

ХИМИЯ

Научная статья
УДК 547.741

**Пирролсодержащие гетероциклические соединения:
современные подходы и перспективные направления**

Юрий Исрафилович Мусаев¹, Элеонора Борисовна Мусаева², Карина Руслановна Кожемова³, Артур Эльдарович Байказиев⁴, Амина Суадиновна Виндижева⁵, Алина Руслановна Портова⁶, Станислав Дмитриевич Пак⁷

^{1,2,3,4,5,6,7} Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

¹ musaev41@mail.ru

² musaeva.45@mail.ru

³ kozhemova88@mail.ru

⁴ arturbay1991@gmail.com

⁵ amina.vindizheva@mail.ru

⁶ akozhemova@bk.ru

Аннотация. Подробно рассмотрены методы синтеза, структурные особенности, физико-химические свойства, способы модификации и области применения полипирролов и содержащих пиррольные группы полимеров. Особое внимание уделено развитию исследований и разработки новых направлений применения данных материалов.

Ключевые слова: полипирролы, конъюгированные полимеры, допирование полипирролов

Для цитирования: Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Байказиев А.Э., Виндижева А.С., Портова А.Р., Пак С.Д. Пирролсодержащие гетероциклические соединения: современные подходы и перспективные направления // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2026. Т. 16, № 1. С. 73–77.

CHEMISTRY

Original article

Pyrrole-containing heterocyclic compounds: modern approaches and promising directions

Yuri I. Musaev¹, Eleonora B. Musaeva², Karina R. Kozhemova³, Artur E. Baykaziev⁴, Amina S. Vindizheva⁵, Alina R. Portova⁶, Stanislav D. Pak⁷

^{1,2,3,4,5,6,7} Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, Russia

¹ musaev41@mail.ru

² musaeva.45@mail.ru

³ kozhemova88@mail.ru

⁴ arturbay1991@gmail.com

⁵ amina.vindizheva@mail.ru

⁶ akozhemova@bk.ru

Abstract. Synthesis methods, structural features, physico-chemical properties, modification methods and applications of polypyrroles and polymers containing pyrrole groups are considered in detail. Special attention is paid to the prospects for further research and development of new directions in the application of these unique materials.

Keywords: polypyrroles, conjugated polymers, polypyrrole doping

For citation: Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Kozhemova K.R., Baikaziev A.E., Vindizheva A.S., Portova A.R., Pak S.D. Pyrrole-Containing Heterocyclic Compounds: Modern Approaches and Promising Directions // Proceedings Kabardino-Balkarian State University. 2026;16(1):74–77.

Введение

Разработка синтетических способов получения полимеров и изучение их свойств велись еще с конца прошлого века. Благодаря своей уникальной химической структуре, полипиррол обладает исключительными электронными характеристиками, что позволяет использовать его в качестве материала для электронных устройств, суперконденсаторов, коррозионностойких покрытий и даже в медицинских целях. Полипиррол представляет собой важный представитель класса π -конъюгированных полимеров, отличающихся высокими значениями электрической проводимости и способностью к легкому допированию различными анионами и катионами. Этот материал оказался крайне востребованным благодаря сочетанию простоты синтеза, стабильности и широких возможностей функционального дизайна, позволяющего адаптировать его под конкретные технологические нужды [1].

Пирролы – пятичленные азотсодержащие гетероциклы с уникальной электронной структурой – занимают ключевое место в современной органической химии. Их значимость обусловлена широким применением в различных областях:

в фармацевтике – ядро пиррола входит в структуру природных антибиотиков (например, хлормицетина), противоопухолевых агентов и ингибиторов киназ;

в материаловедении – пиррольные полимеры служат основой для проводящих материалов, OLED-дисплеев и сенсоров;

в агрохимии – производные пиррола применяются как регуляторы роста растений и инсектициды.

Особая электронная плотность пиррольного кольца (ароматический секстет из 6 π -электронов) обеспечивает высокую реакционную способность, позволяя создавать сложные молекулярные ансамбли.

Для синтеза полипирролов используются два главных подхода: химическое окисление и электрохимическое осаждение. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки.

Химический синтез полипирролов осуществляется путем окислительной полимеризации мономера пиррола, катализируемого металлическими солями, пероксидами или комплексообразующими реагентами. Основными преимуществами этого метода являются простота реализации и доступность оборудования. Однако его недостатком остается низкая воспроизводимость результатов, вызванная случайным распределением дефектов и неоднородностью продукта. Примеры наиболее распространенных методик включают использование хлорида железа (III) и персульфата аммония [2].

Электрохимический метод основан на иницировании реакции полимеризации пиррола посредством электродных реакций. Преимуществом этого способа является точное управление структурой и толщиной пленки, однако этот процесс требует специального оборудования и тщательного контроля параметров процесса. Наиболее распространенными методами являются гальваностатический режим и потенциодинамическое осаждение.

