulcanizada. Las líneas trazadas sobre ITO/vidrio mediante este procedimiento dieron lugar al aislamiento de regiones modeladas por >20 M Ω .

- La retirada del ITO de los sustratos de plástico puede llevarse a cabo simplemente rascando el sustrato de plástico con una cuchilla de metal usando una regla de plástico. Se diseñó un modelado que comprendía las letras U y F con el programa informático Paint de Microsoft Word 2000 y este modelado se dibujó sobre poliéster recubierto con ITO usando una punta de metal (figura 55A). Este procedimiento retiró mecánicamente el ITO de la superficie de plástico. El sustrato de ITO modelado se trató después con una disolución de HCl 2 M para eliminar todos los residuos.

- 35 El electrodo de ITO/plástico rascado se usó después para la deposición electroquímica de poli(3-metiltiofeno) (P3MTh). El P3MTh es un polímero electrocromico, que cambia de forma reversible entre sus estados rojo-naranja (neutro) y azul (oxidado). El P3MTh se depositó sobre las letras U y F por separado. Se construyó un dispositivo electrocromico lateral asignando la letra U como el ánodo y la letra F como el cátodo. El cambio electrocromico de este dispositivo en electrolito líquido se muestra en la figura 55B.

El expediente de esta patente contiene al menos un dibujo realizado en color. La Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU. proporcionará copias de esta patente con dibujos en color previa solicitud y pago de las tasas necesarias.

Tabla 1:						
Polímero	$E_{\text{ox/mon}}(\text{V})$ frente a Fc/Fc^+	$E_{1/2}$ frente a Fc/Fc^+ (V)	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}^*$	ΔE_p^* (mV)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	E_g (eV)
PProDOP	+0,58	-0,89	1,39	160	482/ 523	2,2
N-Me PProDOP	+0,50	-0,24	1,35	92	330	3,0
N-Pr PProDOP	+0,51	-0,16	1,02	8	306	3,4
N-Oct PProDOP	+0,52	-0,14	1,02	6	-	-
N-Gly PProDOP	+0,54	-0,13	0,99	2	306	3,4

* Velocidad de barrido: 20 mV/s
LV/s

Tabla 2:						
Polímero	E(V) frente a Fc/Fc ⁺	Y %	L	a	b	Color
N-Me PProDOP	-1,10	25,9	58	11	0	morado intenso
	-0,30	27,1	59	10	2	
	-0,15	28,7	60	4	8	
	0,00	30,1	62	-1	5	verde oscuro
	+0,10	30,8	62	-3	3	
	+0,20	31,3	63	-3	0	
	+0,50	32,2	64	-4	-3	azul
	+0,70	31,7	63	-5	-4	
N-Gly PProDOP	-0,60	99,6	98	0	4	incoloro
	-0,20	98,6	97	0	4	
	-0,10	90,2	94	2	4	rosa claro
	0,00	61,3	81	1	12	rosa / gris
	+0,20	58,9	79	-3	7	gris
	+0,30	58,9	79	-4	5	
	+0,40	58,9	79	-5	3	
	+0,50	58,9	79	-6	1	azul / gris
	+0,70	58,5	79	-6	-1	

Tabla 3: POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS ESPECÍFICOS		
Acrónimos	Propiedades	Nombres químicos
PEDOT	1	poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PProDOT	1	poli(3,4-propilendioxitiofeno)
PProDOT-Me ₂	1	poli(3,4-(2,2-dimetilpropilen)dioxitiofeno)
PEDOP	1	poli(3,4-etilendioxipirrol)
PProDOP	1	poli(3,4-propilendioxipirrol)
PProDOP-NPS	1	poli(N-(3-sulfonatopropoxi)-3,4-propilendioxipirrol)
PBEDOT-V	1	poli(1,2-bis(2-etilendioxitienil)vinileno)
PProDOT-V	1	poli(1,2-bis(2-propilendioxitienil)vinileno)
PBEDOT-Pyr	1,2	poli(2,5-bis(2-etilendioxitienil)piridina)
PBEDOT-B(OC ₁₂ H ₂₅) ₂	1	poli(1,4-bis(2-etilendioxitienil)-2,5-didodeciloibenceno)
P3MTh	1	poli(3-metiltiofeno)
PBEDOT-Fu	1	poli(2,5-(2-etilendioxitienil)furano)
PBEDOT-BP	1	poli(4,4'-(2-etilendioxitienil)bifenilo)
PBEDOT-Cz	1	poli(3,6-(2-etilendioxitienil)carbazol)
P3BTh	1	poli(3-butiltiofeno)

1-compuesto dopable de tipo p

2-compuesto dopable de tipo n

Tabla 4: POLÍMEROS ELECTROCRÓMICOS GENERALES		
Acrónimos	Propiedades	Nombres químicos
PTh	1	politiofeno
Pfu	1	polifurano
Ppy	1	polipirrol
PPV	1,2	poli(1,4-fenilenvinileno)
MEH-PPV	1	2-metoxi-5-etilhexiloxi poli(1,4-fenilenvinileno)
PCz	1	poli-carbazol
alquil-PEDOT	1	alquilpoli(3,4-etilendioxitiofeno)
aril-PEDOT	1	aril poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PSNS	1	poli(2,5-(2-tienil)pirrol)
PV	1	poliviológeno
PMPPhth	1	poli(ftalocianinas metálicas)
PBiEDOT	1	poli(5,5'-bietilendioxitiofeno)
PBEDOT-CNV	1	poli(1,2-(2-etilendioxitienil)cianovinileno)
PBTh-CNV	1	poli(1,2-(2-tienil)cianovinileno)
PBEDOT-PyrPyr(Ph) ₂	1,2,3	poli[2,5-bis(2etilendioxitienil)-difenilpiridopirazina]

1-compuestos dopables de tipo p

2-compuestos dopables de tipo n

3-posee cuatro (4) estados de color

Tabla 5: Polímeros electrocrómicos complementarios ejemplares				
Tipo	Película	Estado 1		Estado 2
1	1	T	↔	Cl
1	2	T	↔	C2
2	1	C1	↔	C2
2	2	C1	↔	C3
3	1	C1	↔	C2
3	2	C3	↔	C4
4	1	T	↔	Cl
4	2	T	↔	Cl
5	1	C1	↔	C2
5	2	C1	↔	C2

Tabla 6: Polímeros EC complementarios y colores ejemplares					
Electrodos "misma polarización"					
Tipo	Estado 1		Estado 2		
	+		-		
1	T	↔	azul		PEDOT
1	T	↔	rojo		PBEDOT-B(OC ₁₂ H ₂₅) ₂
1	T	↔	azul		PEDOT
1	T	↔	naranja		PProDOP
1	T	↔	azul		PEDOT
1	T	↔	rojo		PEDOP
	+	↔	-		
2	azul	↔	rojo		P3MTh
2	gris	↔	naranja		PProDOP
2	azul	↔	amarillo		PBEDOT-Cz
2	azul	↔	rojo		P3MTh
2	azul	↔	amarillo		PBEDOT-Cz
2	azul	↔	rojo		PBEDOT-B(OC ₁₂ H ₂₅) ₂
2	azul	↔	amarillo		PBEDOT-Cz
2	azul	↔	rojo		PBEDOT-Fu

Tabla 7: Polímeros EC complementarios y colores ejemplares					
Electrodos "polarización contraria"					
Tipo	+ /-		-/+		
3	T	↔	azul		PEDOT
3	T amarillo	↔	azul		PBEDOT-Cz
3	Azul	↔	T amarillo		PBEDOT-Cz
3	Rojo	↔	T azul		PBEDOT-B(OC ₁₂ H ₂₅) ₂
3	Rojo	↔	azul		P3MTh
3	Naranja	↔	gris		PProDOP
3	T	↔	azul		PEDOT
3	Rojo	↔	azul		P3BT

Tabla 8: Procedimientos de modelado generales		
Procedimiento de modelado	Resolución	Breve descripción
Técnicas fotolitográficas	~1 µm; limitada por la difracción de la luz	Técnicas de escritura directa dependiente de fotón (por ejemplo, ablación con láser). Complicadas y caras.
Impresión de microcontacto (µCP)	rugosidad del borde ~1-2 µm.	Modelado de monocapas usando un sello que permite la polimerización de la zona seleccionada.
Microscopía de sonda de barrido	~3 µm	Una punta de MSB (ultra-micro electrodo) escribe líneas de polímeros sobre el sustrato.
Impresión por inyección de tinta	Limitada por la resolución de la impresora (5-100 µm)	Pueden usarse impresoras de inyección de tinta comerciales para imprimir polímeros solubles.
Serigrafía	~10 µm	Requiere polímeros procesables (solubles).
Modelado de línea	2-30 µm	Usa la diferencia de reacción con el sustrato y las líneas impresas sobre él.

REFERENCIAS

1. J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, *Science* **267**, 1332 (1995)
2. I. D. Brotherton, D. S. K. Mudigonda, J. M. Osbron, J. Belk, J. Chen, D. C. Loveday, J. L. Boehme, J. P. Ferraris, D. L. Meeker, *Electrochim. Acta* **44**, 2993 (1999)
- 5 3. I. Schwendeman, J. Hwang, D. M. Welsh, D. B. Tanner, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **13**, 634 (2001)
4. D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer, *Adv. Mater.* **13**, 783 (2001)
5. R. D. Rauh, *Electrochim. Acta* **44**, 3165 (1999)
6. C. Arbizzani, M. Mastragostino, A. Zanelli, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **39**, 213 (1995)
7. C. L. Lampert, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **52**, 207 (1998)
- 10 8. J. Kim, T. M. Swager, *Nature* **411**, 1030 (2001)
9. H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **280**, 1741 (1998)
10. A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, C. Weder, *Nature* **392**, 261 (1998)
11. M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature* **395**, 257 (1998)
12. B. C. Thompson, P. Schottland, K. Zong, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **12**, 1563 (2000)
- 15 13. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **12**, 481 (2000)
14. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature* **356**, 47 (1992)
15. W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, A. Berlin, M. A. De Paoli, *Adv. Mater.* **10**, 1522 (1998)
16. O. Inganäs, T. Johansson, S. Ghosh, *Electrochim. Acta* **46**, 2031 (2001)
- 20 17. G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P. J. Steel, *Adv. Mater.* **9**, 795, (1997)
18. S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **10**, 2101 (1998)
19. S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **8**, 808 (1996)
20. R. D. Rauh, F. Wang, J. R. Reynolds, D. L. Meeker, *Electrochim. Acta* **46**, 2023 (2001)
21. Deb, S. K. *Appl. Opt. Suppl.* **1969**, 3, 192.
- 25 22. Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*; VCH, Weinheim, **1995**.
23. Granqvist, C. G.; Azens, A.; Isidorsson, J.; Kharrazi, M.; Kullman, L.; Lindstroem, T.; Niklasson, G. A.; Ribbing, C.-G.; Roennow, D.; Stromme Mattsson, M.; Veszelei, M. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, 218, 273.
24. Monk, P. M. S. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 432, 175.
- 30 25. Bange, K. *Solar Energy Mat. Solar Cells* **1999**, 58, 1.
26. Granqvist, C. G.; Azens, A.; Hjelm, A.; Kullman, L.; Niklasson, G. A.; Ribbing, C.-G.; Roennow, D.; Stromme Mattsson, M.; Veszelei, M.; G. Vaivars *Solar Energy* **1998**, 63, 199.
27. Agnihotry, S. A.; Pradeep; Sekhon, S. S. *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 3121.
28. Rauh, R. D. *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 3165.
- 35 29. Tracy, C. E.; Zhang, J.-G.; Benson, D. K.; Czanderna, A. W.; Deb, S. K. *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 3195.
30. Pennisi, A.; Simone, F.; Barletta, G.; Di Marco, G.; Lanza, L. *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 3237.
31. Meeker, D.L.; Mudigonda, D.S.K.; Osborn, J.M.; Loveday, D.C.; Ferraris, J.P. *Macromolecules* **1998**, 31, 2943.
32. Mudigonda, D.S.K.; Meeker, D.L.; Loveday, D.C.; Osborn, J.M.; Ferraris, J.P. *Polymer* **1999**, 40, 3407.
33. Brotherton, I.D.; Mudigonda, D.S.K.; Osborn, J.M.; Belk, J.; Chen, J.; Loveday, D.C.; Boehme, J.L.; Ferraris,

- J.P.; Meeker, D.L. *Electrochimica Acta*, **1999**,44, 2993.
34. Byker, H. J. *Gentex Corporation*, Patente de EE. UU. N.º 4902108.
35. Mortimer, R. G. *Chem. Soc. Rev.* **1997**,26,147.
36. Dautremont-Smith, W. C. *Displays* **1982**, 3.
- 5 37. Mortimer, R. J. *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 2971.
38. De Paoli, M.-A.; Casabollere-Miceli, G.; Girotto, E. M.; Gazotti, W. A. *Electrochimica Acta* **1999**, 44,2983.
39. Mastrogostino, M. *Applications of Electroactive Polymers*, Scrosati, B., ed.; Chapman and Hall: London, **1993**.
40. Sapp, S. A.; Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **1998**,10, 2101.
41. Kumar, A.; Welsh, D. M.; Morvant, M. C; Piroux, F.; Abboud, K. A.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **1998**,10, 896.
- 10 42. Skotheim, T.A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds, J.R. *Handbook of Conducting Polymers*, 2^a ed.; Marcel Dekker: Nueva York, **1998**
43. Nalwa, H.S. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley and Sons: Nueva York, **1997**.
44. G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 703 (1995)
- 15 45. G. A. Sotzing, C. A. Thomas, J. R. Reynolds, P. J. Steel, *Macromol.* **31**, 3750 (1998)
46. 46 Gritzner, G.; Kuta, G. J. *Pure Appl. Chem.* **1984**,56, 461.
47. Zong, K.; Reynolds, J. R. *J. Org. Chem.*, **2000**, submitted.
48. Overheim, R. D.; Wagner, D. L. *Light and Color*, Wiley: Nueva York, **1982**, p.77.
49. Zotti, G.; Schiavon, G.; Berlin, A.; Pagani, G. *Chem. Mater.* **1993**, 5,430.
- 20 50. Waltman, R.J., Bargon, J. *Can. J. Chem.*, **1986**, 64,16.
51. Zotti, G.; Martina, S.; Wegner, G.; Schlittler, A. D. *Adv. Mater.* **1992**, 4,798.
52. Diaz, A. F.; Castello, J.; Logan, J. A.; Lee, W. Y. *J. Electroanal. Chem.* **1981**,129, 115.
53. Diaz, A. F.; Bargon, J. *Handbook of Conducting Polymers*, 1^a ed., vol. I, ed. Skotheim, T. J.; Marcel Dekker: Nueva York; **1986**, p.81.
- 25 54. Doblhofer, K.; Rajeshwar, K. *Handbook of Conducting Polymers*, 2^a ed., eds. Skotheim, T. J.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R.; Marcel Dekker: Nueva York; 1998, p.531.
55. Thompson, B. C; Schottland, P.; Zong, K.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* 2000, presentado.
56. CIE; *Colorimetry* (Recomendaciones oficiales de la Comisión Internacional de la Iluminación), CIE Publi. N.º 15, París, 1971.
- 30 57. Wyszecki, G.; Stiles, W. S. *Color Science*; Wiley: Nueva York, 1982.
58. Nassau, K. *Color for Science, Art and Technology*, Elsevier: Amsterdam, 1998.
59. Gritzner, G.; Kuta, G. J. *PureAppl. Chem.* 1984, 56, 461.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero electrocrómico, que comprende:
 un polímero de coloración anódica que comprende un poli(3,4-propilendioxi pirrol) N-alquil sustituido, en el que el polímero de coloración proporciona un hueco de banda (E_g) $\geq 3,0$ eV y tiene un potencial de oxidación de menos de 0,5 V frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS).
2. El polímero electrocrómico de la reivindicación 1, en el que el poli(3,4-propilendioxi pirrol) N-alquil sustituido es N-Me PProDOP, N-Pr PProDOP, N-Oct PProDOP, N-Gly PProDOP, N-PrS PProDOP o PProDOP-BuOH.
3. El polímero electrocrómico de la reivindicación 1, en el que el polímero tiene un potencial de oxidación en el intervalo entre -0,2 y -0,0 voltios frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS).
4. El polímero electrocrómico de la reivindicación 1, en el que el polímero tiene un potencial de oxidación de menos de 0,0 voltios frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS).
5. El polímero electrocrómico de la reivindicación 1, en el que el polímero tiene un potencial de oxidación de menos de 0,2 voltios frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS).
6. El polímero electrocrómico de la reivindicación 1, en el que el polímero tiene un potencial de oxidación de menos de 0,4 voltios frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS).
7. Un dispositivo electrocrómico, que comprende:
 un primer electrodo;
 un segundo electrodo;
 un polímero de coloración anódica en contacto con el segundo electrodo;
 un polímero de coloración catódica en contacto con el primer electrodo; y
 un electrolito situado entre y en contacto con el polímero de coloración anódica y el polímero de coloración catódica, caracterizado porque el polímero de coloración anódica comprende un poli(3,4-propilendioxi pirrol) N-alquil sustituido, proporciona un hueco de banda (E_g) $\geq 3,0$ eV y tiene un potencial de oxidación de menos de 0,5 V frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS), y en que el dispositivo es ópticamente transparente cuando se aplica un voltaje positivo al primer electrodo con respecto al segundo electrodo y coloreado tras la aplicación de un voltaje negativo al primer electrodo con respecto al segundo electrodo.
8. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 7, en el que el poli(3,4-propilendioxi pirrol) N-alquil sustituido comprende N-Me PProDOP, N-Pr PProDOP, N-Oct PProDOP, N-Gly PProDOP, N-PrS PProDOP o PProDOP-BuOH.
9. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 7, en el que el polímero de coloración catódica es poli(3,4-alquilendioxitiofeno).
10. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 9, en el que el poli(3,4-alquilendioxitiofeno) es PEDOT, PProDOT o PProDOT-Me₂.
11. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 9, en el que el polímero de coloración catódica es un poli(3,4-propilendioxitiofeno).
12. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 11, en el que el poli(3,4-propilendioxitiofeno) es PProDOT-Me₂.
13. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 7, en el que el polímero de coloración catódica es PBEDOT-V, PProDOT-V, PEDOP o PProDOP.
14. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 7, en el que el polímero de coloración anódica tiene un potencial de oxidación en el intervalo entre -0,2 y -0,0 voltios frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS).
15. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 7, en el que el polímero de coloración anódica tiene un potencial de oxidación de menos de 0,0 voltios frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS).
16. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 7, en el que el polímero de coloración anódica tiene un potencial de oxidación de menos de 0,2 voltios frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS).
17. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 7, en el que el polímero de coloración anódica tiene un potencial de oxidación de menos de 0,4 voltios frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS).
18. El dispositivo electrocrómico de la reivindicación 7, en el que el dispositivo cambia entre un estado ópticamente transparente y un estado coloreado en menos de un segundo.

