*УДК 547.732+* *54.057+* *678.765.8*

**А. Н. Игнашевич*a*, Е. В. Шкляева*b*, Г. Г. Абашев*a,b***

aИнститут технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

bПермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТИЛЕНДОКСИТИОФЕНА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ. (Обзор)**

*В данном обзоре описаны различные методы, используемые для синтеза 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) и его замещенных. Полимер, полученный из EDOT ‑ (PEDOT), является одним из наиболее широко используемых электропроводящих высокомолекулярных гетероциклических соединений, которое часто называют золотым стандартом π-сопряженных электропроводящих полимеров. Хорошо известно, что появление заместителей различной природы в структуре любого органического соединения сказывается на его свойствах. В связи с этим представляет несомненный интерес поиск синтетических подходов для получения замещенных EDOT как перспективных мономеров для получения проводящих олигомеров, полимеров и сополимеров как потенциальных материалов для создания устройств органической электроники.*

**Ключевые слова:** 3,4-этилендиокситиофен, EDOT поли(этилендиокситиофен), PEDOT, хромофоры, электорхимическая полимеризация.

**A. N. Ignashevicha, E. V. Shklyaevab, G. G. Abasheva, b**

aInstitute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

bPerm State National Research University, Perm, Russia

**SYNTHESIS AND USE OF ETHYLENDOXYTHIOPHENE AND ITS SUBSTITUTES. (Overview)**

*This review presents various synthetic approaches to 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and its derivatives. EDOT-based polymer (PEDOT) is one of the most widely used electroconducting high molecular weight heterocyclic compounds and it is often referred as the gold standard of electroconducting π-conjugated polymers. It is well known that embedding of substituents of different nature into the structure of any organic compound affects its properties. Thereby it is of undoubted interest to search new synthetic approaches with an aim to obtain EDOT-based monomers for the further preparation of conducting oligomers, polymers, and copolymers as potential materials for creating organic electronic devices.*

**Key words:** 3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT, poly(ethylenedioxythiophene), PEDOT, chromophores, electrochemical polymerization.

Известно, что 3,4-этилендиокситиофен (EDOT) **1**, впервые синтезированный в 1938 г. по методу, представленном на схеме 1 [1], нашел огромное применение в органической химии и химии материалов.



**Схема 1**

В настоящее время этот гетероцикл интенсивно изучается в качестве строительного блока для синтеза разнообразных π-сопряженных систем, нашедших своё применение в органической электронике [2-10]. Во второй половине 70-х годов в фирме Bayer окислительной полимеризацией EDOT под действием хлорного железа или п-тозилата железа было получено новое политиофеновое производное – поли(этилендиокситиофен) (PEDOT) **2** [11]. На сегодняшний день PEDOT **2** является наиболее широко используемым электропроводящим гетероциклическим полимером, особенно в виде суспензии с поли(стиролсульфокислотой) (EDOT-PSS), который часто называют «золотым стандартом» электропроводящих полимеров.

: 

Рис. 1 Структурные формулы EDOT (1) и PEDOT (2)

В настоящее время 3,4-этилендиокситиофен **1** производится в больших количествах, так фирма Bayer производит его в промышленных масштабах, которые измеряются тоннами. Торговое название EDOT – BAYETRON M (М-мономер или monomer CleviosMU2). Для синтеза используется метод, близкий к методу, показанному на схеме 2 [11]:



**Схема 2**

Известен другой синтетический подход к синтезу EDOT на основе диина **3**, который, в свою очередь, был синтезирован в три стадии из бромаля (схема 3). Этот способ получения EDOT состоит в последовательном взаимодействи диина 3 с дихлоридом цирконоцена, сульфурил хлоридом и бутиллитием. Заключительная стадия в этом методе состоит в снятии триметилсилильных групп действием фторида тетрабутиламмония (TBAF) на полученный 2,5-ди(триметилсилил)-3,4-этилендиокситиофен (схема 4) [12].



**Схема 3**



**Схема 4**

Кроме того, запатентованы методы получения 3,4-этилендиокситиофена трансэтерификацией 3,4-диметокситиофена **4** (схема 5) [13]ио-алкилированием этиленгликоля действием 3,4-бромитиофена **5** (схема 6) [14].



**Схема 5**



**Схема 6**

На схеме 7 показан синтетический подход к получению ЕДОТ **1**, подробно описанный в работе[15]. Первоначально оксиран **6**, полученный из коммерчески доступного *цис*-бут-2-ен-1,4-диола, вступает в реакцию с 2-бромэтанолом **7**, далее происходит внутримолекулярная этерификация с образованием диоксинового цикла (соединение **8**). Снятие бензильной защиты с гидроксильных групп гидрированием на Pd/C превращало **8** в 2,3-бис(гидроксиметил)-1,4-диоксан **9**, который, в свою очередь, был мезилирован с образованием 2,3-бис(метансульфонилоксиметил)-1,4-диоксана **10**. Дальнейшее взаимодействием бисмезилата **10** с девятиводным сульфидом натрия (Na2S\*9H2O) приводило к образованию тетрагидро-3,4-этилендиокситиофена **11**, дегидрированим которого с помощью 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ) был получен EDOT **1** выходом 40%.