Структурные особенности полипирролов зависят от условий синтеза, типа растворителя, температуры и концентрации исходных веществ. Получаемые материалы варьируются от аморфных пленок до кристаллических частиц и волокон. Кристалличность полипиррола влияет на электронную проводимость и общую производительность устройства. Для улучшения функциональных характеристик часто комбинируют различные методы синтеза и условия роста. Одним из ключевых факторов, влияющих на структуру полипиррола, является степень ориентации цепей макромолекул, определяемая условиями синтеза. Регулирование степени кристалличности позволяет получать материалы с заданными электрофизическими параметрами, оптимизируя тем самым эффективность конечного изделия.

Физико-химические свойства полипирролов определяются электронной структурой и конфигурацией молекул. Основные характеристики включают высокую электрическую проводимость, стабильность, чувствительность к окружающей среде и хорошую адгезию к различным поверхностям. Благодаря этим свойствам полипиррол востребован во многих областях [3].

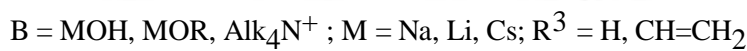
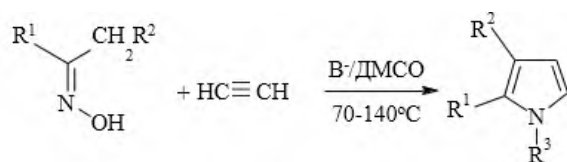
Основные физические свойства полипирролов характеризуются низкой плотностью, высоким коэффициентом преломления света и возможностью изменения цвета в зависимости от среды. Например, изменение pH или приложенного напряжения может вызвать заметные изменения окраски полимера, что используется в разработке индикаторных датчиков и переключаемых оптических элементов.

Электрические свойства также играют ключевую роль в функционировании многих устройств. Проведены многочисленные исследования по изучению механизмов переноса заряда в полипирролах, выявляющие зависимость электрического сопротивления от величины допирования и состава окружения.

Модифицирование полипирролов проводится с целью улучшения эксплуатационных качеств, увеличения прочности, снижения стоимости и расширения сферы применения. Один из популярных способов – введение функциональных групп непосредственно в цепь полимера, а также создание композитов с металлами, оксидами металлов, углеродными материалами и биологически активными веществами. Например, получение композитных материалов на основе полипиррола и графена существенно улучшает механическую прочность и устойчивость к агрессивным средам. Другое направление – соединение полипиррола с магнитными материалами, позволяющее создавать уникальные системы для очистки воды и воздуха. Помимо химической модификации, широкое распространение получили методы поверхностной обработки, позволяющие изменять электрические и оптические свойства поверхности полимера. Это достигается путём добавления специальных агентов, улучшающих взаимодействие с окружающими элементами и увеличивающих долговечность изделий.

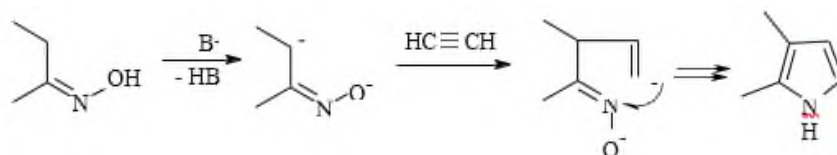
Экспериментальная часть

Конденсация кетоксимов с ацетиленом требует применения суперосновных сред, в качестве которых используют гидроксиды щелочных металлов или тетраалкиламмония в диметилсульфоксиде. (реакция может сопровождаться винилированием образующихся пирролов).

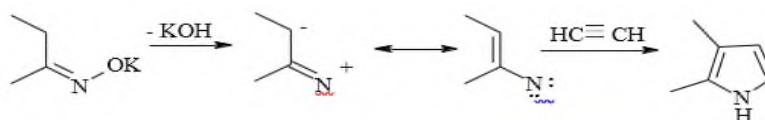


Предложено три возможных механизма процесса:

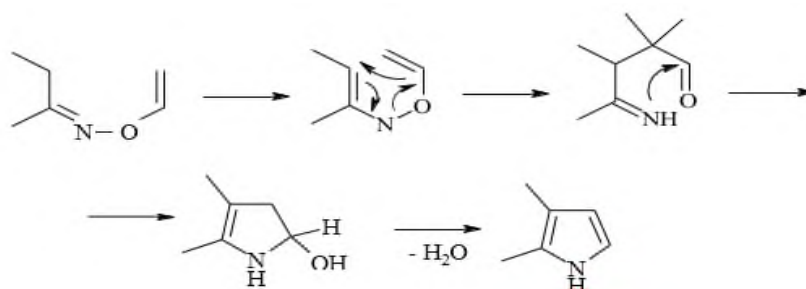
1. Нуклеофильная атака ацетилена карбанионом кетоксима



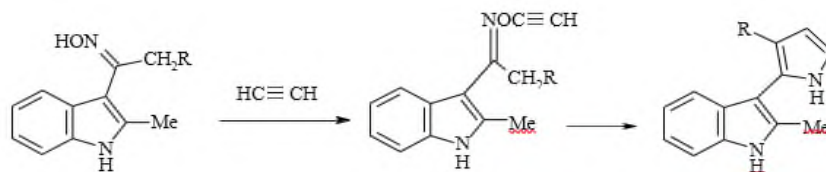
2. 1,3-Дегидратация кетоксима и присоединение 1,3-диполя (или мезомерного нитрена) к ацетилену:



3. [3,3]-Сигматропный сдвиг в промежуточных О-винилоксимах

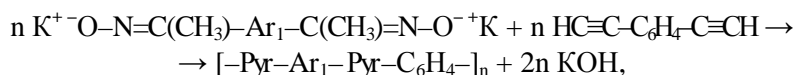


Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу [3,3]-сигматропного механизма. Так, на примере оксимов 3-ацетилиндолов удалось выделить промежуточные О-винилоксимы, а затем превратить их в соответствующие пирролы:



В результате анализа указанных исследований было принято решение о синтезе пирролсодержащих соединений методом высокотемпературной поликонденсации с учетом механизма реакции Трофимова. Синтез осуществляли по схеме реакции, предложенной ниже [4].

Синтез полифениленэфиркетонпирролоксимата (ПФЭКПО) проходит по следующей схеме:



где $\text{Ar}_1 = \{ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4 \}$, Pyr – фрагмент пиррольного кольца = $(\text{C}_4\text{H}_2\text{NH})$.

Полученный полимер растворялся в органических растворителях, таких как ДМСО, хлороформ. Отметим, что полифениленэфирпирролоксимат обладал высокой адгезией к стеклу [4–6].

Было установлено, что при синтезе полифениленэфирпирролов исходные мономеры необходимо использовать в строго эквимолекулярных соотношениях из соображений соблюдения баланса функциональных групп (основное условие получения полимеров высокой молекулярной массы при полигетероциклизации и поликонденсации). Структуры полученных соединений были подтверждены ИК- и ЯМР спектроскопией (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты ИК-ЯМР-спектроскопии синтезированных мономеров и (со)полимеров

Брутто формула НДКО и ЭЗ полимера	Обобщенные данные ν , cm^{-1} и d , ^1H м.д.	
	ν , cm^{-1}	d , ^1H м.д.
М-1 $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4$	715, 734, 1309, 1500, 1593, (-Pyr-, -Ph-); 1241 (Ph-O-Ph); 1405–1413 (C=N-O); 3000-3300 (-OH)	2,25 (-N=C-CH ₃); 6,65, 6,57 (Pyr-H); 7,05; 7,95 (Ar-H); 8,03 (N-H); 11,05 (-OH)
М-2 $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{ON}_2$	1241(Ph-O-Ph), 1405-1413 (C=N-O); 2215-2220 (C≡C); 3252 (N-H)	2,65(-C≡CH); 6,65, 6,57 (Pyr-H); 7,05; 7,7; 7,95 (Ar-H); 8,03(N-H);
ПФЭП $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{ON}_2$	715, 725, 1310, 1595 (-Pyr-, -Ph-); 1242 (Ph-O-Ph); 3400 (-NH)	8,03 (N-H); 7,09, 7,14, 7,27 (-Ph-H); 6,65, 6,57 (-Pyr-H)

Заключение

С использованием реакций неравновесной поликонденсации и полигетероциклизации был разработан способ получения нового сополимера (полиэфиркетонпирролоксимат), обладающий комплексом ценных свойств: повышенной прочностью, термо-, тепло- и коррозионной стойкостью, химической устойчивостью, в ряде случаев электропроводностью после допирования, что позволяет их использовать в авиационной, космической, электро- и радиотехнике, хирургии, химическом машиностроении, строительной, легкой и других отраслях промышленности.

Синтезы сополимеров можно рассматривать как целенаправленные процессы создания структур более сложного и разнообразного (со)полимерного дизайна.

Современное состояние науки и промышленности показывает высокий потенциал полипирролов и пирролсодержащих полимеров для множества технологических приложений. Несмотря на достигнутые успехи, остается ряд нерешенных проблем, таких как повышение эффективности процессов синтеза, улучшение механических свойств и расширение ассортимента прикладных продуктов. Дальнейшие

исследования в области функционализации и оптимизации электрических характеристик позволят значительно расширить область применения этих перспективных материалов.

Библиография

1. Трофимов Б.А., Коростова С.Е., Собенина Л.Н. Пирролы из кетоксимов и ацетилену // *Химия гетероциклических соединений*. 1982. № 2. С. 193–198.
2. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К. Анализ данных потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии фенолов и дифенолов в неводных средах // *Электронный журнал «Исследовано в России»*, 1999. Т. 50. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/1999/050.pdf>
3. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дисс. ... д-ра хим. наук. Нальчик, 2004. 343 с.
4. Кожемова К.Р. Синтез новых пирролсодержащих мономеров и полимеров реакцией поли(гетеро)циклизации: дисс. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2015. 120 с.
5. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы: учебное пособие. Ч. 1. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 118 с.
6. Жеребкер К.Я., Родионов А.Н., Ильин М.М., Корлюков А.А., Архипов Д.Е., Белоусов Ю.А., Сименел А.А. Синтез и свойства N-ферроценилалкилированных пирролов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2014. Т.63, № 10. С. 2281–2284.