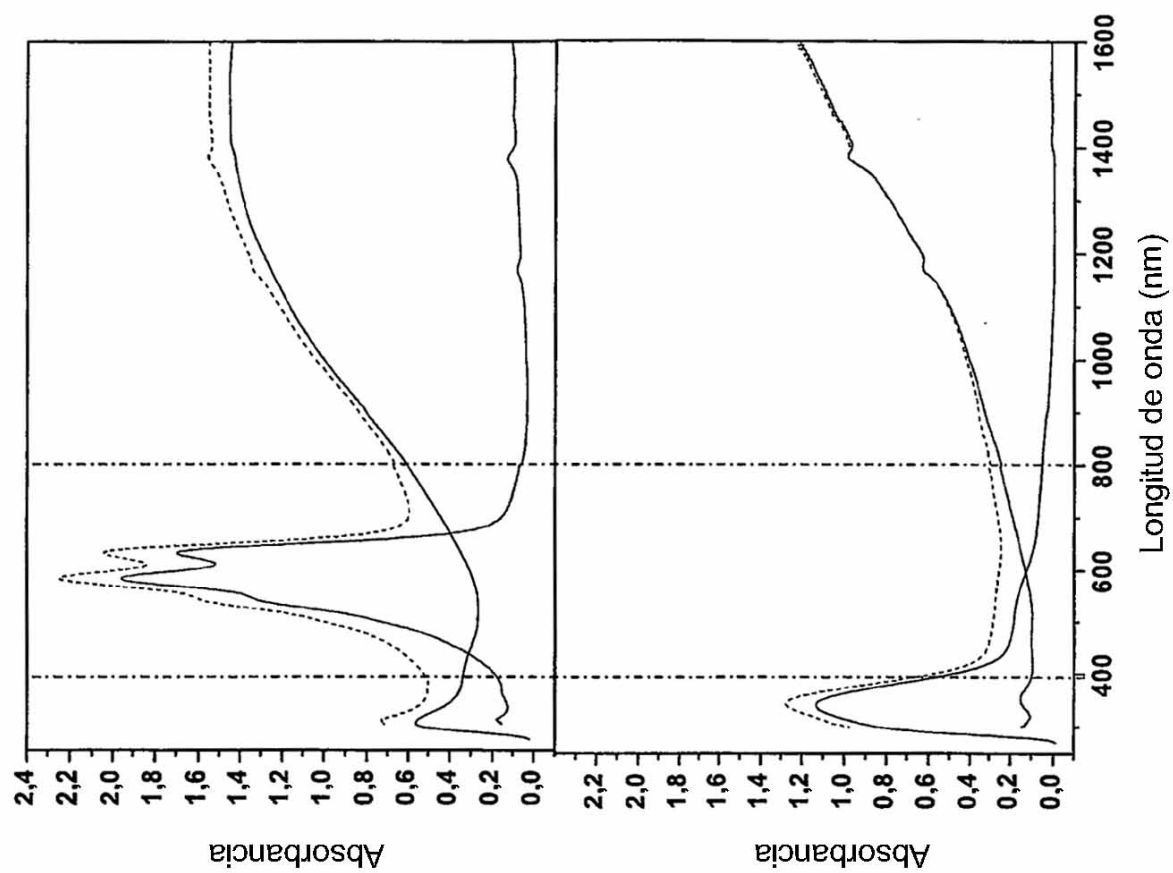


FIG. 1A

FIG. 1B

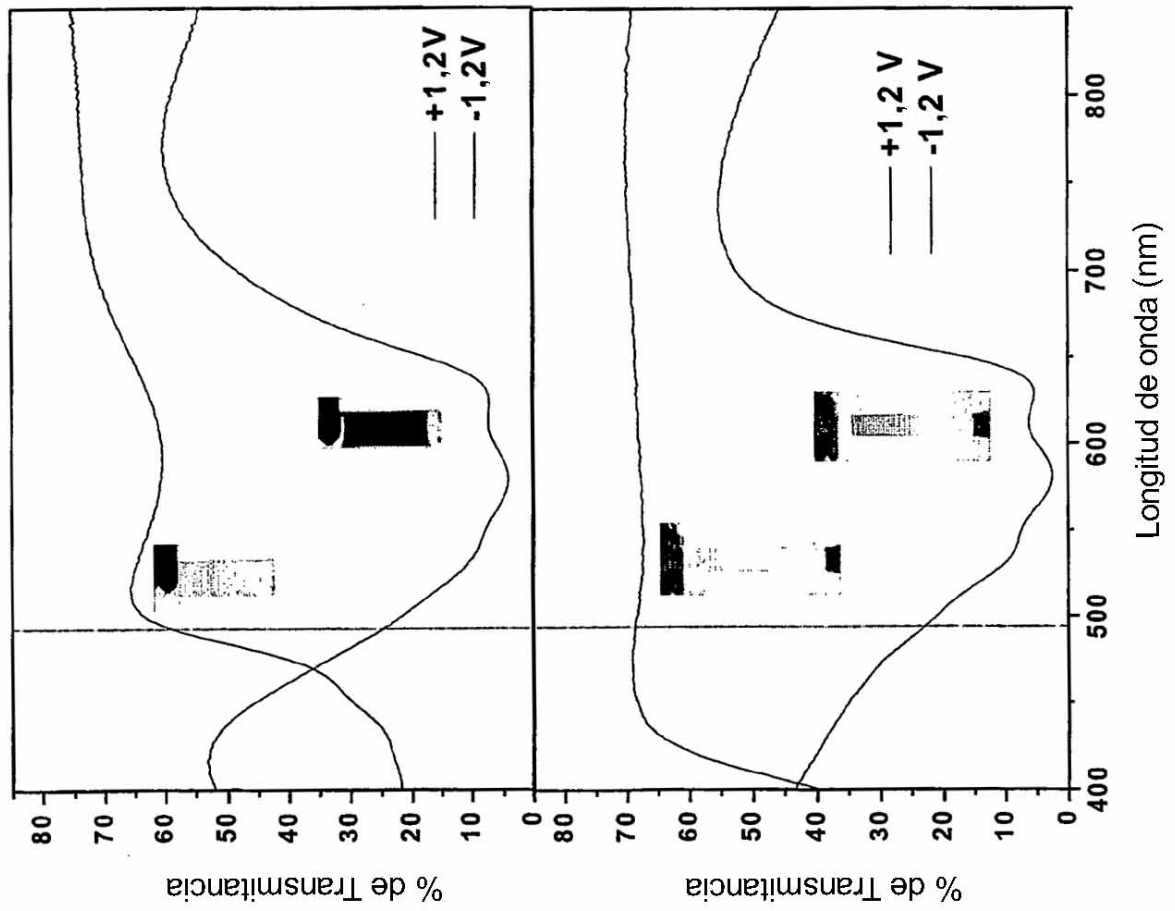


FIG. 2A

FIG. 2B

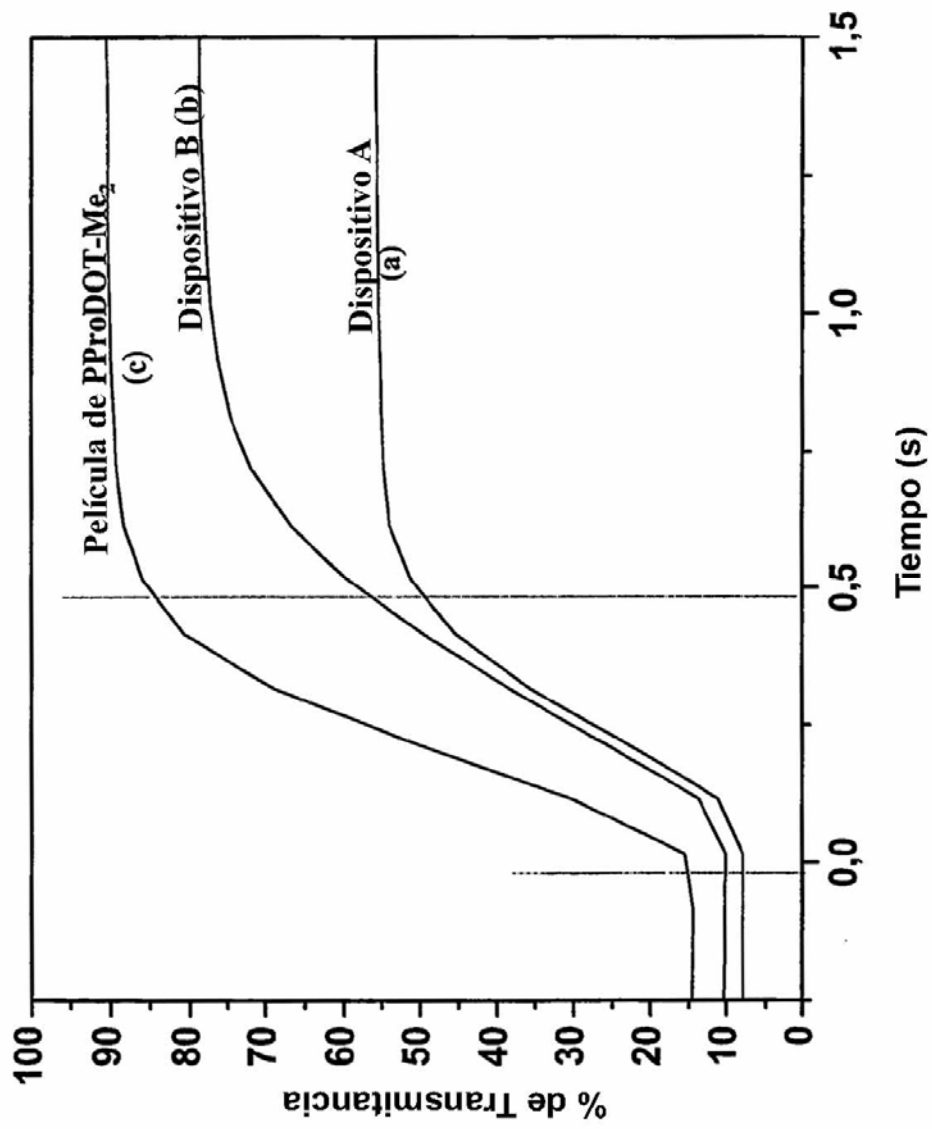


FIG. 3A

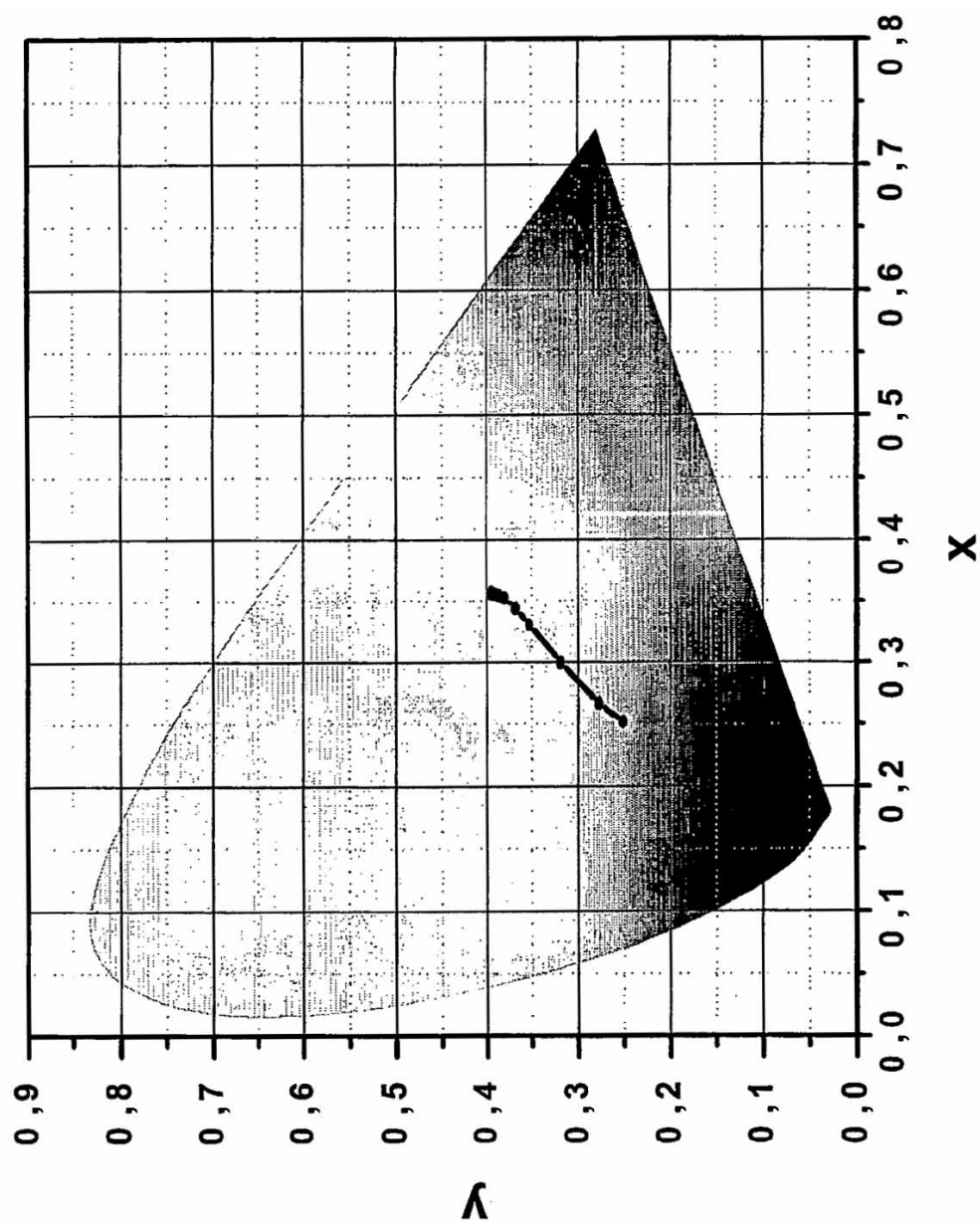


FIG. 3B

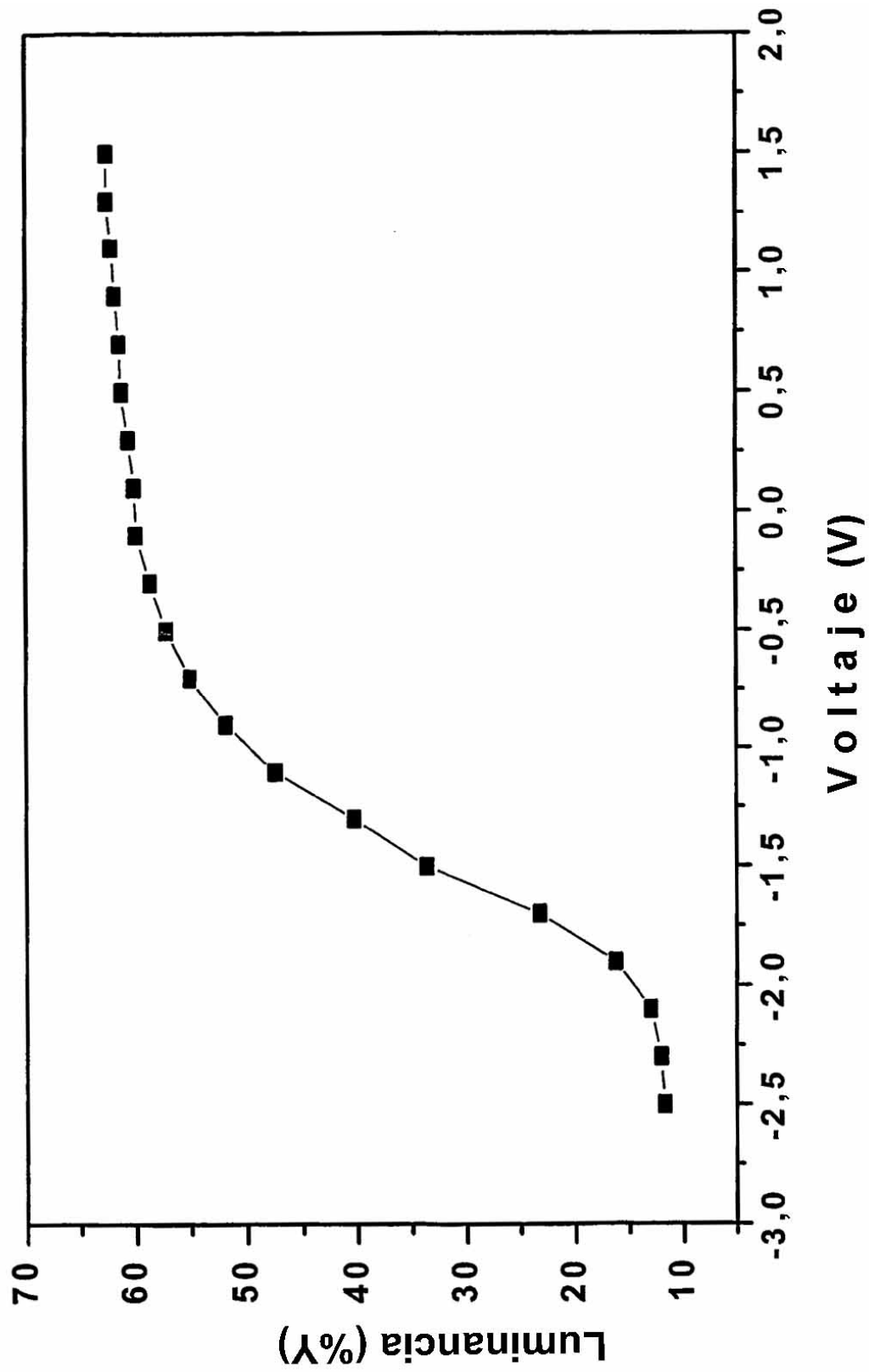


FIG. 4A

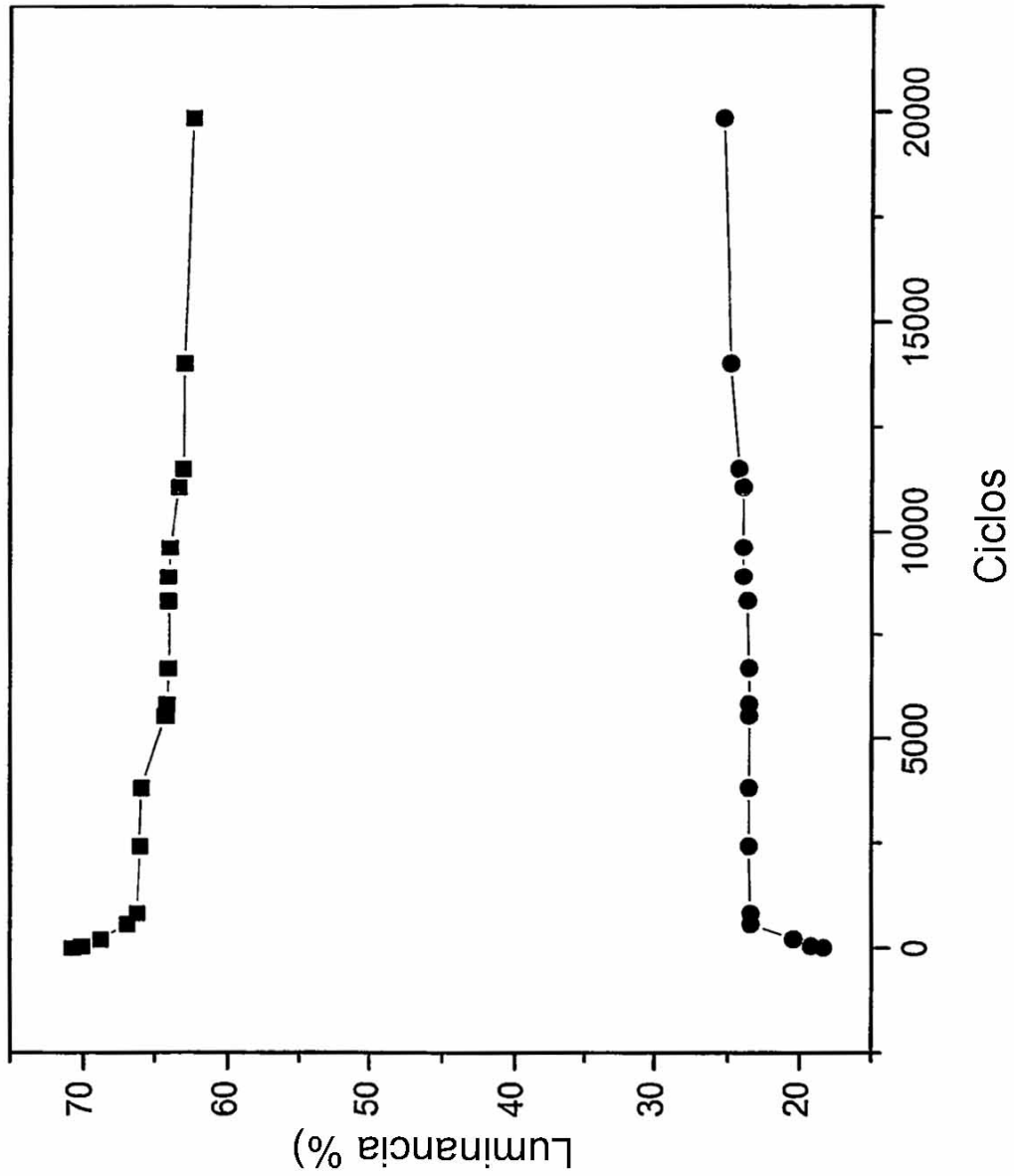


FIG. 4B

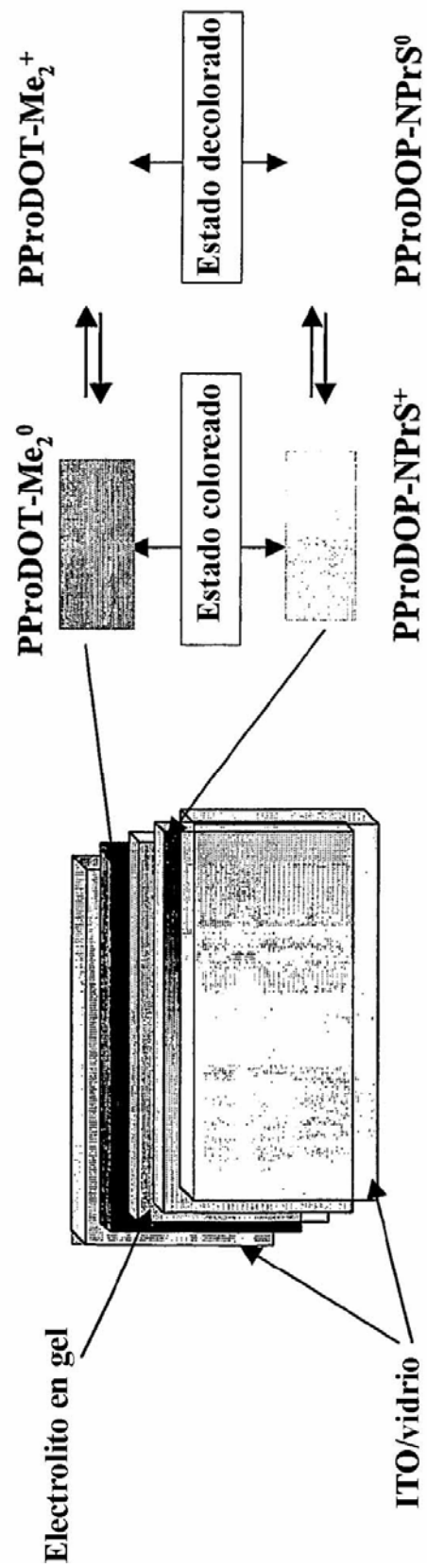
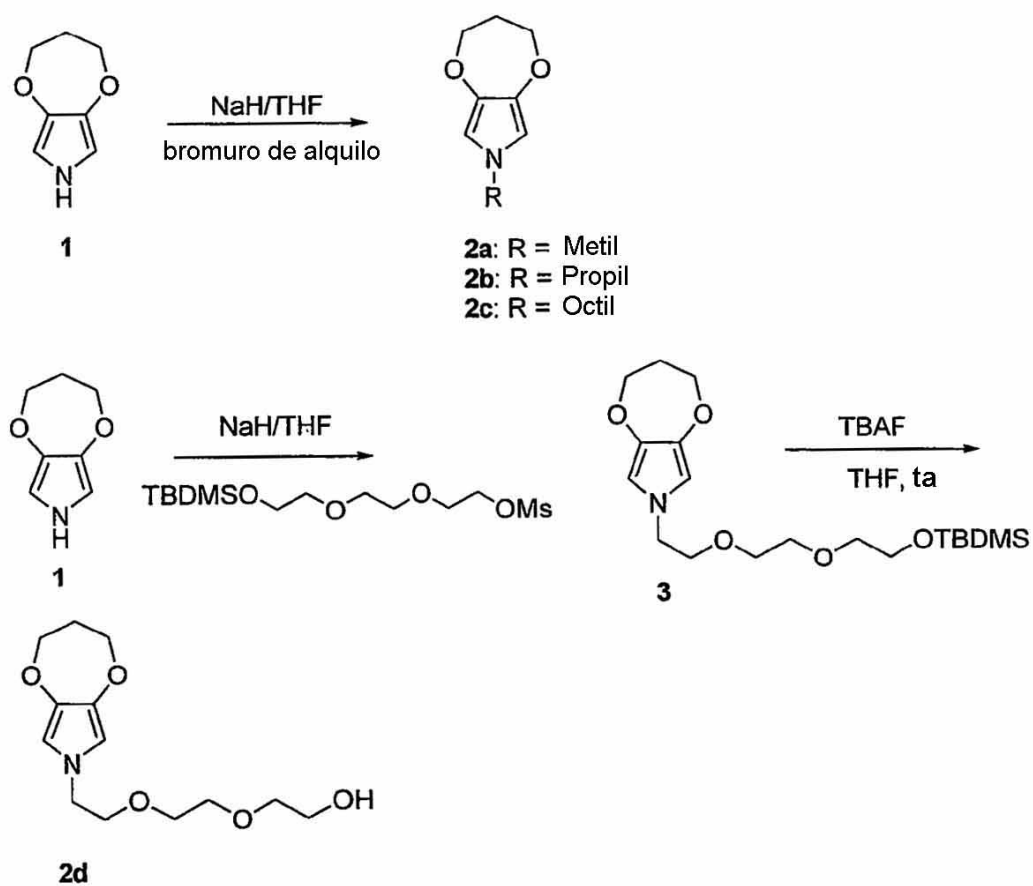


FIG. 5



R	Productos
CH ₃	<i>N</i> -Me ProDOP (2a)
(CH ₂) ₂ CH ₃	<i>N</i> -Pr ProDOP (2b)
(CH ₂) ₇ CH ₃	<i>N</i> -Oct ProDOP (2c)
(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH	<i>N</i> -Gly ProDOP (2d)