**Схема 7**

Позже этими же авторами 3,4-этилендиокситиофен был синтезирован из коммерчески доступного 2,3-бутандиона **12** с помощью двухстадийного метода, состоящего в первоначальном синтезе диацеталя **13** и его дальнейшей циклизации под действием серы в о-дихлорбензоле (схема 8). В качестве каталитической добавки авторами были проверены такие соединения как DBU, NaOAc, CSA, CuI. Температуру процесса изменяли в интервале 160-180оС, время реакции ‑ в интервале1-6 ч. Наибольший выход EDOT **1** (37%) был достигнут в следующих условиях: 0.1 экв. CuI, t =180oC, длительность реакции ‑ 6 ч [16].



**Схема 8**

Данный метод был основан на предварительно выполненном ретросинтетическом анализе, представленном на схеме 9, но предполагаемый 2,3-диметилен-1,4-диоксан **14** не был получен.



**Схема 9**

Авторами был предложен возможный механизм этого превращения (схема 10). 2,3-По мнению авторов 2,3-диметилен-1,4-диоксан **14** образуется из 2,3-диметокси-2,3-диметил-1,4-диоксана **13** вместе с удалением MeOH. Нуклеофильная реакция 2,3-диметилен-1,4-диоксана **14** с S8 ведёт к образованию промежуточного соединения **15**, внутримолекулярная циклизация которого приводит к следующему интермедиату **16**, этот процесс сопровождается отщеплением S6. Последующее отщепление H2S завершает процесс образованием целевого продукта ‑ EDOT **1**. Авторы предполагают, что CuI действует как мягкая кислота Льюиса, способствующая отщеплению MeOH и раскрытию циклической молекулы ромбической серы S8.



**Схема 10**

Выполненные разными группами исследования показывали, что молекула EDOT **1** обладает планарной и жесткой структурой, что является результатом внутримолекулярного взаимодействия между атомом серы и ближайшим атомом кислорода, вследствие чего этот гетероцикл является сильным донором электронов. Благодаря плоской структуре фрагменты EDOT могут приближается друг к другу в процессе полимеризации, образуя пространственные структуры, показанные на рис. 2 [17]. За счет того, что EDOT обладает высокой электронной плотностью, он легко окисляется, в процессе хранения он постепенно темнеет на воздухе, а также EDOT темнеет при освещении.

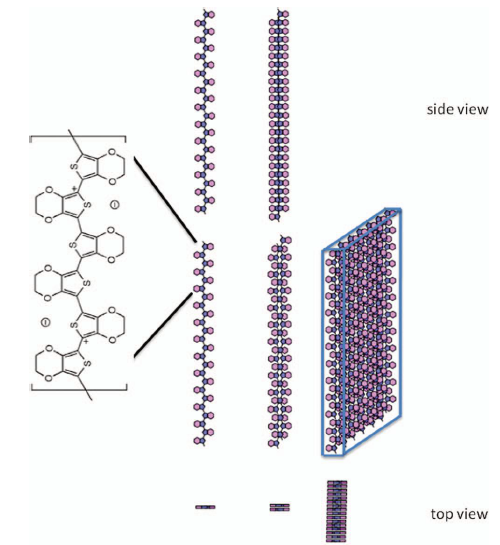


Рис 2. Схематические диаграммы, показывающие геометрию и построение одиночных цепей PEDOT, а также двухцепочечных молекулярных комплексов PEDOT и листов PEDOT

Первоначальная цель получения PEDOT состояла в получении растворимого проводящего полимерного материала, в котором не было бы нежелательных α,β-, α,β’- и β,β’ -взаимодействий вне основной цепи полимера. Однако полученный стандартной процедурой химического и электрохимического окисления 3,4-этилендиокситиофена полимер оказался нерастворимым. Полученный полимер проявил ряд очень интересных свойств, в частности, он обладал очень высокой проводимостью (около 300 С/см), был практически прозрачен в тонких, окисленных пленках и очень устойчив в окисленном состоянии. Проблема растворимости была решена за счет применения допанта ‑ водорастворимой поли(стиролсульфоновой кислоты) (PSS). В результате получилась хорошая водорастворимая полиэлектролитная система с хорошими пленкообразующими свойствами, хорошей проводимостью (около 10 С/см), высокой светопроницаемостью в видимой области спектра и исключительной устойчивостью. Пленки, полученные на основе PEDOT/PSS, могут быть выдержаны практически без изменений при температуре 100°С в течение 1000 часов. Результат – минимальная потеря проводимости.

На рис. 3 представлены кристаллические структуры чистых, слегка и сильно допированных добавлением PSS кристаллов PEDOT: плоскости нелегированного PEDOT (а, б), плоскости слабо допированного PEDOT (в, г), плоскости с сильно допированными PEDOT (д, е). Пунктирные линии показывают кристаллические решетки. Для ясности изображения атомы водорода были удалены [18].

|  |  |
| --- | --- |
| **а)Картинки по запросу crystal structure of pedot** | **б)Картинки по запросу crystal structure of pedot** |
| Картинки по запросу crystal structure of pedot  **в)** | Картинки по запросу crystal structure of pedot  **г)** |
| **Картинки по запросу crystal structure of pedot**  **д)** | **Картинки по запросу crystal structure of pedot**  **е)** |

Рис. 3. Кристаллические структуры чистых, слегка и сильно легированных кристаллов PEDOT.