FIG. 6

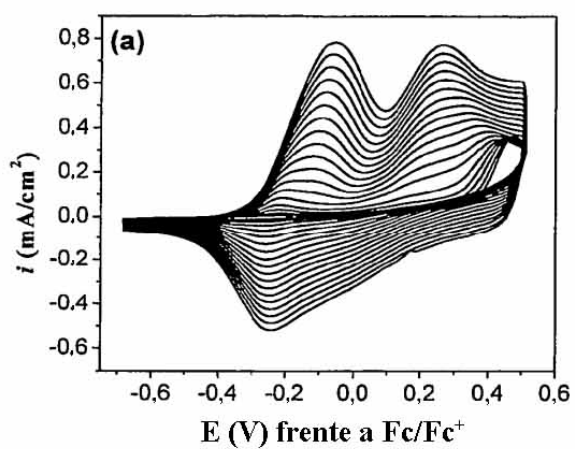


FIG. 7A

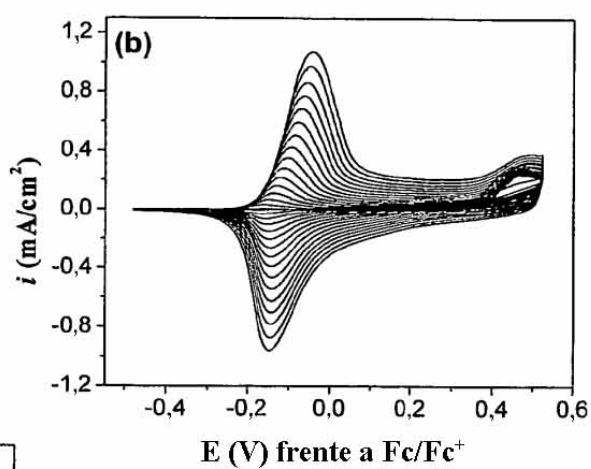


FIG. 7B

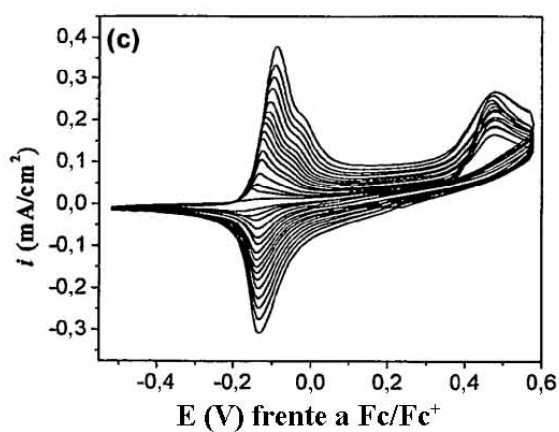


FIG. 7C

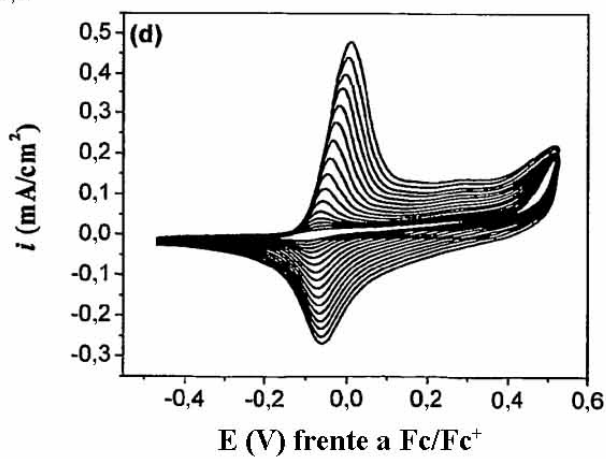


FIG. 7D

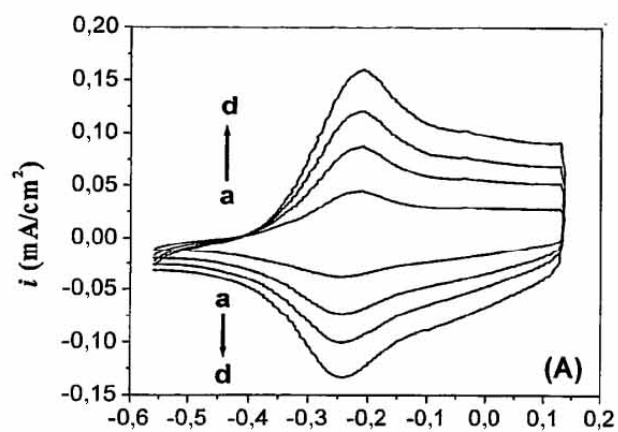
E (V) frente a Fc/Fc⁺

FIG. 8A

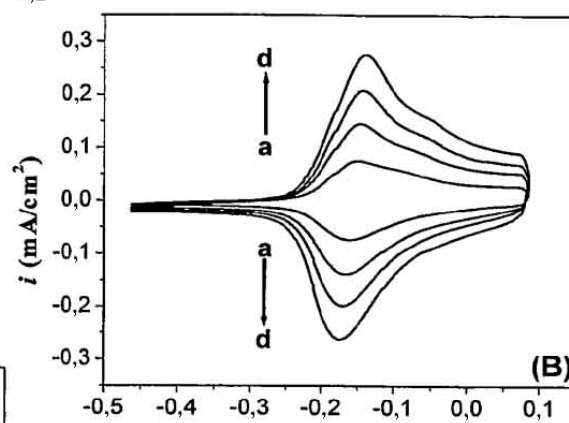
E (V) frente a Fc/Fc⁺

FIG. 8B

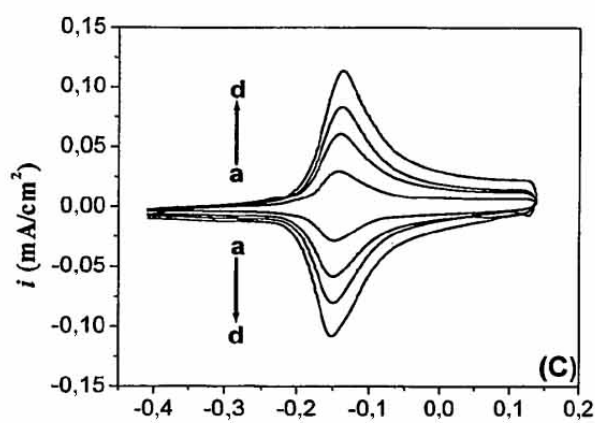
E (V) frente a Fc/Fc⁺

FIG. 8C

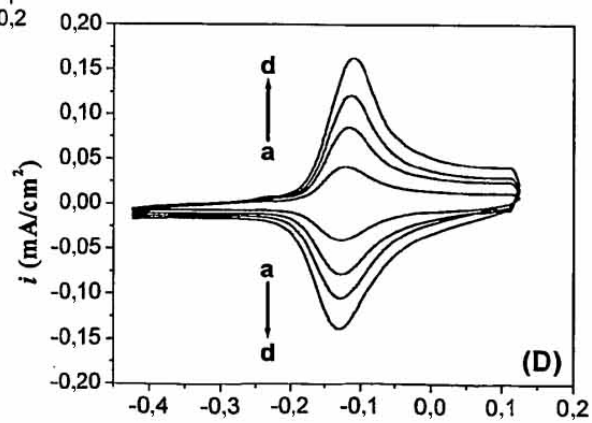
E (V) frente a Fc/Fc⁺

FIG. 8D

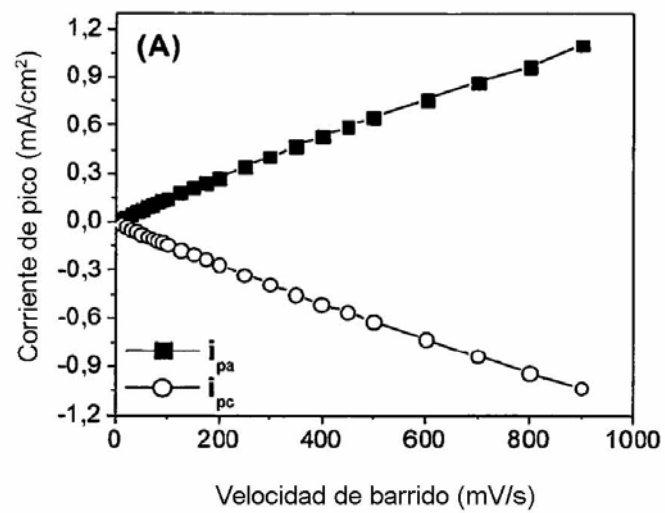


FIG. 9A

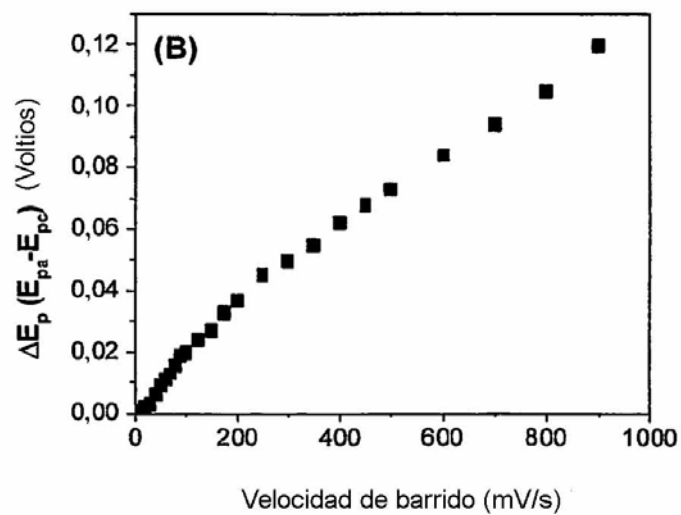


FIG. 9B

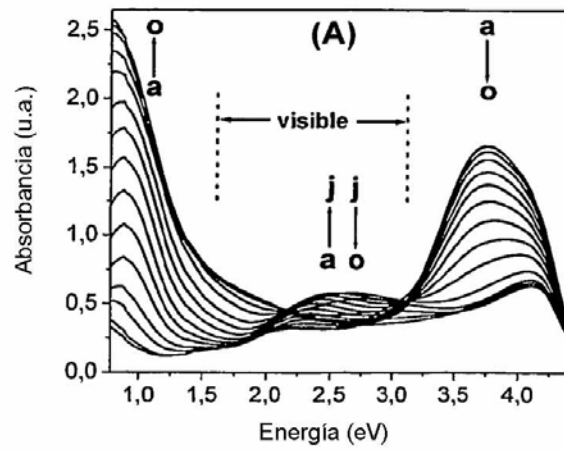


FIG. 10A

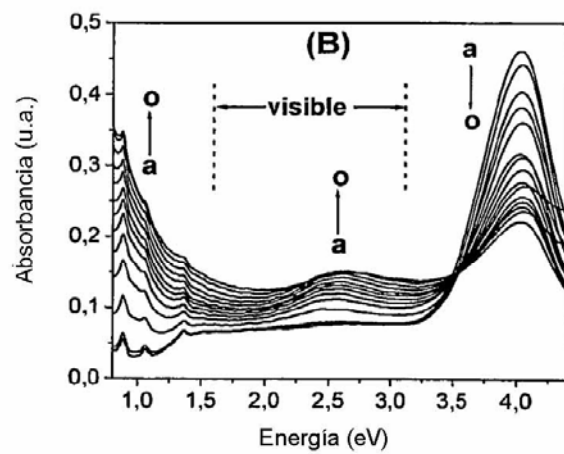


FIG. 10B

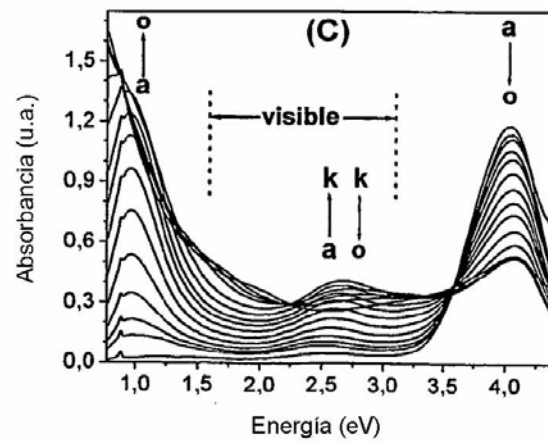


FIG. 10C

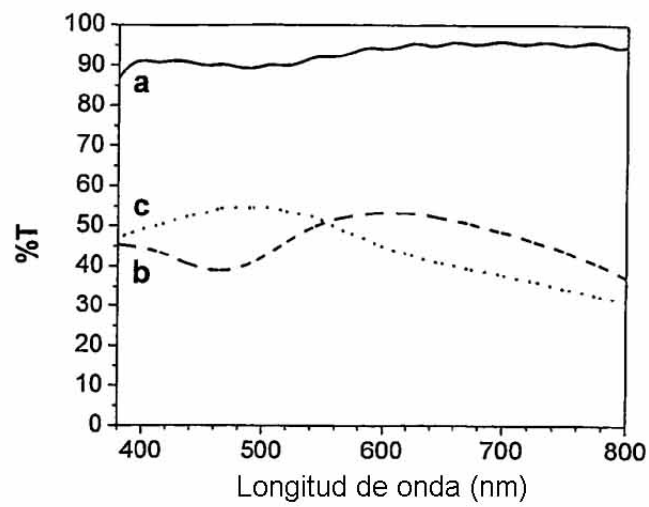


FIG. 11

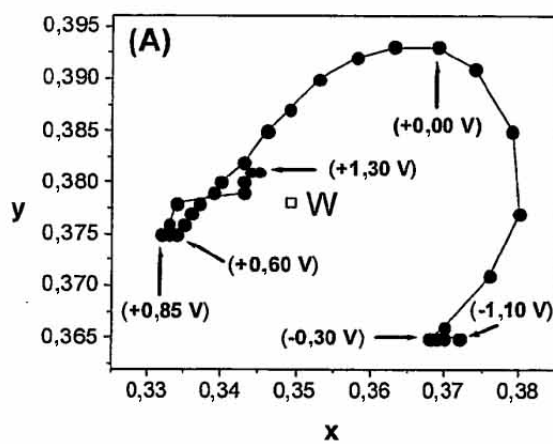


FIG. 12A

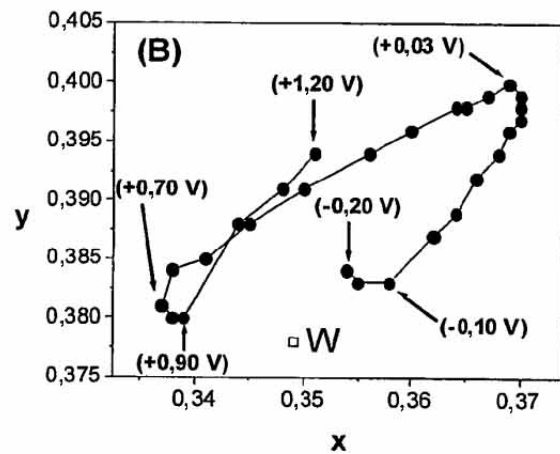


FIG. 12B

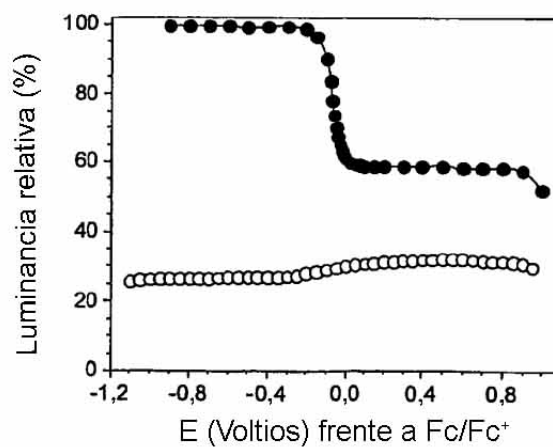


FIG. 13

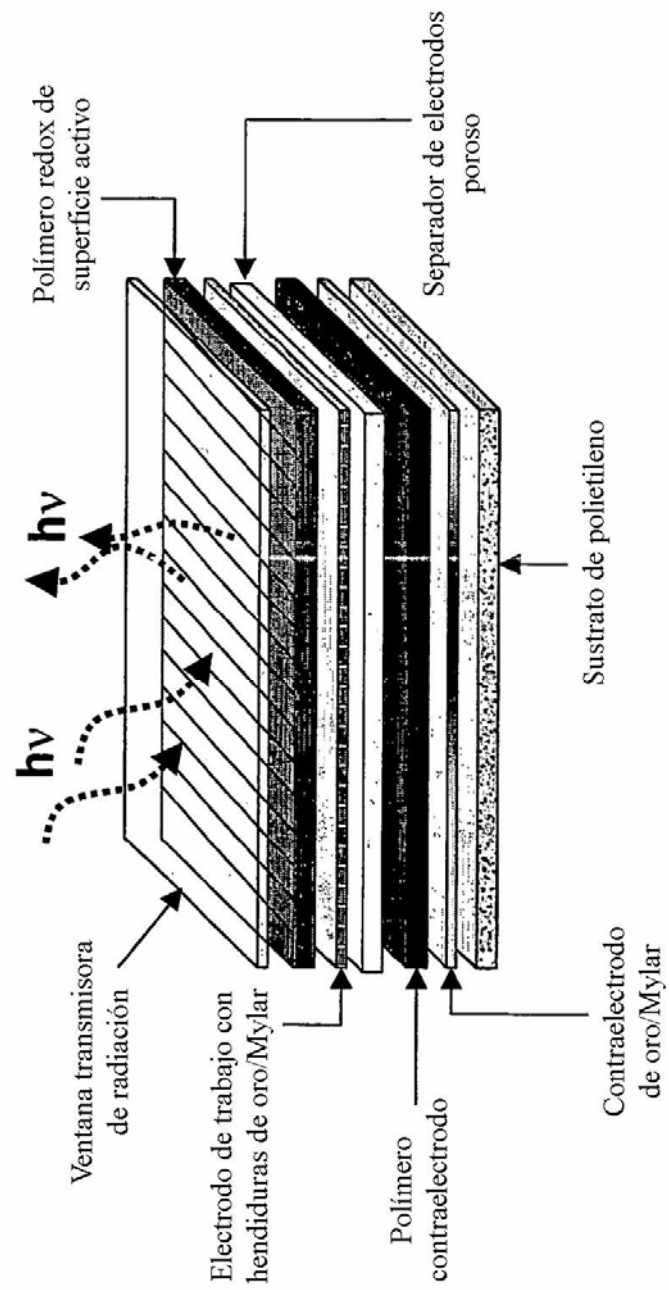
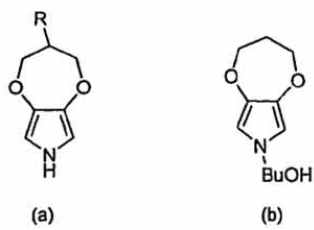


FIG. 14

15/44



a-) ProDOP C-alkilados (R)octil, 2-etilhexil y dodecil)
 b-) ProDOP-BuOH N-suistituido

FIG. 15

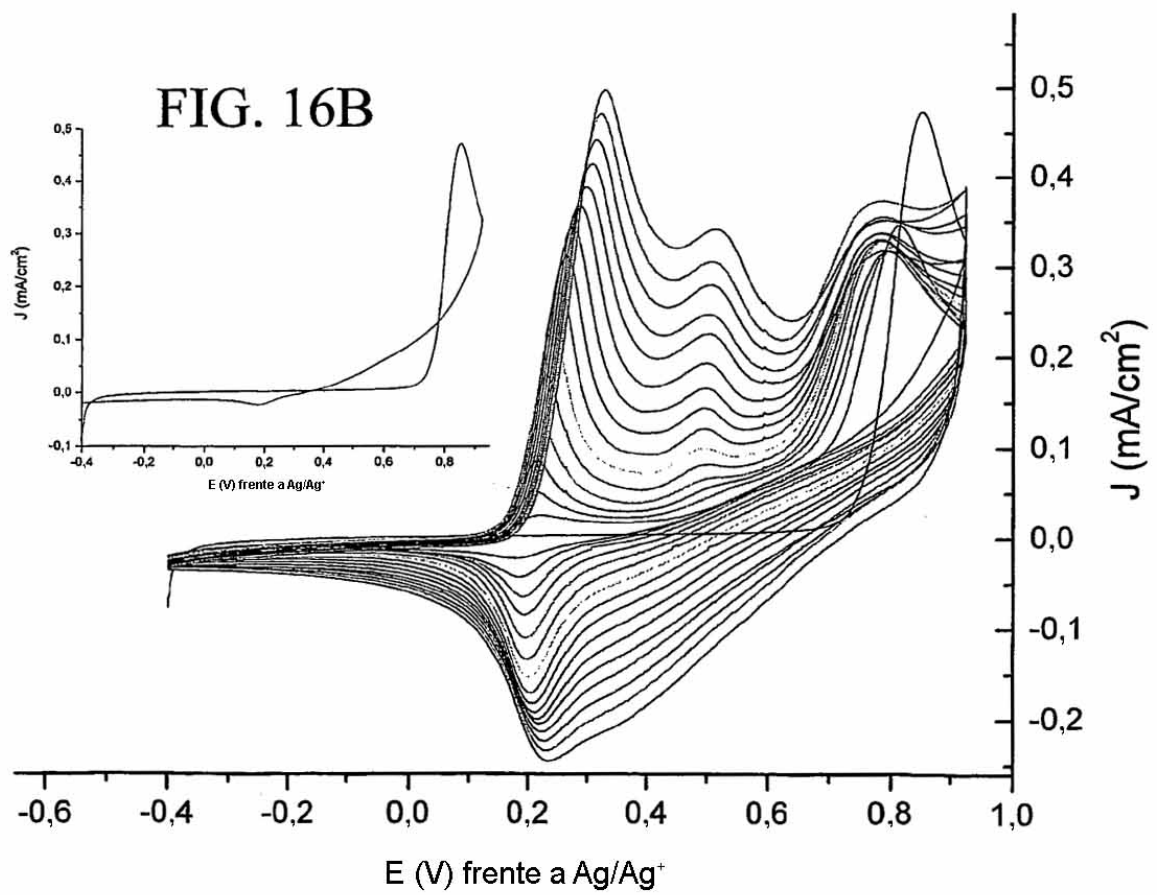


FIG. 16A

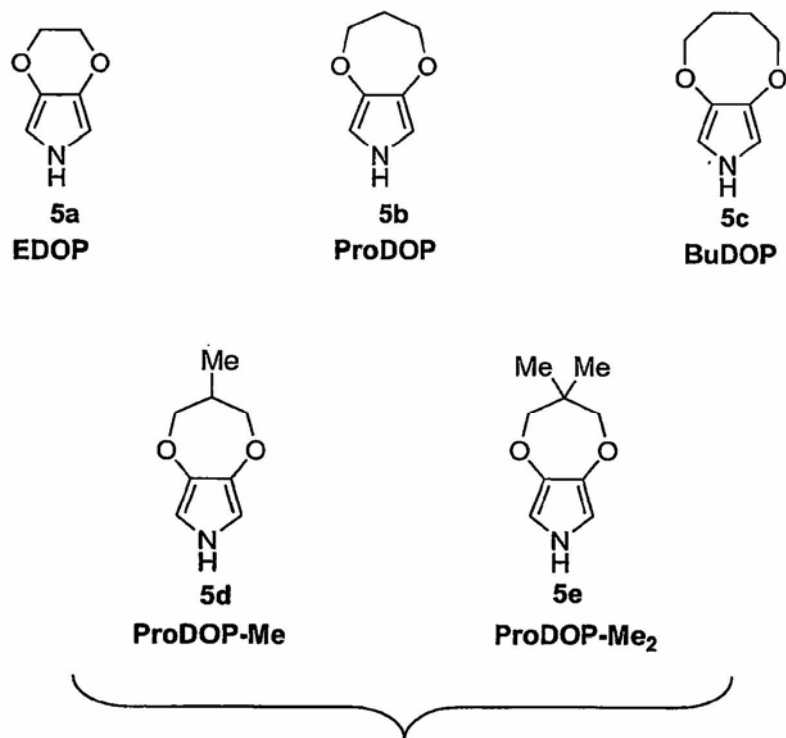


FIG. 17

17/44

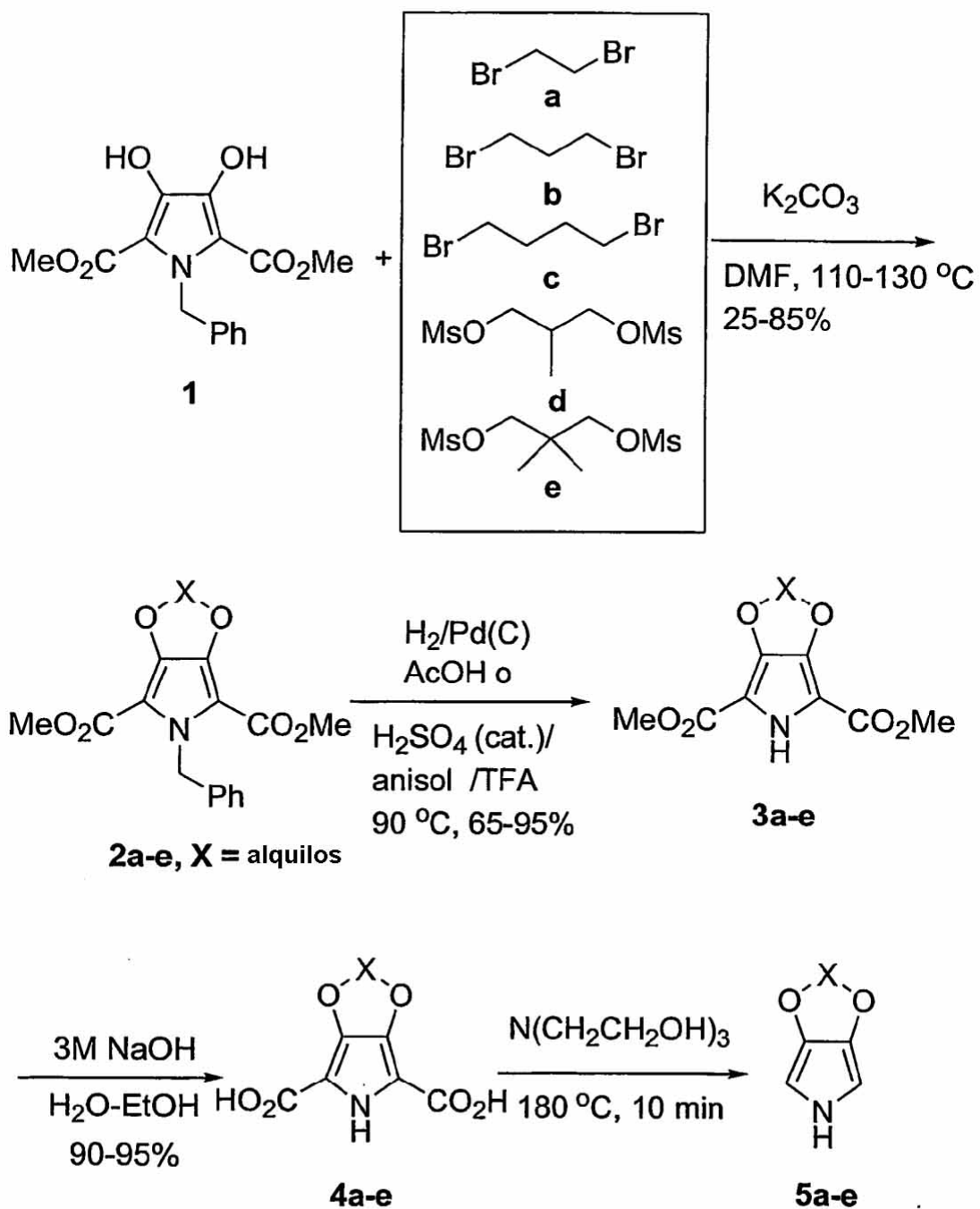


FIG. 18

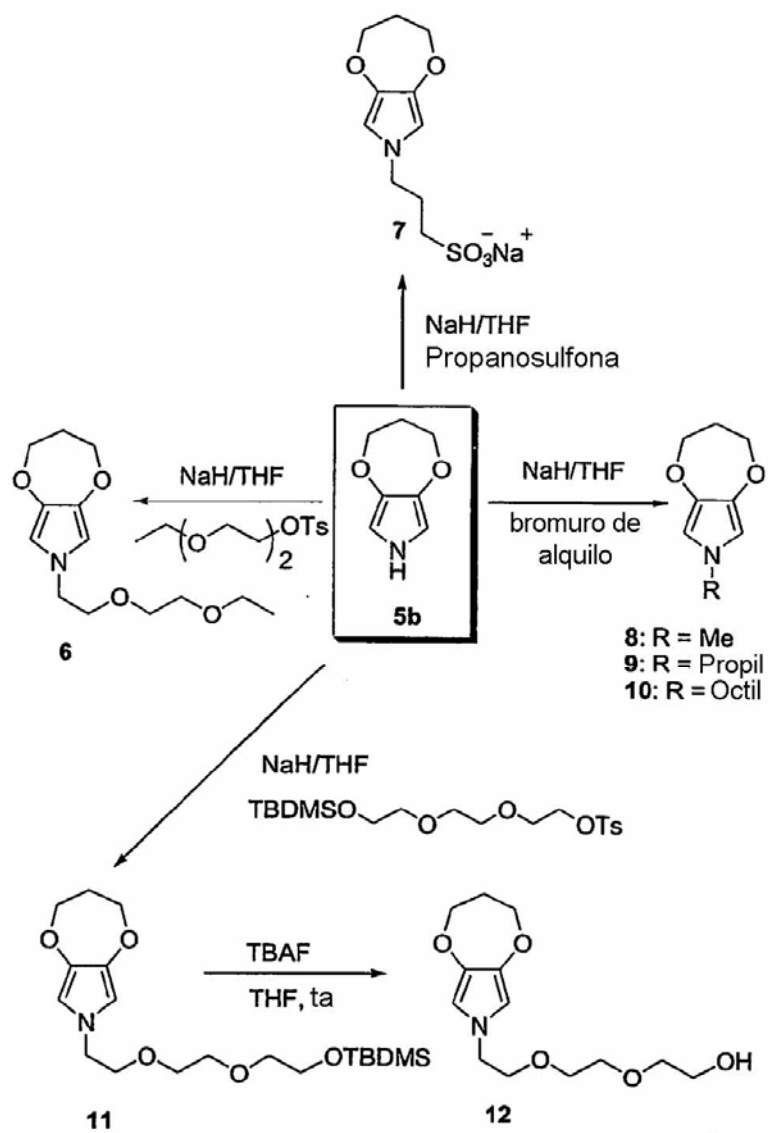


FIG. 19

19/44

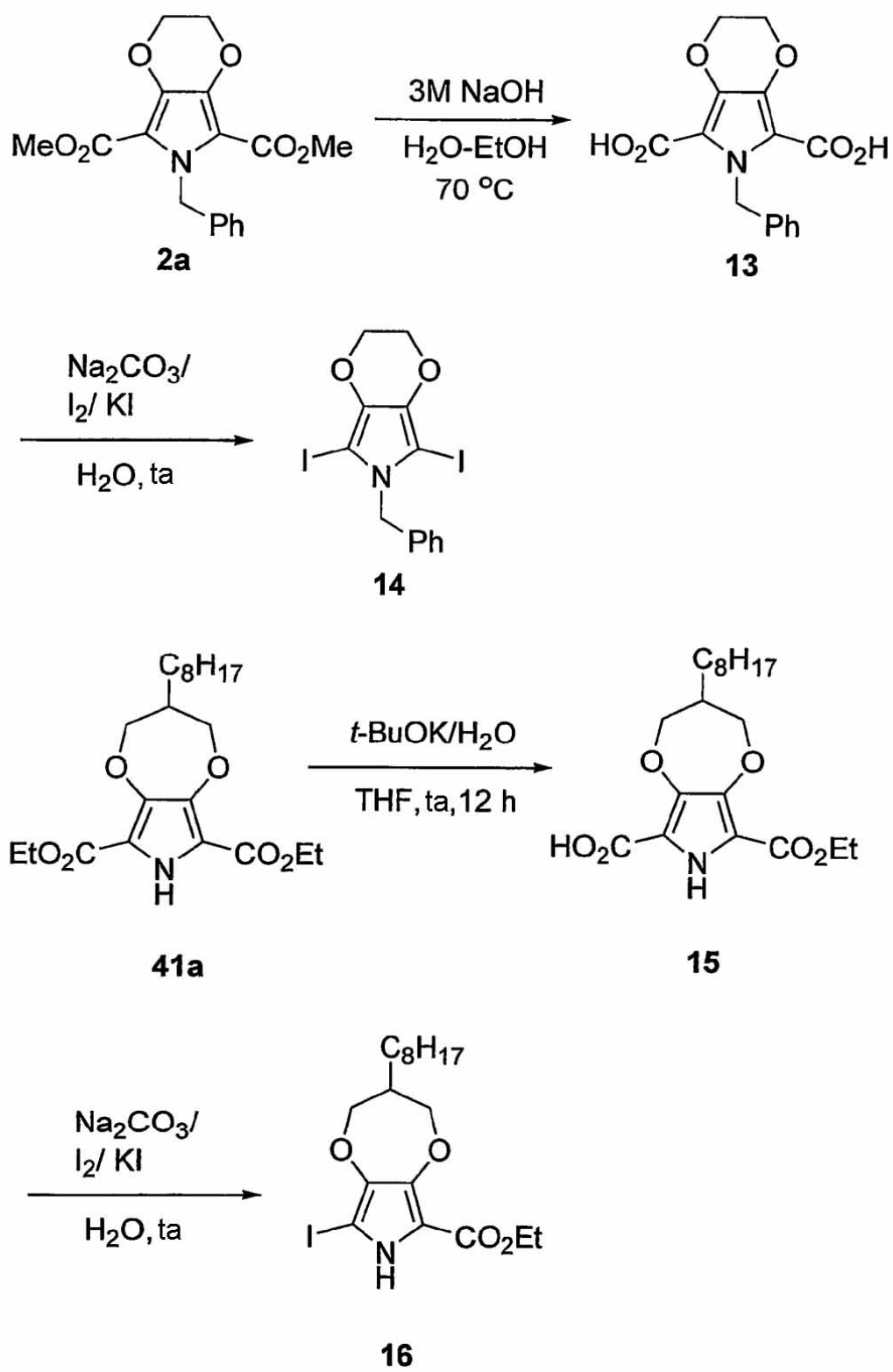


FIG. 20

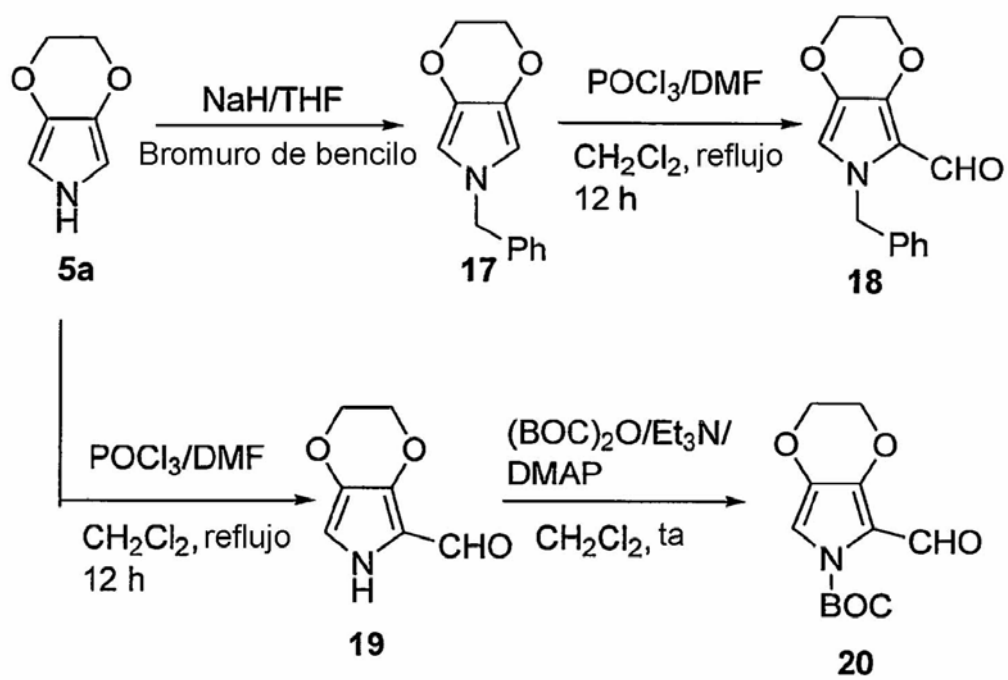


FIG. 21

21/44

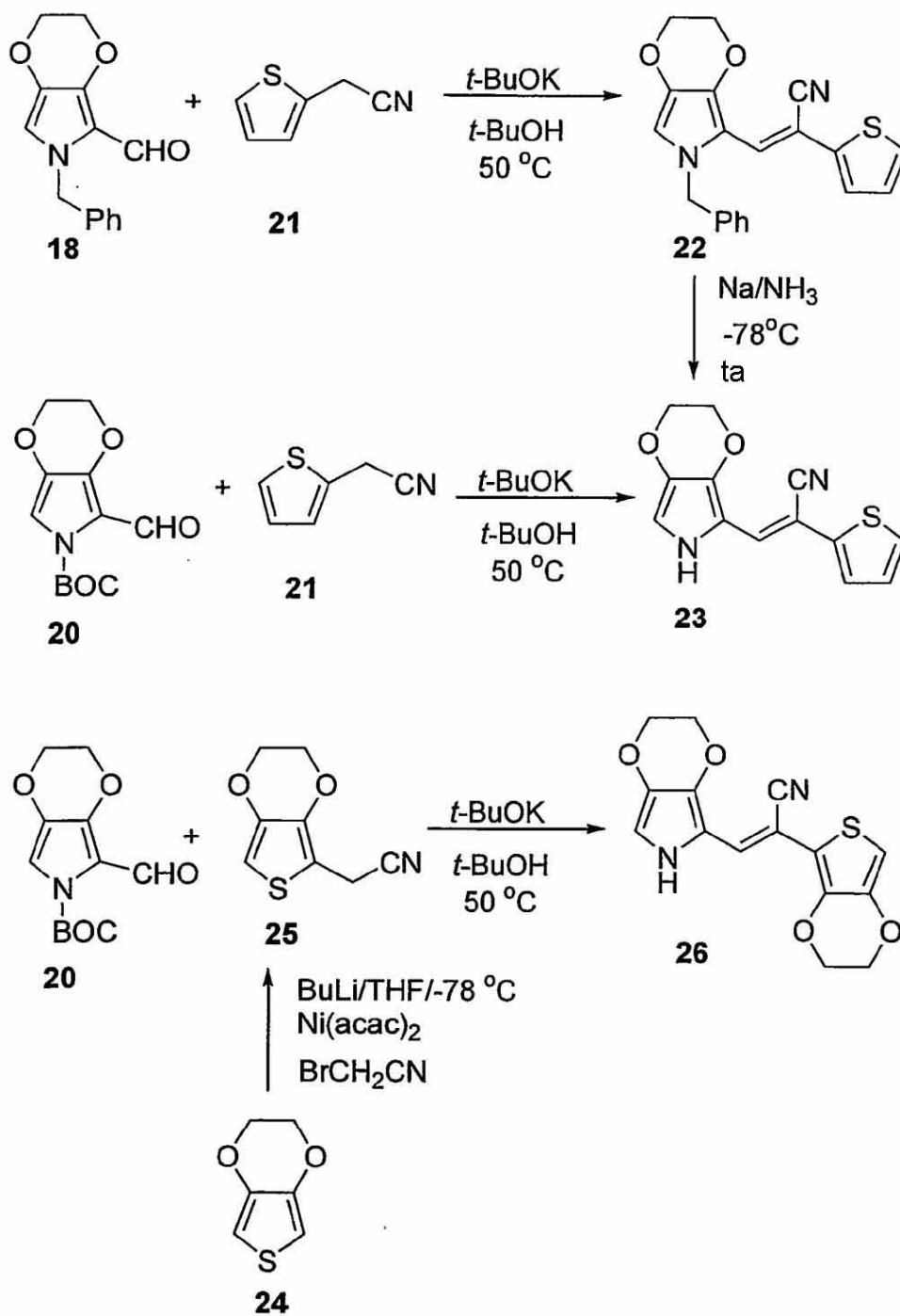


FIG. 22

22/44

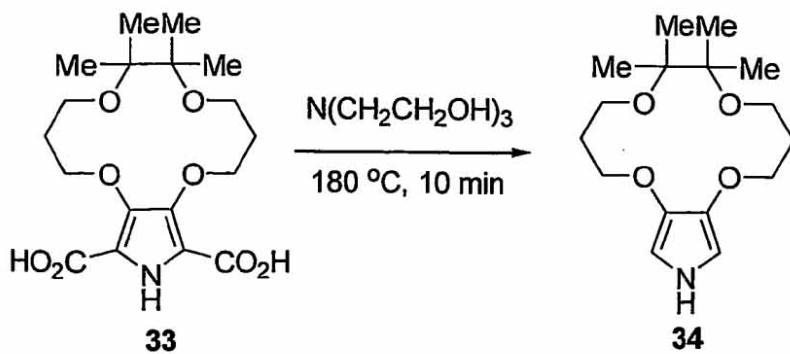
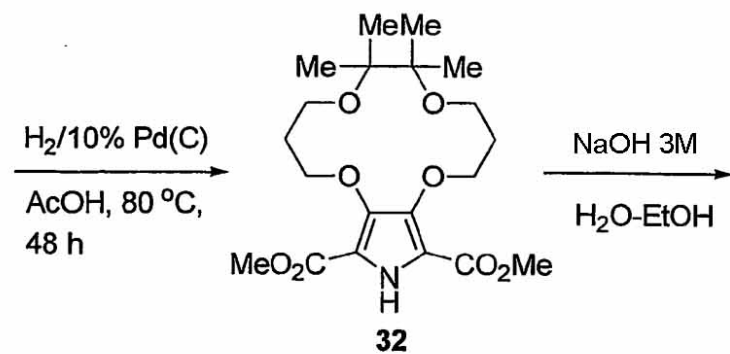
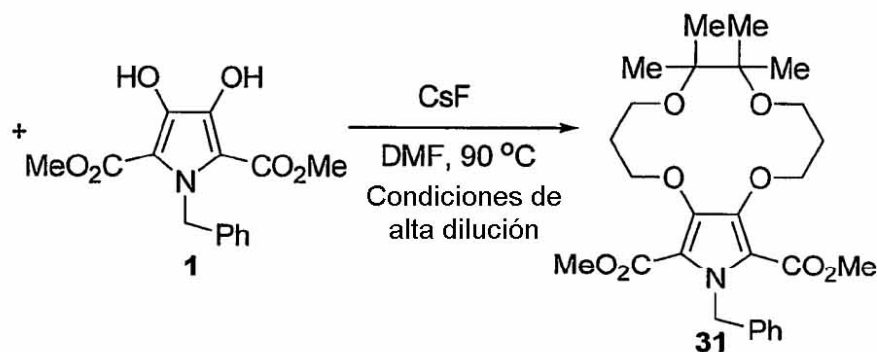