Анализ распределения электронной плотности и степени переноса заряда в PEDOT, допированном PSS (PEDOT: PSS), показан на рис. 4. Распределение электронной плотности в чистом PEDOT и чистой PSS представлены схемой **а**. На схеме **b** показано распределение электронной плотности в слабо допированном PSS PEDOT, а на схеме **c** ‑ в сильно допированном PEDOT:PSS. Изображения граничных орбиталей HOMO-LUMO представлены на схемах **d**. Атомные заряды водорода не показаны для легкости восприятия.

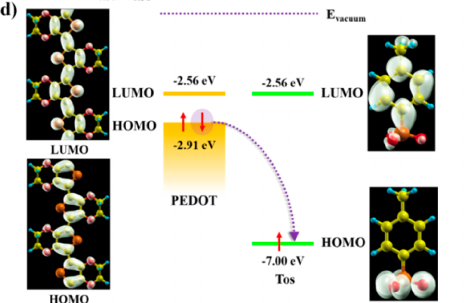
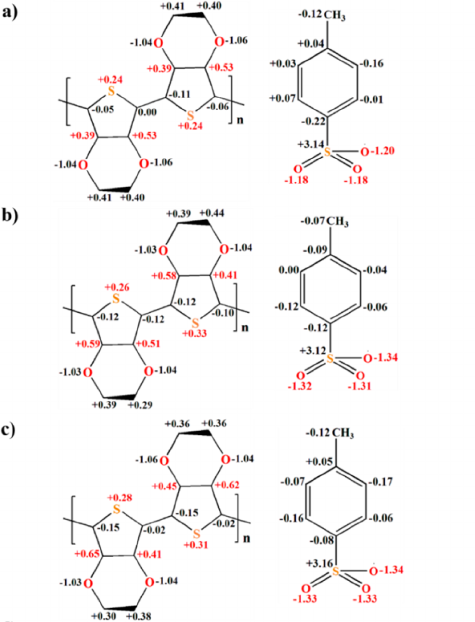


Рис. 4. Анализ распределения электронных плотностей и схематическая иллюстрация переноса заряда в легированном PEDOT: PSS

В конце XIX века внимание химиков-синтетиков было обращено на синтез 3,4-этилендиокситиофенов, содержащих заместители в диоксановом цикле, а также на получение полимеров на основе таких замещенных EDOT. Сообщается о получении и свойствах алкилзамещенных поли(3,4-алкилендиокситиофенов), синтезированных электрохимически с использованием мономеров ‑ замещеннных 3,4-алкилендиокситиофенов (схема 11). В структуру таких соединений вводили разные по природе терминальные группы, так были получены (2-метил-2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин (EDOT-Me) **17**, 2-тетрадецил-2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин (EDOT-C14H29) **18**, 2-фенил-2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин (EDOT-Ph) **19**). Кроме того меняли либо размер алкилендиоксильного кольца (3,4-дигидро-2H-тиено[3,4-b][1,4]диоксепин (ProDOT) **20**, 3-метил-3,4-дигидро-2H-тиено[3,4-b][1,4]диоксепин (ProDOT-Me) **21**, 2,3,4,5-тетрагидротиено[3,4-b][1,4]диоксоцин (BuDOT) **22** и 5,10-дигидробензо[f]тиено[3,4-b][1,4]диоксоцин (BuDOT-Xyl) **23**) [19].

Общий подход к синтезу таких мономеров показан на схеме 11. О-алкилированием диэтилового эфира 3,4-дигидрокситиофен-2,5-дикарбоновой кислоты **24** действием α,ω-дибромпроизводными были получены соответствующие диэтиловые эфиры 2,5-тиофендикарбоновых кислот, структура которых содержит диоксиновый или диоксипиновый циклы, конденсированные с молекулой тиофена в положениях 3 и 4.. Затем эфиры омыляли, декарбоксилировали нагреванием с CuO в хинолине, что заканчивалось образованием соответствующих целевых мономеров **17**-**20**.



**Схема 11**

Оптические и электрохимические исследования показали, что природа замещения в исходном мономере мало влияет на степень сопряжения основной цепи получаемого полимера, о чем свидетельствуют значения запрещенных зон, которые были определены для всех полимеров и которые составили примерно 1,7 эВ (onset = 730 нм). Эти электрохромные полимеры переключаются с относительно прозрачного светло-зеленого цвета в окисленной форме на непрозрачный темно-синий цвет в восстановленной форме, демонстрируя при этом высокие коэффициенты электрохромной контрастности.

В работе [20] для синтеза замещенных EDOT **20** был использован двойной метод Мицуноби, который повышает выход конечных продуктов **25-28** до 95% (Схема 12). Такой высокий выход достигается за счет применения в реакции диэтилазодикарбоксилата – EtOC(O)N=NCOOEt (DEAD), как катализатора:



**Схема 12**

Трансэтерификацией 3,4-диметокситиофена **29** под действием замещенных пирокатехинов получен 3,4-фенилендиокситиофен (PheDOT) **30** и его замещенные **31**, **32**, которые можно рассматривать как бензольные аналоги 3,4-этилендиокситиофена **1** (схема 13) [21].