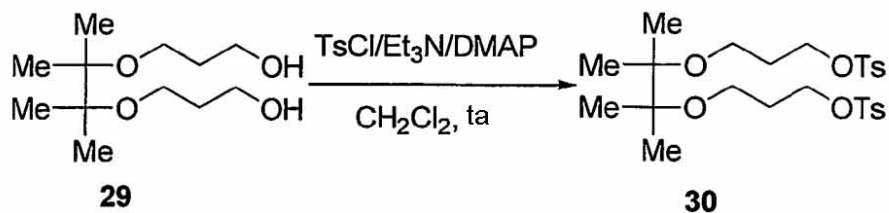
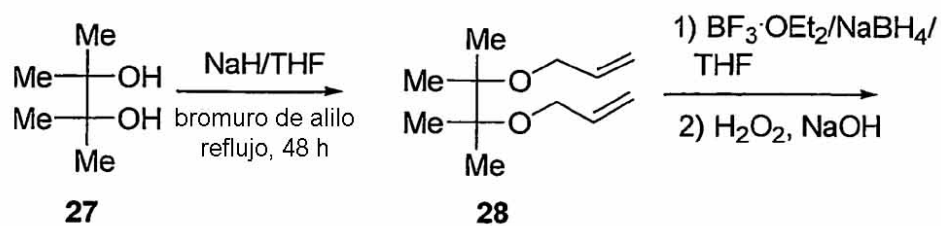
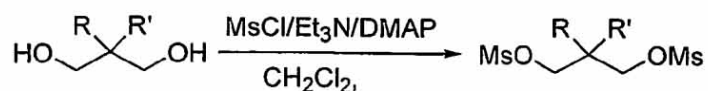
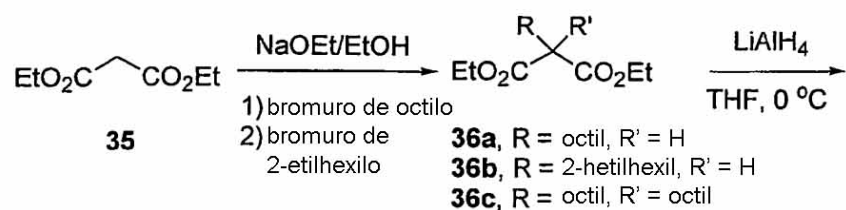


FIG. 23

23/44



37a, R = octil, R' = H
37b, R = 2-hetilhexil, R' = H
37c, R = octil, R' = octil

38a, R = octil, R' = H
38b, R = 2-hetilhexil, R' = H
38c, R = octil, R' = octil

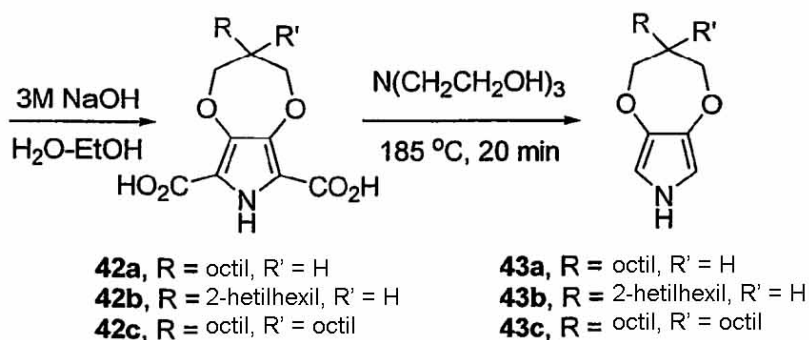
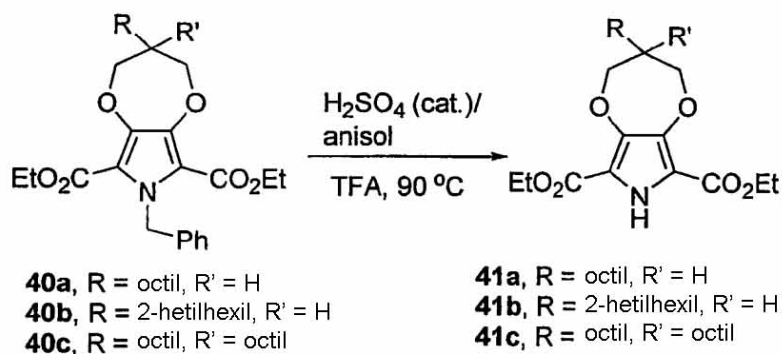
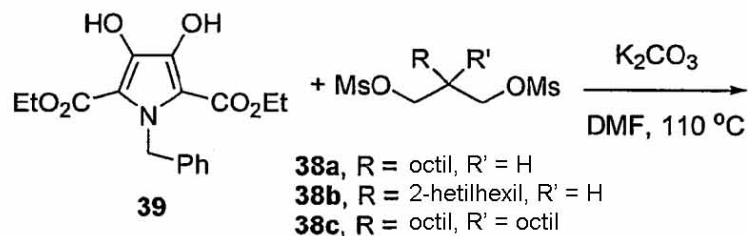
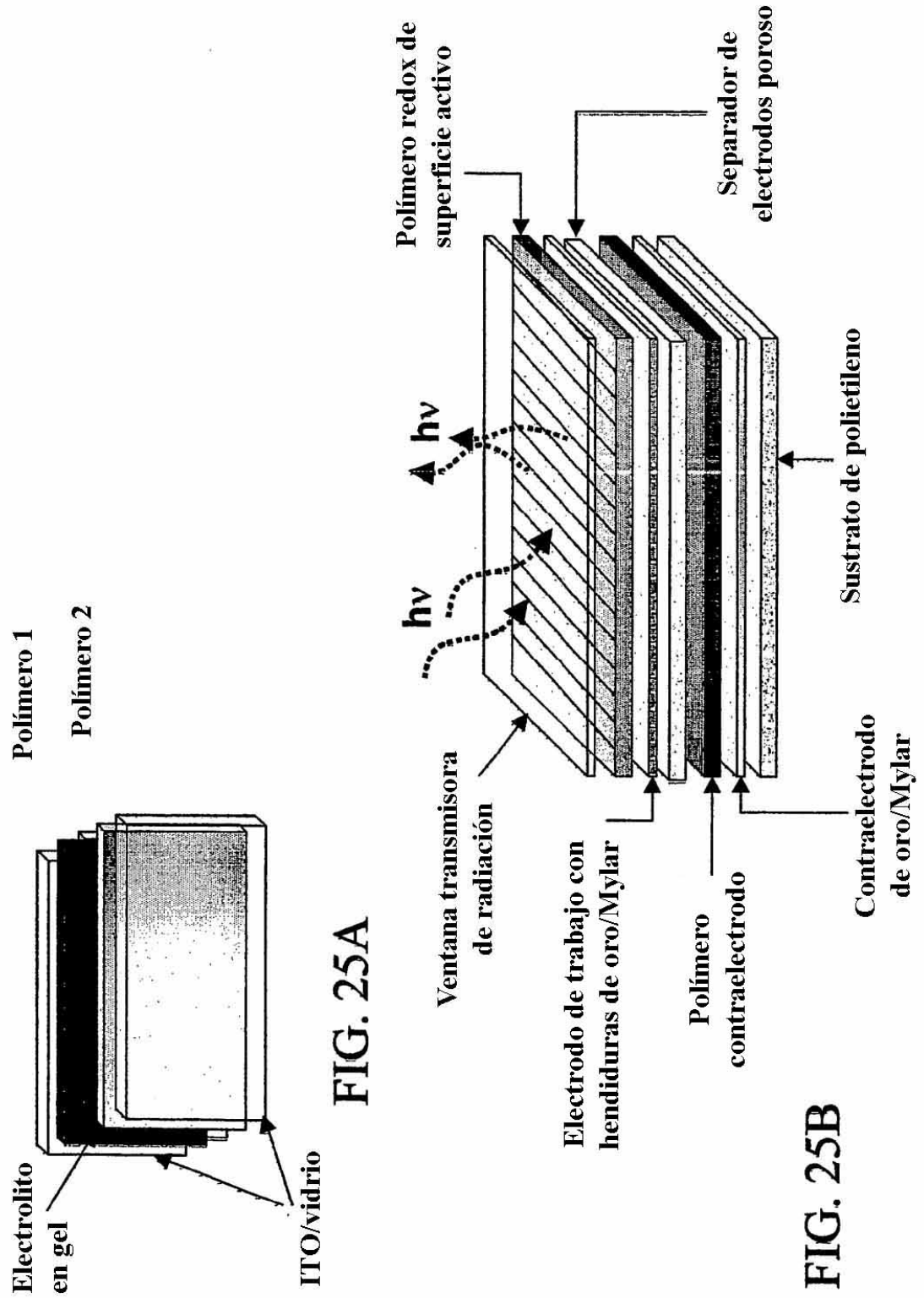
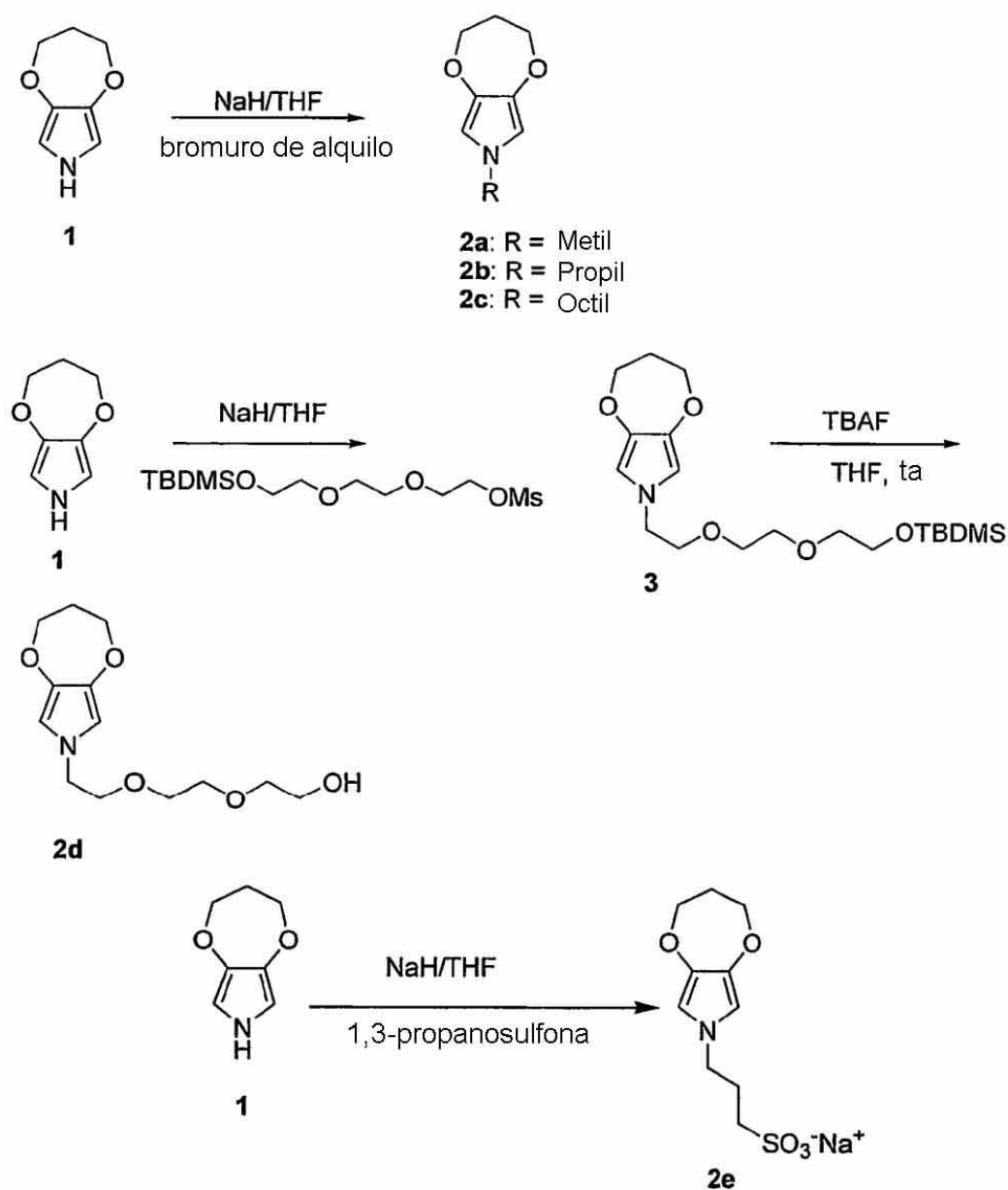