**Схема 13**

Блок (PheDOT) похож на блок EDOT с точки зрения планарности и стерических взаимодействий, но имеет несколько иные электронные свойства из-за присутствия конденсированного фенильного кольца, обладающего слабыми электроакцепторными свойствами. Такое звено было впервые включено в растворимые чередующиеся сополимеры посредством сополимеризации ароматических карбо- и гетероциклических мономеров под действием ацетата палладия и пивалевой кислоты в среде диметилацетата, при этом PheDOT может выступать либо как гетарен с незамещенными положениями 2 и 5 тиофенового цикла, либо как 2,5-дигалогензамещенный гетероцикл [22]. Эти полимеры представляют собой эффективные электрохромы, которые обладают ярким цветом в нейтральных состояниях. и становятся бесцветными и прозрачными в окисленных состояниях. Пленки, полученные методом распыления, очень устойчивы к переключению окислительно-восстановительного потенциала, демонстрируя снижение контрастности только на 1% после 2000 переключений.

*Ng et al.* предприняли попытку синтеза гидроксиметилированного производного этилендиокситиофена **33** [23]. Как показано на схеме 14, взаимодействием эпихлоргидрина с диэтиловым эфиром 3,4-дигидрокси-2,5-тиофендикарбоновой кислоты **24** приводит к образованию двух изомеров: 3,4-(гидроксиметил)этилендиокситиофена (EDOTM) **33** и 3,4-(2-гидроски)пропилендиокситиофена **34**.



**Схема 14**

Дальнейшая функционализация EDOTM **33** была выполнена по гидроксильной группе этого соединения действием галоидного алкила разной природы на предварительно полученный алкоголят натрия (схема 15) [24-26].



**Схема 15**

Поли(2-хлорметил-2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин) **42.** который можно рассматривать как замещенный поли(3,4-этилендиоксиофен), синтезирован электрохимически в условиях потенциостатической полимеризации его мономера **41** (EDOT-MeCl), полученного по схеме 16. Тонкая пленка полимера **42** показала хорошую обратимую окислительно-восстановительную активность, замечательные емкостные свойства, хорошую термическую стабильность (до 375оС) [27].



**Схема 16**

Кроме того, мономер **41** может участвовать в пост-функционализации в качестве универсального строительного блока для получения другого класса замещенных 3,4-этилендиокситиофенов, содержащих, например, триазолы. Атом галогена в EDOT-MeCl **41** претерпевает нуклеофильное замещение с образованием соответствующего азидометил-EDOT (N3-EDOT) **43** (схема 17) [28]. Для получения функционализированных мономерных звеньев N3-EDOT **43** был преобразован в соответствующие 1,2,3-триазоло-замещенные EDOT **45-52** посредством «клик»-реакции с концевыми алкинами **44**, при этом выходы конечных продуктов составили 37–84%.



**Схема 17**

Изменяя гетероатом в сопряженной основной цепи или периферийном кольце, можно реализовать настройку и контроль электронных свойств получаемого соединения, поэтому многие исследовательские группы обратили внимание на разработку аналогов EDOT. [29]. На рисунке 5 представлены серосодержащие аналоги 3,4-этилендиокситиофена ‑ 3,4-этилендитиатиофен (EDTT) **53**, тиено[3,4-b]-1,4-оксатиан (EOTT) **54**.



Рис. 5. Аналоги EDOT c замещенными гетероатомами.

Такие родственные 3,4-этилендиокситиофену соединения могут быть получены, в частности, по методу, представленном на схеме 18 [30].



**Схема 18**

Полимер, полученный на основе соединения **53**, в котором все атомы кислорода заменены на атомы серы, обладает гораздо большим значением ширины запрещенной зоны, а его максимумы поглощения претерпевают гипсохромное смещение по сравнению с положениями максимумов поглощения в PEDOT **2**, о чем сообщалось в некоторых исследованиях. Причинами могут являться стерическое отталкивание атомов серы между соседними мономерными звеньями EDTT, которые приводят к искажению π-сопряженной основной цепи. Tиено [3,4-b]1,4-оксатиан (EOTT) **54** - промежуточный между EDOT и EDTT, был впервые синтезирован группой *Roncali* в 2002 году [31]. В этой структуре только один атом кислорода EDOT в этилендиоксидном мостике заменен на серу. Как и ожидалось, электрохимические и оптические свойства мономера и полученного полимера оказались промежуточными между характеристиками их исходных систем, PEDOT и PEDTT.

В целях уменьшения ширины запрещенной зоны полимеров получен селеновый аналог - 3,4-этилендиоксиселенофен (EDOS) **55** [32] и 3,4-этилендитиоселенофен (EDTS) **56** [33] (схема 19).



**Схема 19**

Таким образом, 3,4-этилендилкситиофен и его аналоги, в первую очередь представляют интерес для получения соответствующих поли(3,4-этилендиокситиофенов), представляющих собой проводящие полимеры с наибольшими перспективами в области органической электроники, благодаря сочетанию их характеристик, таких как проводимость, стабильность, прозрачность и биосовместимость. PEDOT, стабилизированный полистиролсульфонатами (PEDOT: PSS), считается «рабочей лошадкой» органической электроники и биоэлектроники и одним из наиболее важных проводящих полимеров [34]. Тем не менее, применение PEDOT:PSS и его аналогов обладает некоторыми ограничениями, связанными с их низкой способностью к биофункционализации. Замещенные EDOT и PEDOT, полученные в настоящее время, трудно модифицировать для придания им биосовместимости с живыми средами. В связи с этим, синтез и исследование мономеров ‑ замещенных аналогов 3,4-этилендилкситиофена (EDOT) представляет важную задачу, так как изменения свойств мономеров закономерно меняет свойства полимеров и сополимеров, получаемых на их основе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края*

**Библиографический список**

1. *Guha P. C., Iyer B. H.* Attempt towards the synthesis of cantharidin// Journal of Indian Institute of Science. 1938. V.21. P. 115-118.
2. *Turbiez M., Frère P., Allain M., Videlot C., Ackermann J., Roncali J.* Design of Organic Semiconductors: Tuning the Electronic Properties of π-Conjugated Oligothiophenes with the 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Building Block. Chemistry// A European Journal. 2005. V.11, № 12. P. 3742–3752.
3. *Cansu Ergun E. G., Eroglu D.* An electrochemically and optically stable electrochromic polymer film based on EDOT and 1,2,3,4-tetrahydrophenazine// Organic Electronics, 2019. V. 75. P. 105398.
4. *Liu F., Bai J., Yu G., Ma F., Hou Y., Niu H.* Synthesis, electrochromic properties and flash memory behaviors of novel D-A-D polyazomethines containing EDOT and thiophene units// Organic Electronics 2019. P. 105538.
5. *Hayashi S., Yamamoto S., Koizumi T.* Effects of molecular weight on the optical and electrochemical properties of EDOT-based π-conjugated polymers// Scientific Reports. 2017. V. 7, № 1.
6. *Hu B., Zhang X., Liu J., Chen X., Zhao J., Jin L.* Effects of the redox group of carbazole-EDOT derivatives on their electrochemical and spectroelectrochemical properties// Synthetic Metals. 2017. V. 228. P. 70–78.
7. *Shi J., Zhu X., Xu P., Zhu M., Guo Y., He Y., Meng H.* A Redox-Dependent Electrochromic Material:Tetri-EDOT Substituted Thieno[3,2-b]thiophene// Macromolecular Rapid Communications, 2016. V. 37, № 16. P. 1344–1351.
8. *Xue Y., Xue Z., Zhang W., Zhang W., Chen S., Lin K., Xu J.* Effects on optoelectronic performances of EDOT end-capped oligomers and electrochromic polymers by varying thienothiophene cores// Journal of Electroanalytical Chemistry. 2019. V. 834. P. 150-160.
9. *Singhal S., Patra A.* Benzothiadiazole Bridged EDOT Based Donor-Acceptor Polymer with Tunable Optical, Electrochemical, Morphology and Electrochromic Performance: Effect of Solvent and Electrolyte// Physical Chemistry Chemical Physics. 2020.
10. *Parr Z. S., Rashid R. B., Paulsen B. D., Poggi B., Tan E., Freeley M., Nielsen, C. B.* Semiconducting Small Molecules as Active Materials for pType Accumulation Mode Organic Electrochemical Transistors// Advanced Electronic Materials, 2020. P. 2000215.
11. *Groenedaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartrzik H., Reynolds J. R.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future// Advanced Materials. 2000. V.12, № 7. P. 481-494.
12. *Das S., Dutta P. K., Panda S., Zade S. S.* 3,4-Ethylenedioxythiophene and 3,4-Ethylenedioxyselenophene: Synthesis and Reactivity of C-Si Bond// Journal of Organic Chemistry. 2010. V. 75. P. 4868–4871.
13. *Patent;* Nippon Karitto Corporation; Koga, Minekaju; Nishiyama, Masaki; Yisikita, Yoshihito; Kiryu, Toshiyuki; Yamaguchi, Yoji; (23 pag.); KR101558628; (2015); (B1) Korean.
14. *Patent;* TOSOH CORPORATION; YANO, HIROKAZU; (11 pg.); JP5663871; (2015); (B2) Japanese
15. *Shimizu M., Hachiya I., Matsumoto T., Inagaki T., Takahashi A.* Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) from (Z)-But-2-ene-1,4-diol or But-2-yne-1,4-diol// Heterocycles. 2010. V. 82, № 1. P. 449-460.
16. *Shimizu M., Hachiya I., Yamamoto T., Inagaki T., Matsumoto T., Takahashi A., Mizota I.* Two-Step Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) from 2,3-Butanedione// Heterocycles. 2014.V. 88, №1. P. 607-612.