FIG. 24



25/44



R	Productos
CH ₃	N-Me ProDOP (2a)
(CH ₂) ₂ CH ₃	N-Pr ProDOP (2b)
(CH ₂) ₇ CH ₃	N-Oct ProDOP (2c)
(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH	N-Gly ProDOP (2d)
(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	N-PrS ProDOP (2e)

FIG. 26

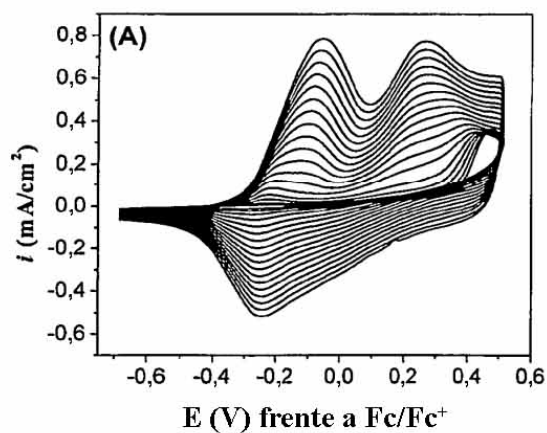


FIG. 27A

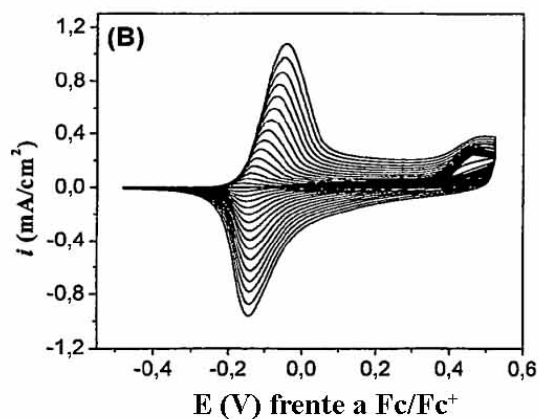


FIG. 27B

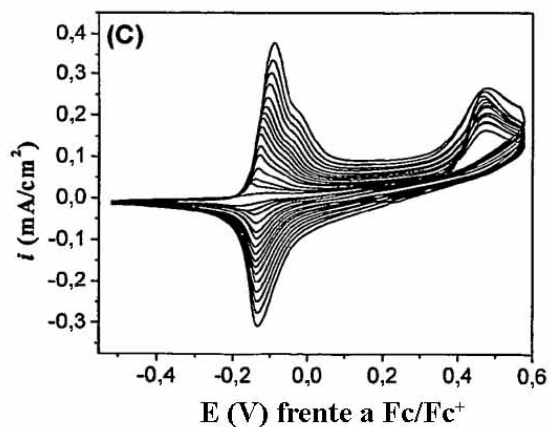


FIG. 27C

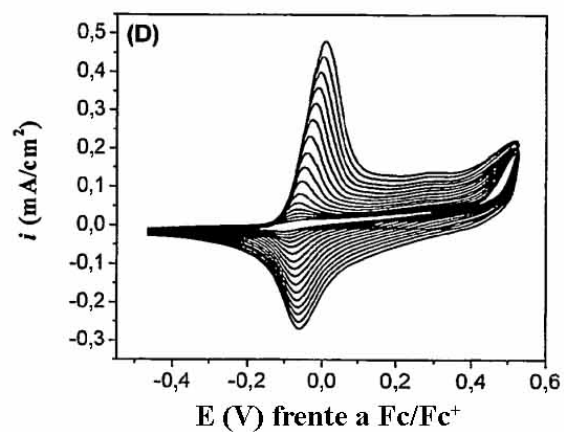


FIG. 27D

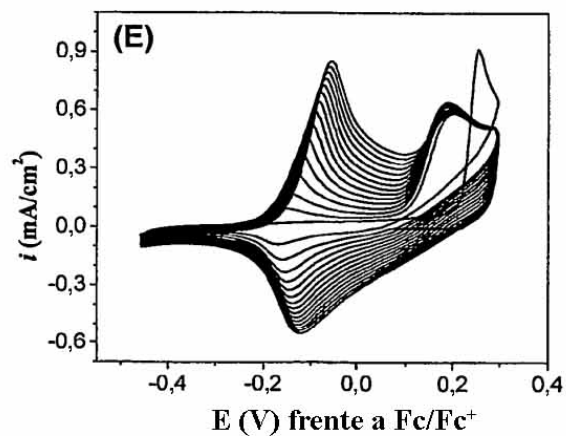


FIG. 27E

27/44

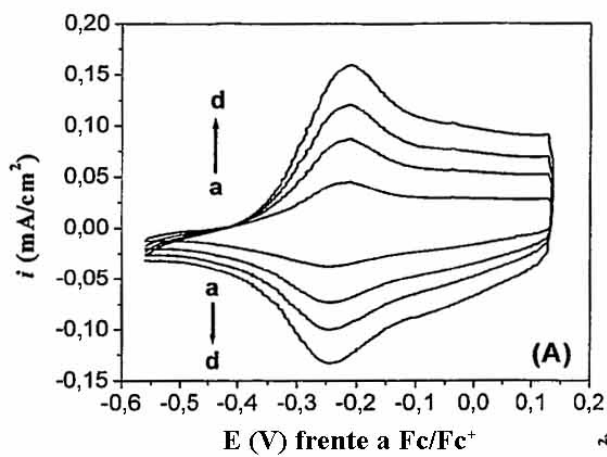


FIG. 28A

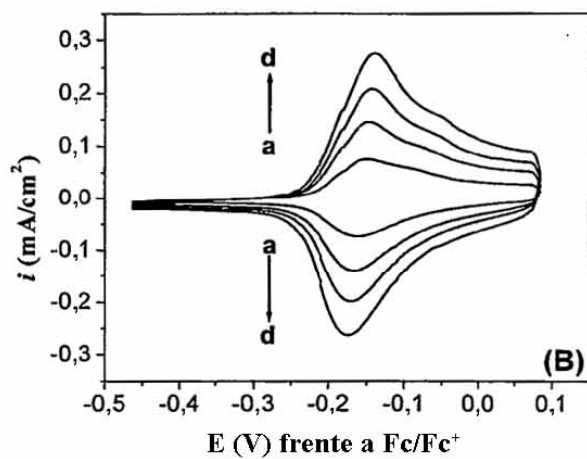


FIG. 28B

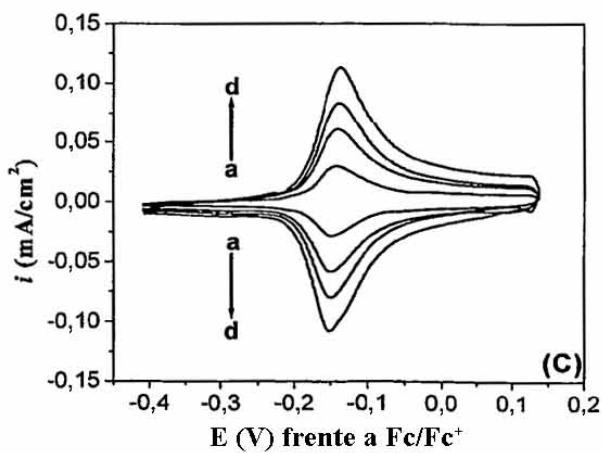


FIG. 28C

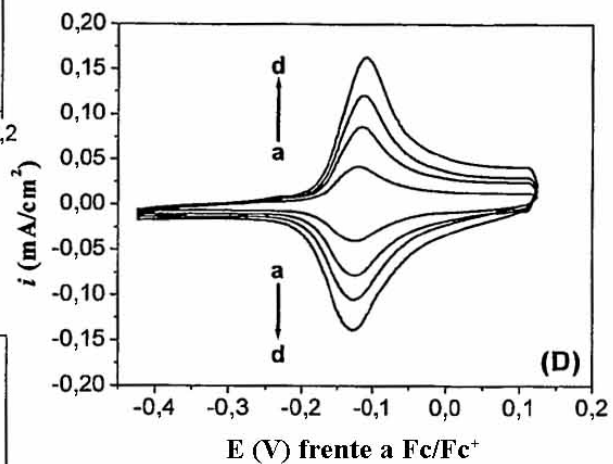


FIG. 28D

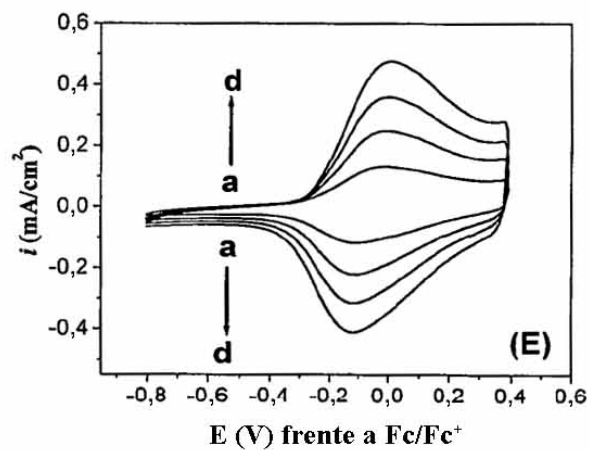


FIG. 28E

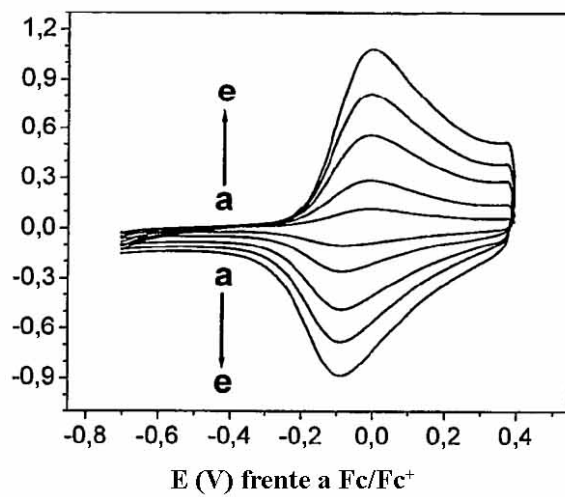


FIG. 29

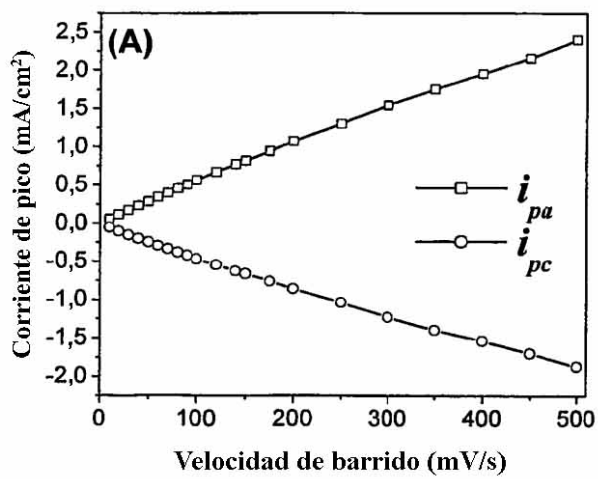


FIG. 30A

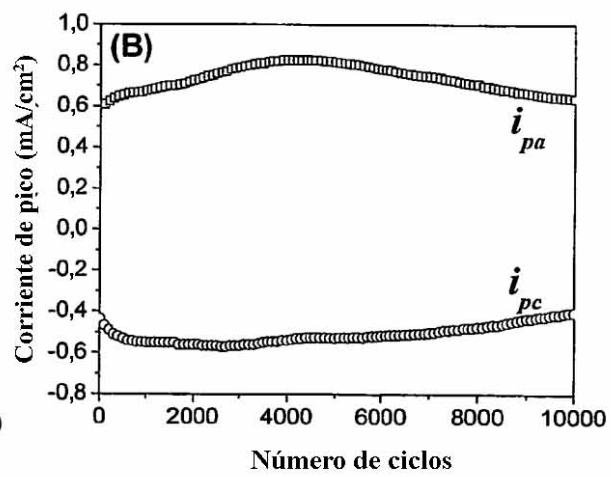


FIG. 30B

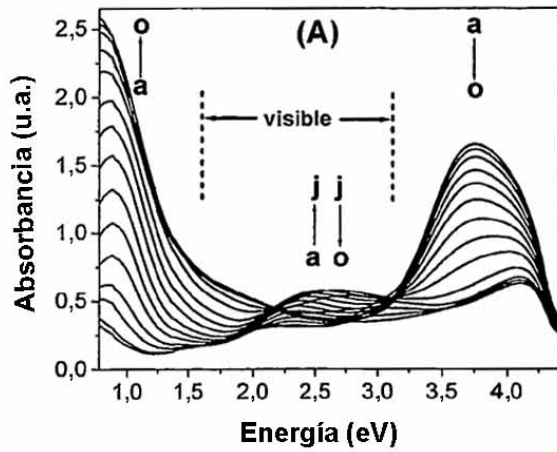


FIG. 31A

FIG. 31B

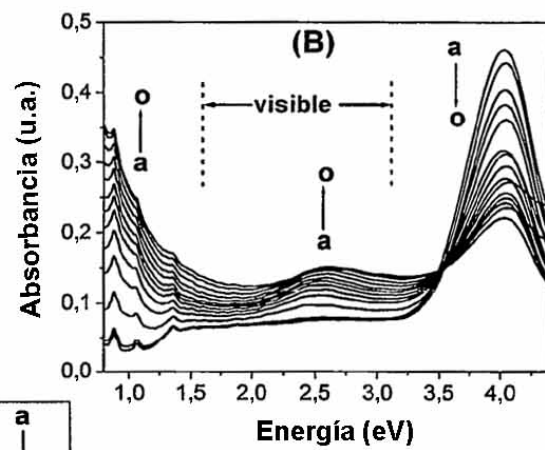


FIG. 31C

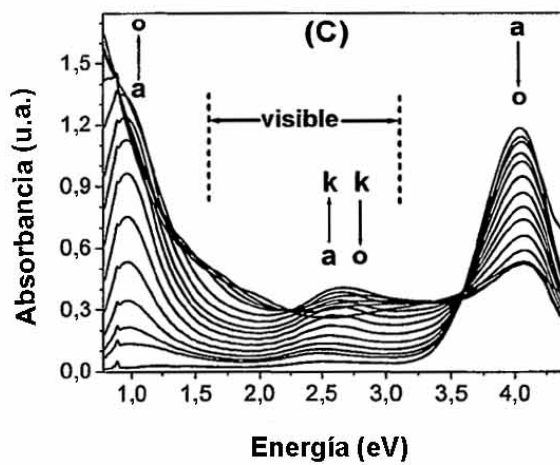
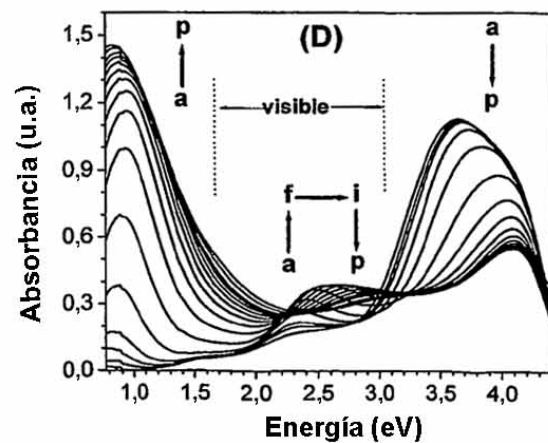