17. *Wu J.* Morphology of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Thin Films, Crystals, Cubic Phases, Fibers and Tubes// Material Science. 2011.
18. *Shi W., Zhao T., Xi J., Wang D., Shuai Z.* Unravelling Doping Effects on PEDOT at the Molecular Level: From Geometry to Thermoelectric Transport Properties// Journal of the American Chemical Society. 2015. V. 137. P. 12929-12938.
19. *Kumar A., Welsh D. M., Morvant M. C., Piroux F., Abboud K. A., Reynolds J. R.* Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios// Chemistry of Materials, 1998. V. 10, № 3. P. 896–902.
20. *Zong K., Madridal L., Groendendaal L. B., Reynolds J.R.* 3,4-Alkylenedioxy ring formation via double Mitsunobu reaction: an efficient route for the systhesis of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and 3,4-propylenedioxythiophene (ProDOT) derivatives as monomers for electron-rich conducting polymers// Chemical Communications. 2002. V. 21. P. 2498-2499.
21. *Roquet S., Leriche P., Perepichka I., Jousselme B., Levillain E., Frère P., Roncali J.* 3,4-Phenylenedioxythiophene (PheDOT): a novel platform for the synthesis of planar substituted π–donor conjugated systems// Journal of Materials Chemistry. 2004. V. 14, № 9. P. 1396–1400.
22. *Ponder J. F., Schmatz B., Hernandez J. L., Reynolds J. R.* Soluble phenylenedioxythiophene copolymers via direct (hetero)arylation polymerization: a revived monomer for organic electronics// Journal of Materials Chemistry C. 2018. V. 6, № 5. P. 1064–1070.
23. *Ng S. C., Chan H. S. O., Yu W.-L.* Synthesis and characterization of electrically conducting copolymers of ethylenedioxythiophene and 1,3-propylenedioxythiophene with functional substituents// Journal of Materials Science Letters. 1997. V. 16, №10. P. 809–811.
24. *Besbes M., Trippé G., Leviallain E., Mazari M., Le Derf F., Perepichka I. F., Roncali J*. Rapid and Efficient Post-Polymerization Functionalization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives on an Electrode Surface// Advanced Materials. 2001. V. 13, № 16. P. 1249–1252.
25. *Krishnamoorthy K., Kanungo M., Contractor A. Q., Kumar A.* Electrochromic polymer based on a rigid cyanobiphenyl substituted 3,4-ethylenedioxythiophene// Synthetic Metals, 2001. V. 124, № 2-3. P. 471–475.
26. *Krishnamoorthy K., Ambade A. V., Mishra S. P., Kanungo M., Contractor A., Kumar A.* Dendronized electrochromic polymer based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)// Polymer. 2002. V. 43, № 24. P. 6465–6470.
27. *Zhang L., Wen Y., Yao Y., Duan X., Xu J., Wang X.* Electrosynthesis, Characterization, and Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derivative with a Chloromethyl Functionality// Journal of Applied Polymer Science. 2013. V.130, № 4. P. 39478.
28. *Bu H.-B., Götz G., Reinold E., Vogt A., Schmid, S. Segura J. L., Bäuerle P.* Efficient post-polymerization functionalization of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) via “click”-reaction// Tetrahedron. 2011. V. 67, № 6. P. 1114–1125.
29. *Wang Z., Xu J., Lu B., Zhang S., Qin L., Mo D., Zhen S.* Poly(thieno[3,4-b]-1,4-oxathiane): Medium Effect on Electropolymerization and Electrochromic Performance// Langmuir. 2014. V. 30, № 51. P. 15581–15589.
30. *. Darmanin T., Laugier J.-P., Orange F., Guittard F*. Influence of the monomer structure and electrochemical parameters on the formation of nanotubes with parahydrophobic properties (high water adhesion) by a templateless electropolymerization process// Journal of Colloid and Interface Science. 2016. V. 466. P. 413–424.
31. *Blanchard P., Cappon A., Levillain E., Nicolas Y., Frère P., Roncali, J.* Thieno[3,4-b]-1,4-oxathiane:  An Unsymmetrical Sulfur Analogue of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a Building Block for Linear π-Conjugated Systems// Organic Letters. 2002. V. 4, №4. P. 607–609.
32. *Li M., Sheynin Y., Patra A., Bendikov M.* Tuning the Electrochromic Properties of Poly(alkyl-3,4-ethylenedioxyselenophenes) Having High Contrast Ratio and Coloration Efficiency// Chemistry of Materials. 2009.V. 21, № 12. P. 2482–2488.
33. *Wijsboom Y. H., Patra A., Zade S. S., Sheynin Y., Li M., Shimon L. J. W., Bendikov M.* Controlling Rigidity and Planarity in Conjugated Polymers: Poly(3,4-ethylenedithioselenophene)// Angewandte Chemie, 2009. V. 121, № 30. P. 5551–5555.
34. *Modarresi M., Mehandzhiyski A., Fahlman M., Tybrandt K., Zozoulenko I.* Microscopic Understanding of the Granular Structure and the Swelling of PEDOT:PSS// Macromolecules. 2020. V. 53. P. 6267−6278.

**References**

1. Guha, P. C. and Iyer, B. H*.* (1938), “Attempt towards the synthesis of cantharidin”, *Journal of Indian Institute of Science*. Vol.21. pp. 115-118.
2. Turbiez, M., Frère, P., Allain, M., Videlot, C., Ackermann, J. and Roncali, J. (2005), “Design of Organic Semiconductors: Tuning the Electronic Properties of π-Conjugated Oligothiophenes with the 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Building Block. Chemistry”, *A European Journal*. Vol.11, no 12. pp. 3742–3752.
3. Cansu Ergun, E. G. and Eroglu*,* D. (2019), *“*An electrochemically and optically stable electrochromic polymer film based on EDOT and 1,2,3,4-tetrahydrophenazine”, *Organic Electronics*. Vol. 75. pp. 105398.
4. Liu, F., Bai, J., Yu, G., Ma, F., Hou, Y. and Niu, H.(2019), “Synthesis, electrochromic properties and flash memory behaviors of novel D-A-D polyazomethines containing EDOT and thiophene units”, *Organic Electronics.* Vol. 77. pp. 105538.
5. Hayashi, S., Yamamoto, S. and Koizumi, T. (2017), “Effects of molecular weight on the optical and electrochemical properties of EDOT-based π-conjugated polymers”, *Scientific Reports*. Vol. 7, no 1. pp. 1078.
6. Hu, B., Zhang, X., Liu, J., Chen, X., Zhao, J. and Jin, L. (2017), “Effects of the redox group of carbazole-EDOT derivatives on their electrochemical and spectroelectrochemical propertie”, *Synthetic Metals.* Vol. 228, pp. 70–78.
7. Shi, J., Zhu, X., Xu, P., Zhu, M., Guo, Y., He, Y. and Meng, H. (2016), “A Redox-Dependent Electrochromic Material:Tetri-EDOT Substituted Thieno[3,2-b]thiophene”, *Macromolecular Rapid Communications*. Vol. 37, no 16. pp. 1344–1351.
8. Xue, Y., Xue, Z., Zhang, W., Zhang, W., Chen, S., Lin, K. and Xu, J. (2019), “Effects on optoelectronic performances of EDOT end-capped oligomers and electrochromic polymers by varying thienothiophene cores”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 834, pp. 150-160.
9. Singhal, S. and Patra, A. (2020) “Benzothiadiazole Bridged EDOT Based Donor-Acceptor Polymer with Tunable Optical, Electrochemical, Morphology and Electrochromic Performance: Effect of Solvent and Electrolyte”, *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol.22, pp.14527-14536.
10. Parr, Z. S., Rashid, R. B., Paulsen, B. D., Poggi, B., Tan, E., Freeley, M. and Nielsen, C. B. (2020), “Semiconducting Small Molecules as Active Materials for p-Type Accumulation Mode Organic Electrochemical Transistors”, *Advanced Electronic Material.*, pp. 2000215.
11. Groenedaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartrzik, H. and Reynolds, J. R. (2000), “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future”, *Advanced Materials*. Vol.12, no 7. pp. 481-494.
12. Das S., Dutta P. K., Panda S. and Zade S. S. (2010), “3,4-Ethylenedioxythiophene and 3,4-Ethylenedioxyselenophene: Synthesis and Reactivity of C-Si Bond”, *Journal of Organic Chemistry.* Vol. 75, pp. 4868–4871.
13. *Patent;* Nippon Karitto Corporation; Koga, Minekaju; Nishiyama, Masaki; Yisikita, Yoshihito; Kiryu, Toshiyuki; Yamaguchi, Yoji; (23 pag.); KR101558628; (2015); (B1) Korean.
14. *Patent;* TOSOH CORPORATION; YANO, HIROKAZU; (11 pg.); JP5663871; (2015); (B2) Japanese
15. Shimizu, M., Hachiya, I., Matsumoto, T., Inagaki, T. and Takahashi, A. (2010), “Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) from (Z)-But-2-ene-1,4-diol or But-2-yne-1,4-diol”, *Heterocycles*. Vol. 82, no 1. pp. 449-460.
16. Shimizu, M., Hachiya, I., Yamamoto, T., Inagaki, T., Matsumoto, T., Takahashi, A. and Mizota, I. (2014), *“*Two-Step Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) from 2,3-Butanedione”,  *Heterocycles*. Vol. 88, no 1. pp. 607-612.
17. Wu, J.(2011), “Morphology of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Thin Films, Crystals, Cubic Phases, Fibers and Tubes”, *Material Science*.
18. Shi, W., Zhao, T., Xi, J., Wang, D. and Shuai, Z. (2015), “Unravelling Doping Effects on PEDOT at the Molecular Level: From Geometry to Thermoelectric Transport Properties” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 137, pp. 12929-12938.
19. Kumar, A., Welsh, D. M., Morvant, M. C., Piroux, F., Abboud, K. A. and Reynolds, J. R. (1998), “Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios”, *Chemistry of Materials.* Vol. 10, no 3. pp. 896–902.
20. Zong K., Madridal L., Groendendaal L. B. and Reynolds J. (2002), “3,4-Alkylenedioxy ring formation via double Mitsunobu reaction: an efficient route for the synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and 3,4-propylenedioxythiophene (ProDOT) derivatives as monomers for electron-rich conducting polymers”, *Chemical Communications.* Vol. 21, pp. 2498-2499.