FIG. 31D



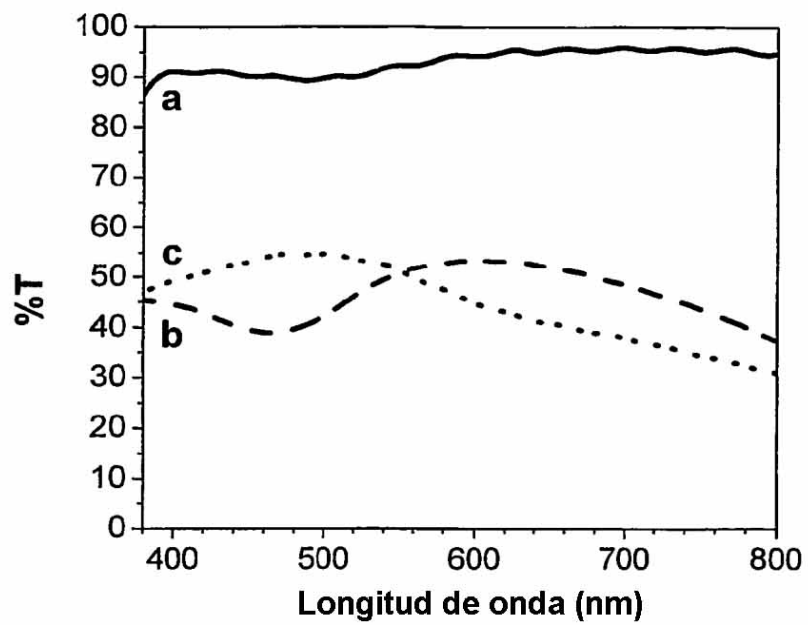


FIG. 32

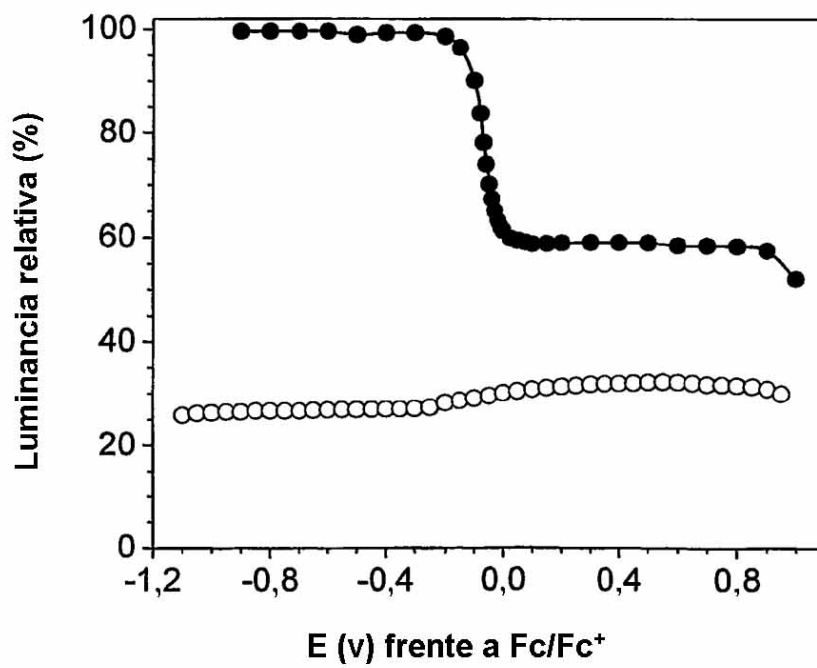


FIG. 34

31/44

FIG. 33A

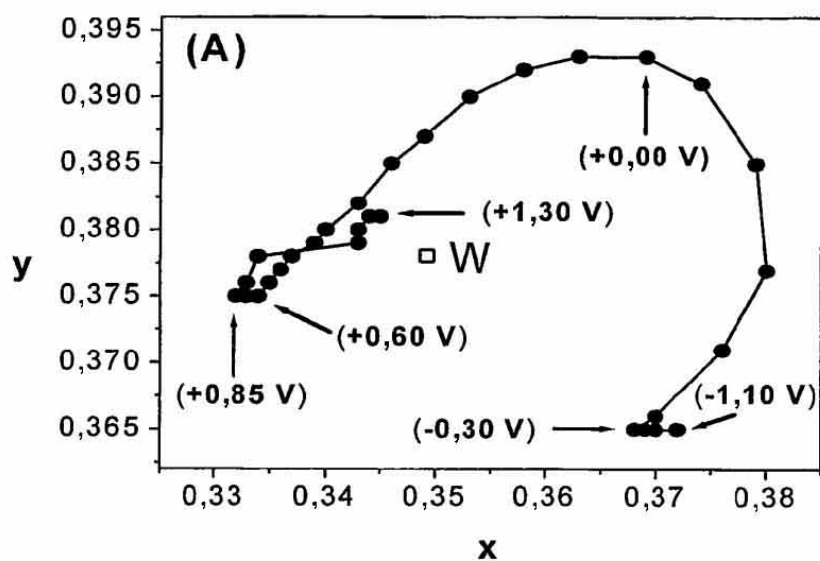


FIG. 33B

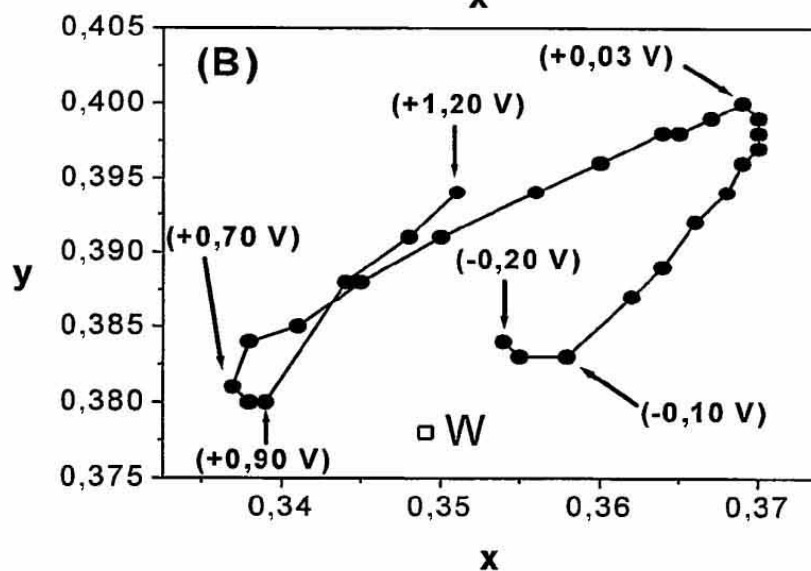
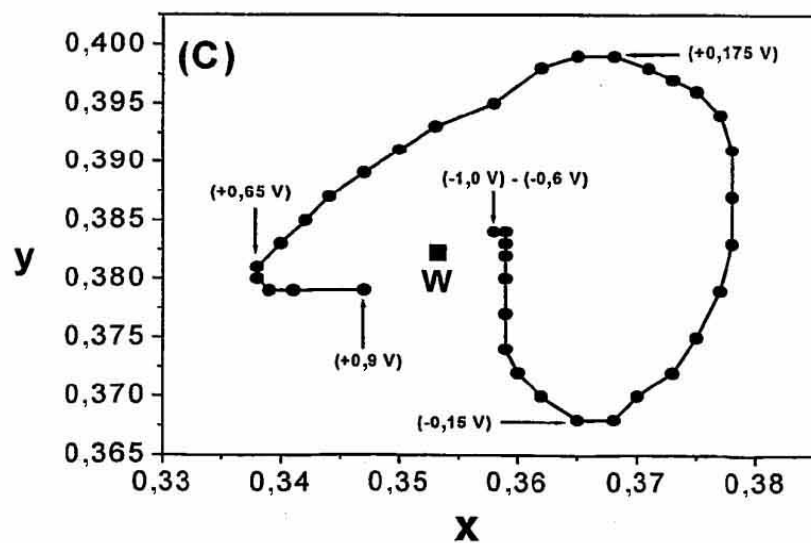


FIG. 33C



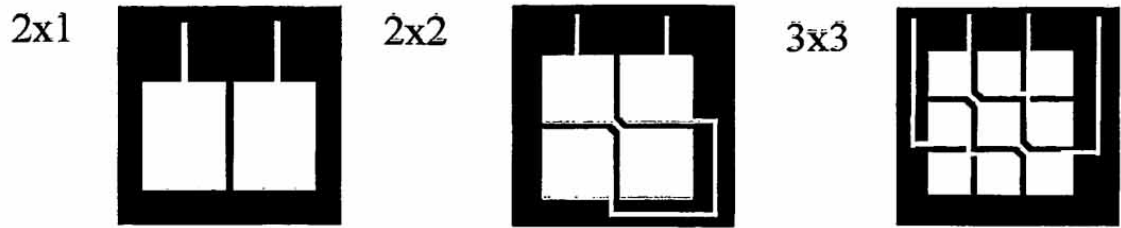


FIG. 35A

FIG. 35B

FIG. 35C

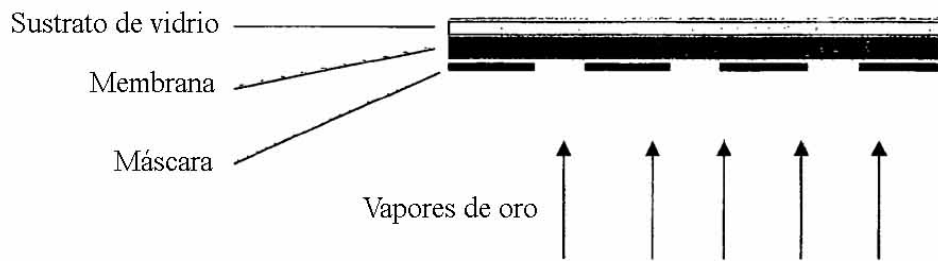


FIG. 35D

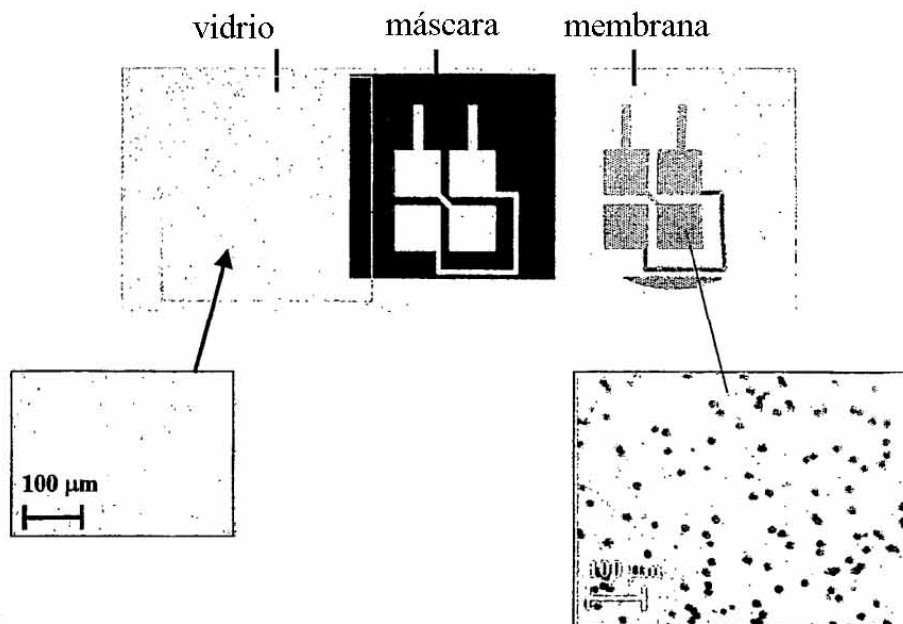


FIG. 35E

33/44

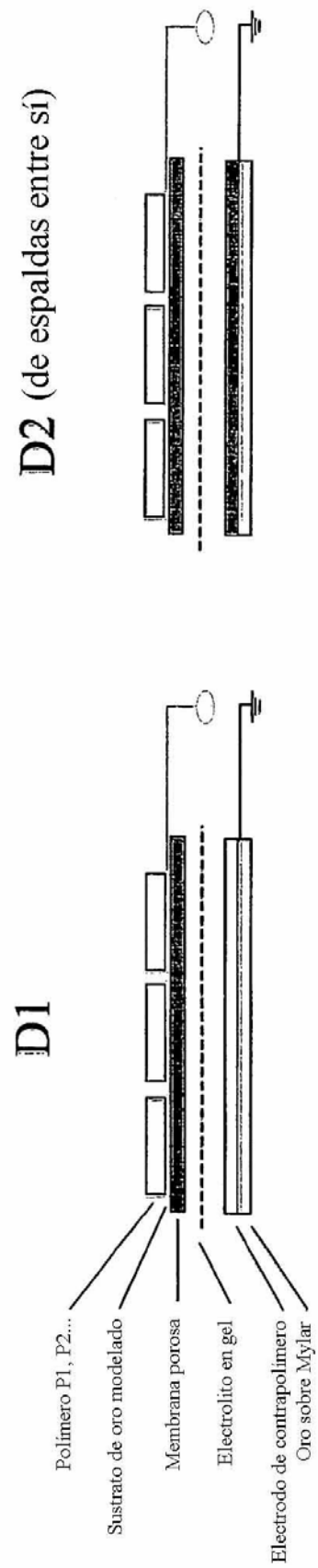


FIG. 35F

34/44

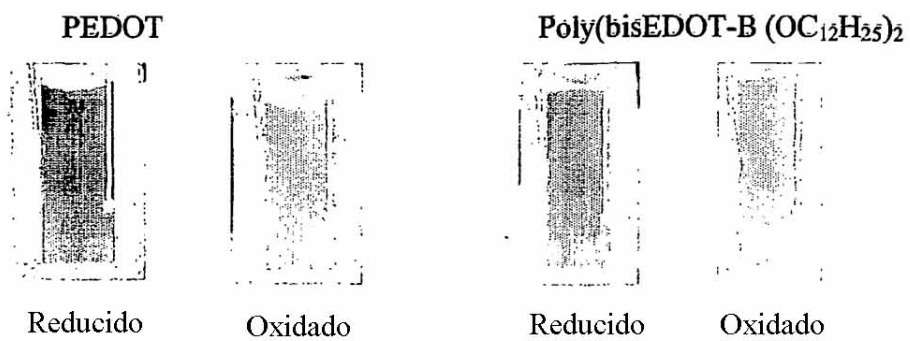


FIG. 36

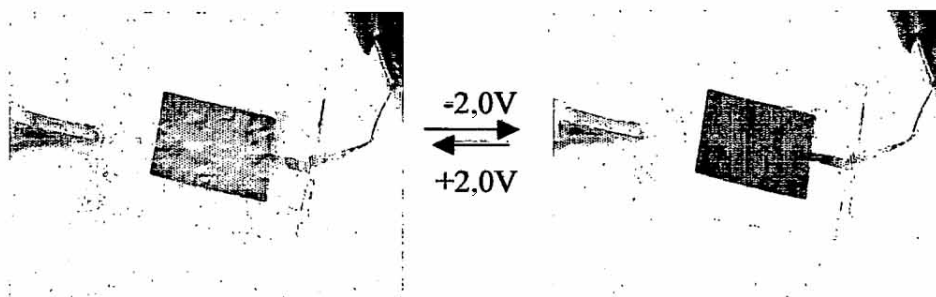


FIG. 37A

35/44

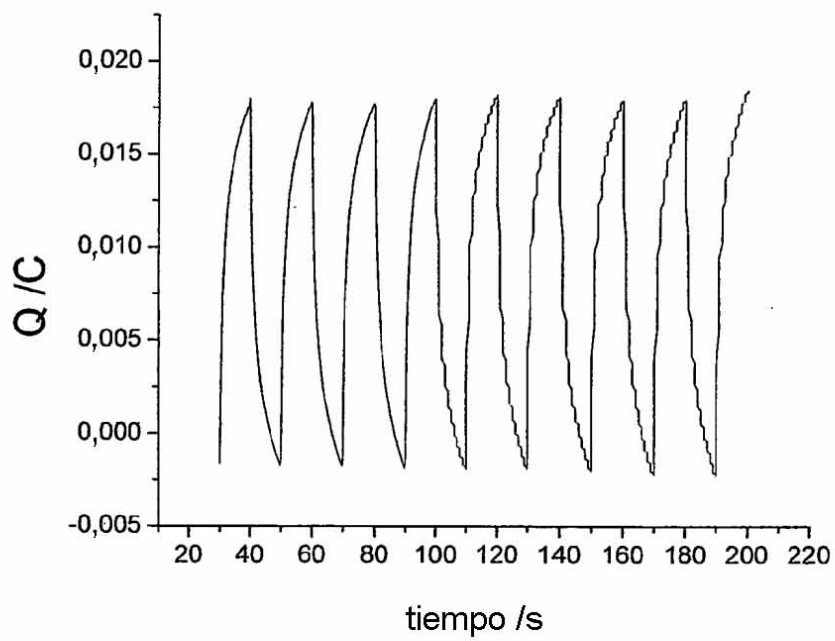


FIG. 37B

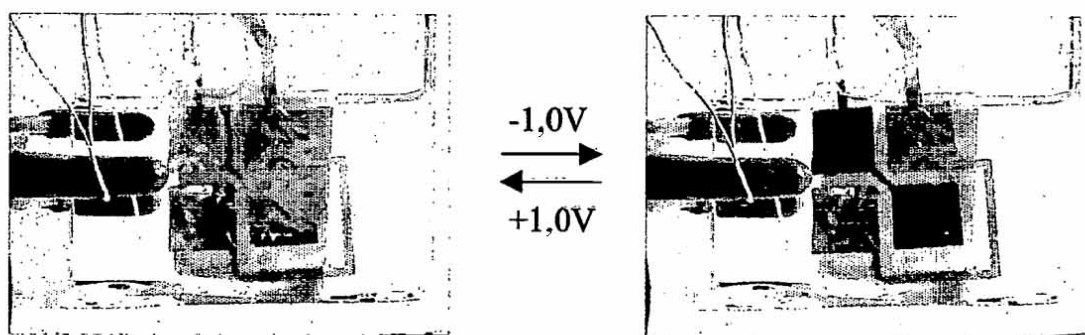


FIG. 38

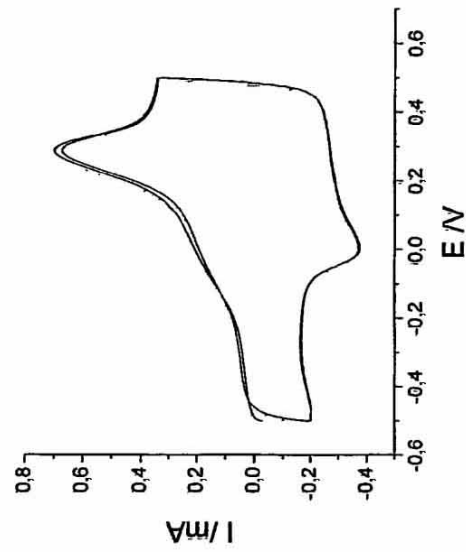


FIG. 39C

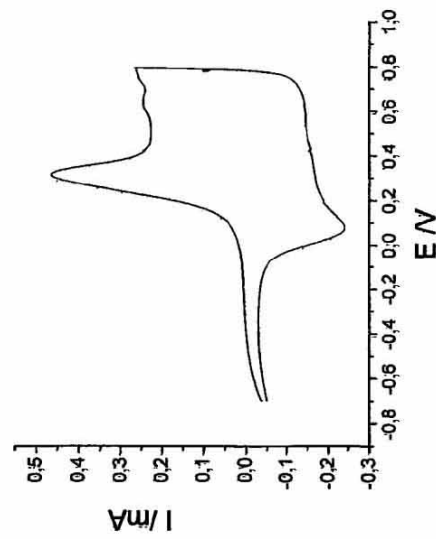


FIG. 39B

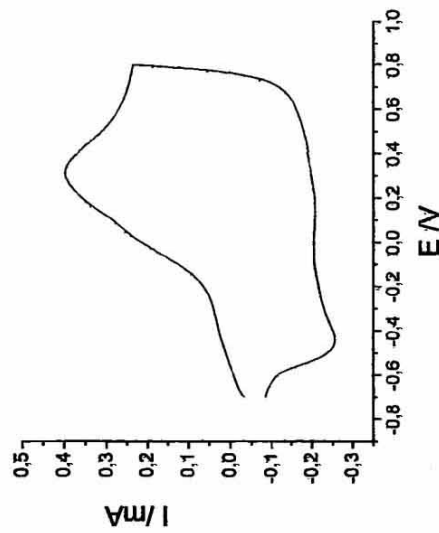


FIG. 39A

37/44

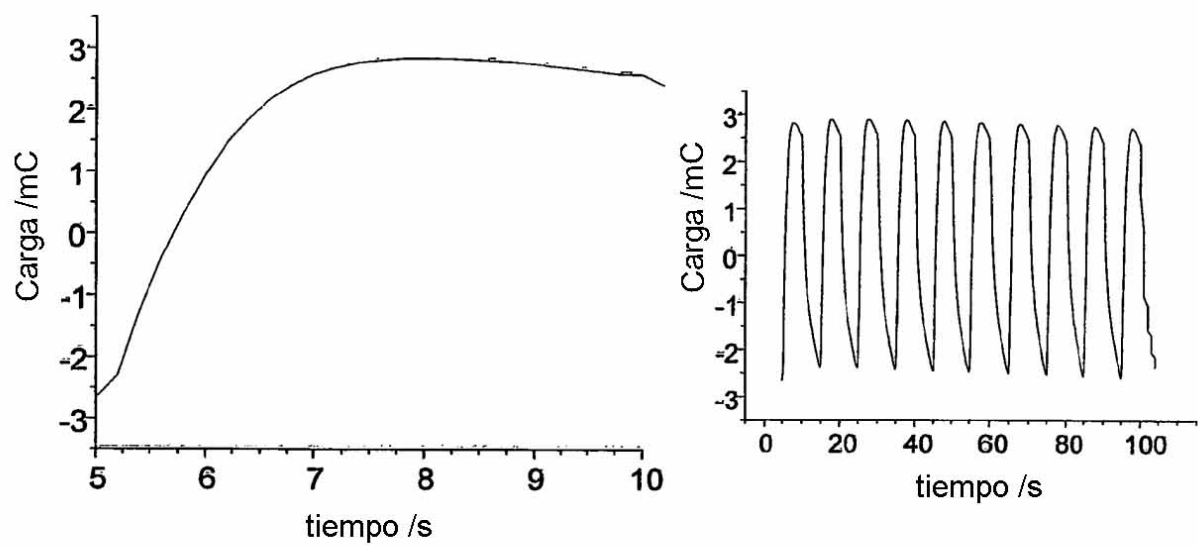


FIG. 40

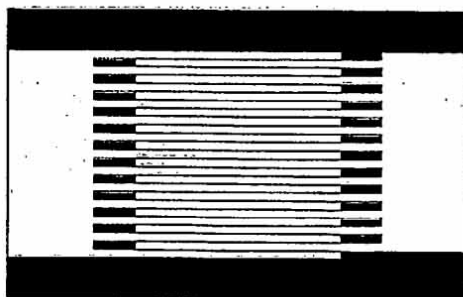


FIG. 41

38/44

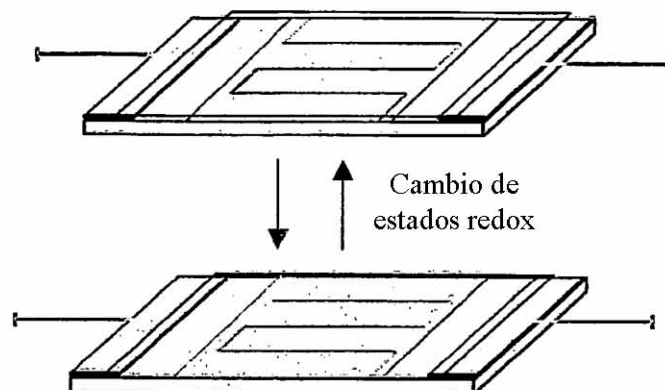


FIG. 42

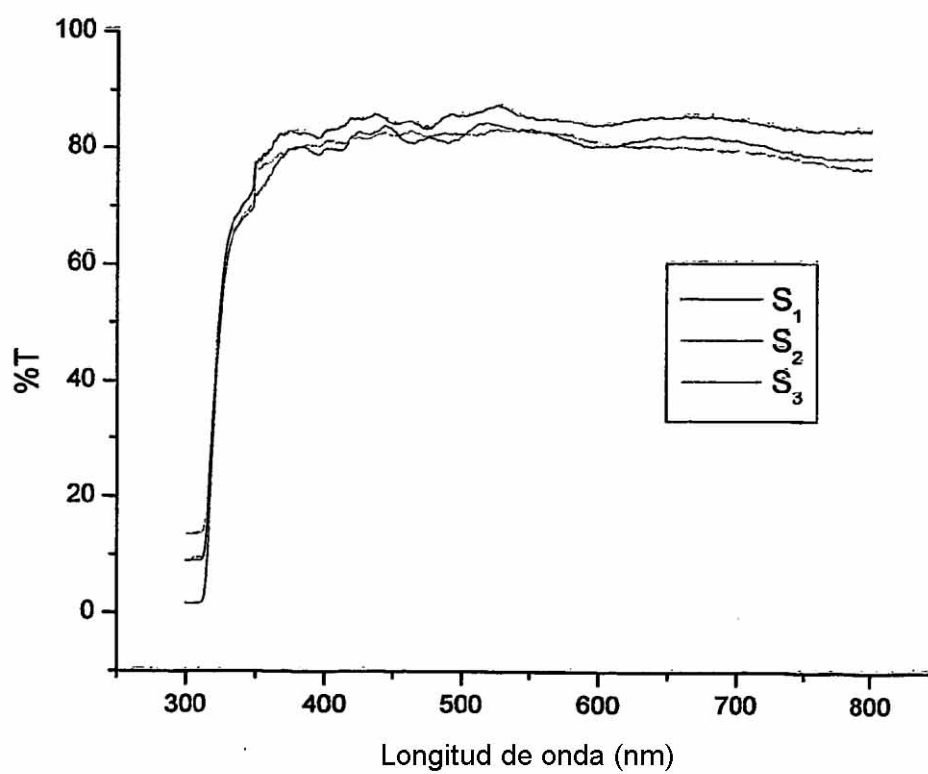


FIG. 43

39/44

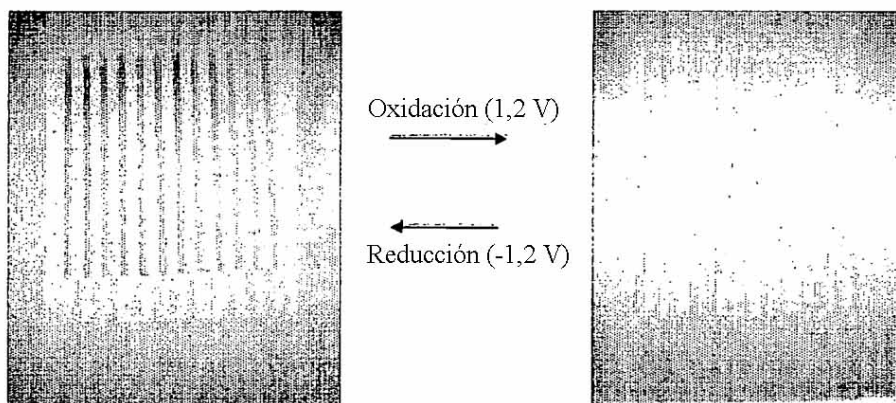


FIG. 44A

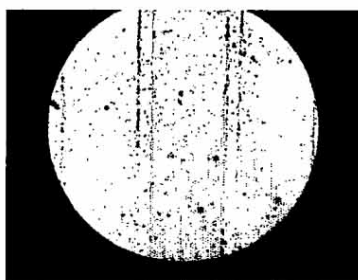


FIG. 44B

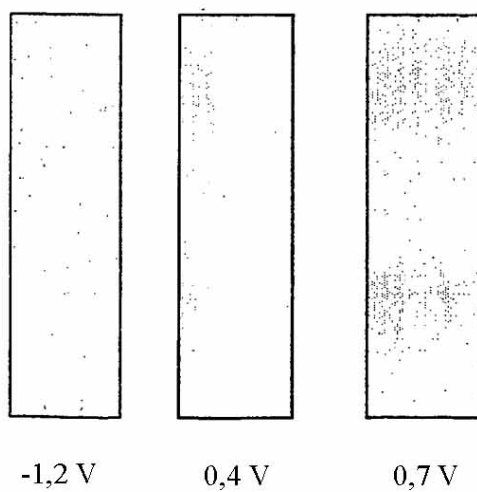


FIG. 45

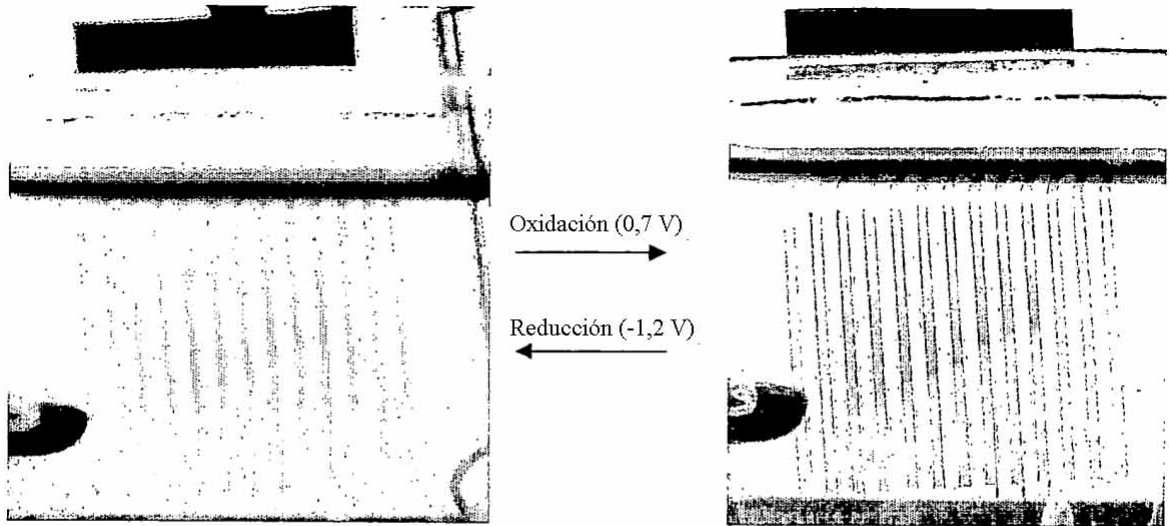
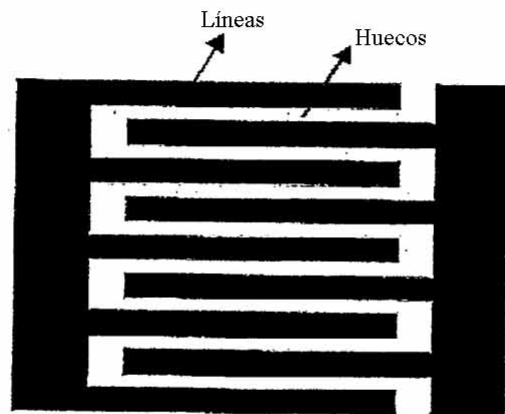


FIG. 46



Región azul: plástico conductor recubierto de ITO
Región blanca: plástico no conductor

FIG. 47

41/44

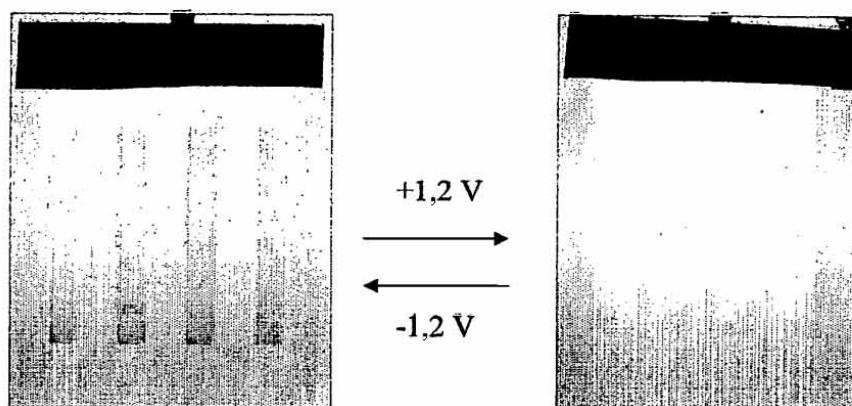


FIG. 48



FIG. 49A



FIG. 49B

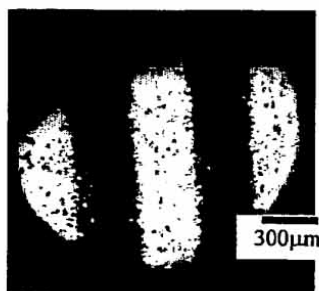


FIG. 50A

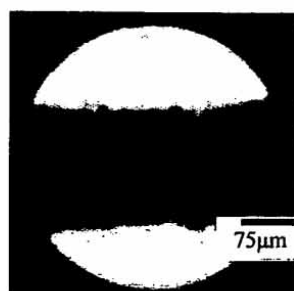


FIG. 50B

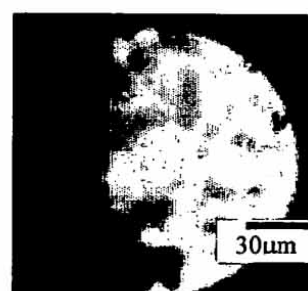


FIG. 50C

42/44

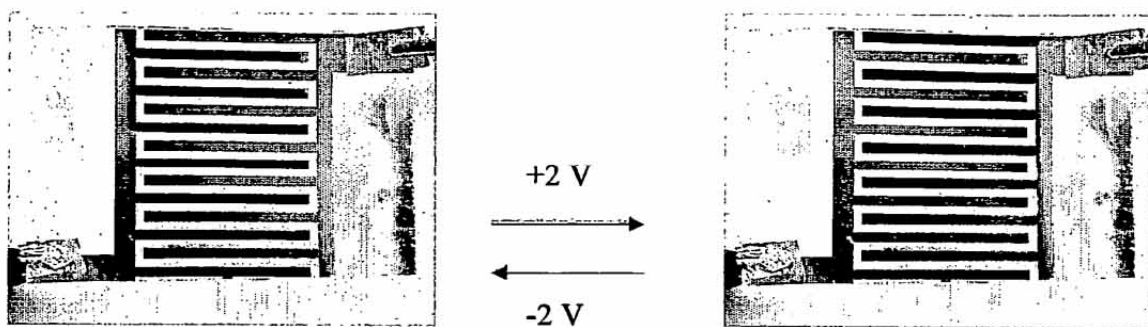


FIG. 51

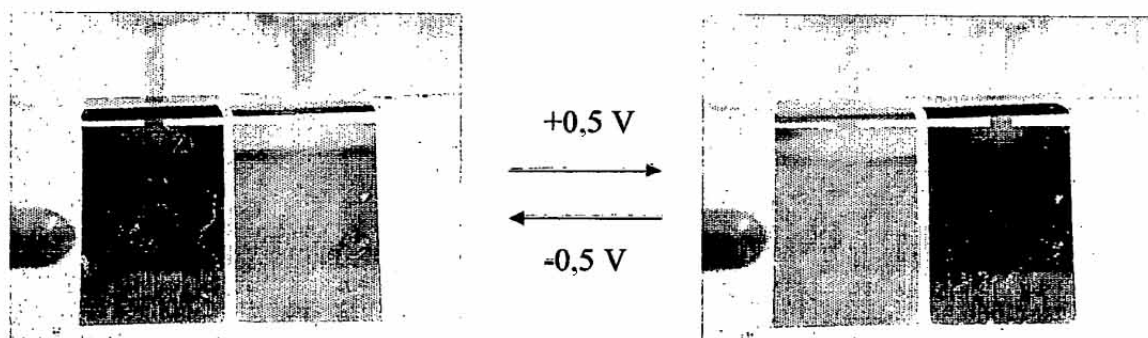


FIG. 52

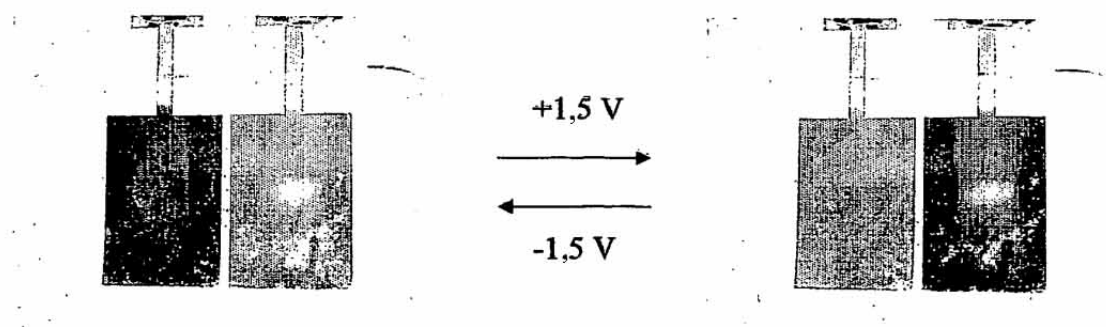


FIG. 53

43/44

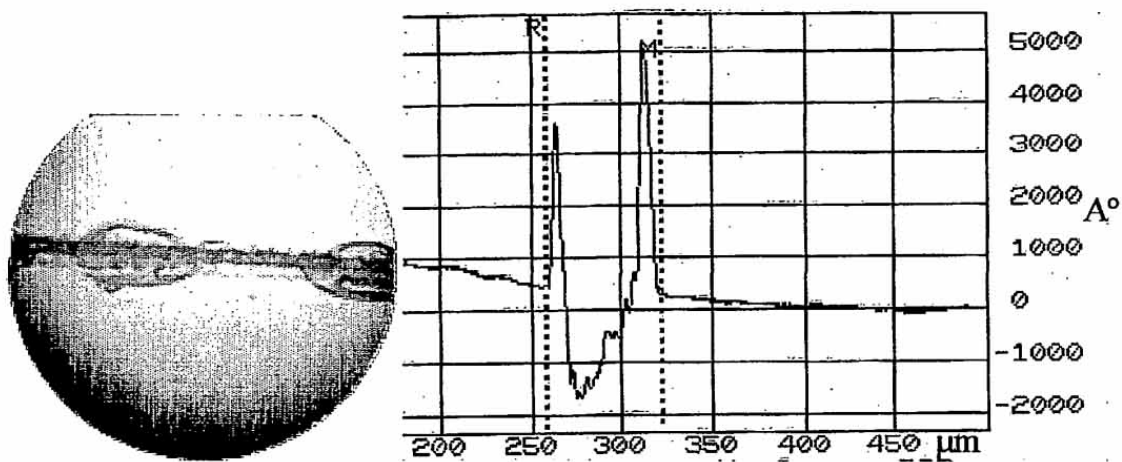


FIG. 54A

FIG. 54B

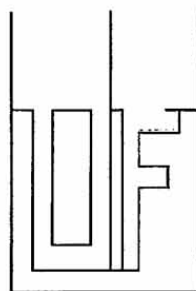


FIG. 55A

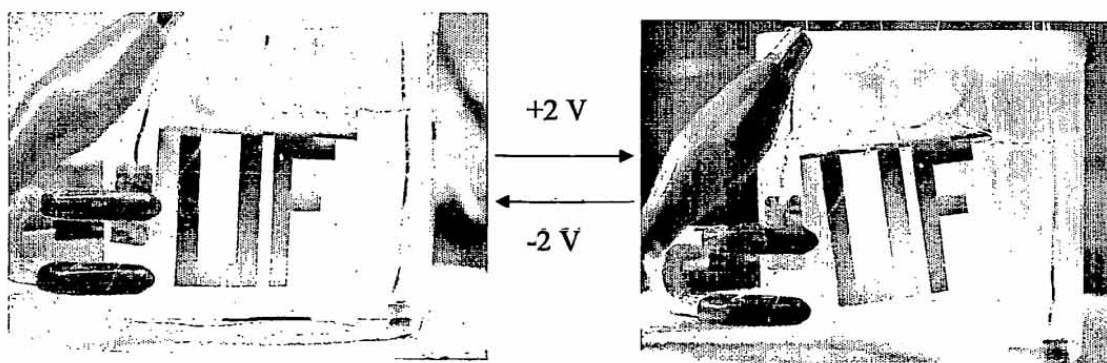


FIG. 55B

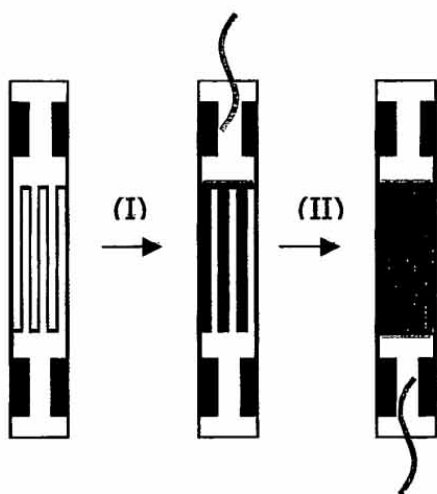


FIG. 56A

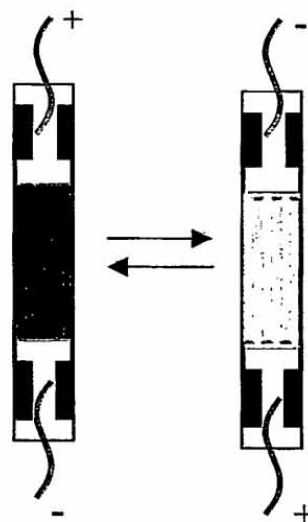


FIG. 56B

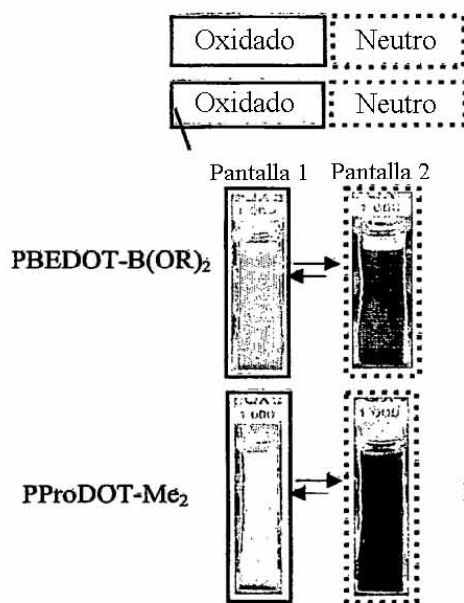


FIG. 57A

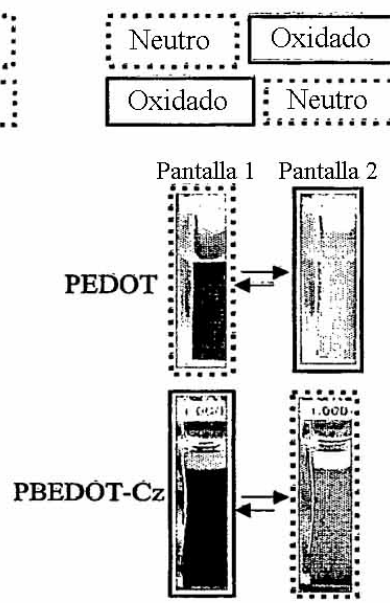


FIG. 57B

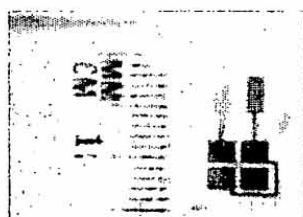


FIG. 58A

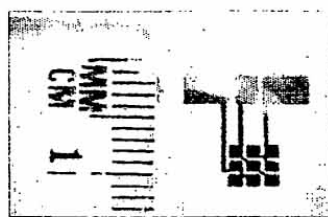


FIG. 58B

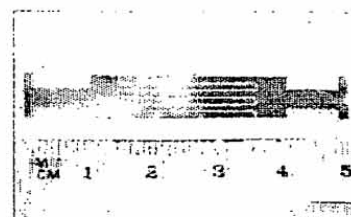


FIG. 58C