21. Roquet, S., Leriche, P., Perepichka, I., Jousselme, B., Levillain, E., Frère, P. and Roncali, J. (2004), “3,4-Phenylenedioxythiophene (PheDOT): a novel platform for the synthesis of planar substituted π–donor conjugated systems”, *Journal of Materials Chemistry.* Vol. 14, no 9. pp. 1396–1400.
22. Ponder, J. F., Schmatz, B., Hernandez, J. L. and Reynolds, J. R. (2018), “Soluble phenylenedioxythiophene copolymers via direct (hetero)arylation polymerization: a revived monomer for organic electronics”, *Journal of Materials Chemistry C.* Vol. 6, no 5. pp. 1064–1070.
23. Ng, S. C., Chan, H. S. O. and Yu, W.-L. (1997), “Synthesis and characterization of electrically conducting copolymers of ethylenedioxythiophene and 1,3-propylenedioxythiophene with functional substituents”, *Journal of Materials Science Letters.* Vol. 16, no 10. pp. 809–811.
24. Besbes, M., Trippé, G., Leviallain, E., Mazari, M., Le Derf, F., Perepichka, I. F. and Roncali, J. (2001), “Rapid and Efficient Post-Polymerization Functionalization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives on an Electrode Surface”, *Advanced Materials.* Vol. 13, no 16. pp. 1249–1252.
25. Krishnamoorthy, K., Kanungo, M., Contractor, A. Q. and Kumar, A. (2001), “Electrochromic polymer based on a rigid cyanobiphenyl substituted 3,4-ethylenedioxythiophene”, *Synthetic Metals*. Vol. 124, no 2-3. pp. 471–475.
26. Krishnamoorthy, K., Ambade, A. V., Mishra, S. P., Kanungo, M., Contractor, A. and Kumar, A. (2002), “Dendronized electrochromic polymer based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, *Polymer.* Vol. 43, no 24. pp. 6465–6470.
27. Zhang, L., Wen, Y., Yao, Y., Duan, X., Xu, J. and Wang, X. (2013), “Electrosynthesis, Characterization, and Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derivative with a Chloromethyl Functionality”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 130, no 4. pp. 39478.
28. Bu, H.-B., Götz, G., Reinold, E., Vogt, A., Schmid, S., Segura, J. L. and Bäuerle, P. (2011), “Efficient post-polymerization functionalization of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) via “click”-reaction”, *Tetrahedron*. Vol. 67, no 6. pp. 1114–1125.
29. Wang, Z., Xu, J., Lu, B., Zhang, S., Qin, L., Mo, D., and Zhen, S. (2014), “Poly(thieno[3,4-b]-1,4-oxathiane): Medium Effect on Electropolymerization and Electrochromic Performance”, *Langmuir.* Vol. 30, no 51. pp. 15581–15589.
30. *.* Darmanin, T., Laugier, J.-P., Orange, F. and Guittard,F. (2016), “Influence of the monomer structure and electrochemical parameters on the formation of nanotubes with parahydrophobic properties (high water adhesion) by a templateless electropolymerization process”, *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. 466, pp. 413–424.
31. Blanchard, P., Cappon, A., Levillain, E., Nicolas, Y., Frère, P. and Roncali, J. (2002), “Thieno[3,4-b]-1,4-oxathiane:  An Unsymmetrical Sulfur Analogue of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a Building Block for Linear π-Conjugated Systems”, *Organic Letters.* Vol. 4, no 4. pp. 607–609.
32. Li, M., Sheynin, Y., Patra, A. and Bendikov, M. (2009), “Tuning the Electrochromic Properties of Poly(alkyl-3,4-ethylenedioxyselenophenes) Having High Contrast Ratio and Coloration Efficiency”, *Chemistry of Materials.* Vol. 21, no 12. pp. 2482–2488.
33. Wijsboom, Y. H., Patra, A., Zade, S. S., Sheynin, Y., Li, M., Shimon, L. J. W. and Bendikov, M. (2009), “Controlling Rigidity and Planarity in Conjugated Polymers: Poly(3,4-ethylenedithioselenophene)”, *Angewandte Chemie*. Vol. 121, no 30. pp. 5551–5555.
34. Modarresi, M., Mehandzhiyski, A., Fahlman, M., Tybrandt, K. and Zozoulenko, I. (2020), “Microscopic Understanding of the Granular Structure and the Swelling of PEDOT:PSS”, *Macromolecules.* Vol. 53, pp. 6267−6278.

|  |  |
| --- | --- |
| **Об авторах** | **About the autors** |
| Игнашевич Анна Николаевна  аспирант, инженер  Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 | Ignashevich Anna Nikolaevna  postgraduate student, engineer  614013, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 3, Academika Koroleva St., Perm, Russia |
| Шкляева Елена Викторовна  кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии  ФГБОУ ВО «Пермский государственный  национальный исследовательский университет»  614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15 | Shklyaeva Elena Viktorovna  Сandidate of Chemical Sciences, docent of the  Department of Organic Chemistry  614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,  Perm, Russia |
| Абашев Георгий Георгиевич  доктор химических наук, профессор кафедры органической химии  ФГБОУ ВО «Пермский государственный  национальный исследовательский университет»  614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15 | Abashev Georgy Georgievich  Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Organic Chemistry  614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,  Perm, Russia |