

УДК 544.016.2:526:547:8

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ N-ОКСИДОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРОТОНОДОНОРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

© 2019 г. Н. Ш. Лебедева^а, Ю. А. Губарев^{а, *}, Е. С. Юрина^а, С. С. Гусейнов^а,
А. И. Вьюгин^а, В. П. Андреев^б

^а Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия
*e-mail: gua@isc-ras.ru

^б Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

Поступило в Редакцию 12 декабря 2018 г.

После доработки 12 декабря 2018 г.

Принято к печати 22 февраля 2019 г.

Изучено взаимодействие стирильных производных N-оксидов пиридина с протонодонорами в различных растворителях. Методами электронной спектроскопии и термогравиметрического анализа и получены спектральные и термодинамические сведения о молекулярных комплексах, установлены зависимости термодинамических параметров комплексов от структуры N-оксидов и сольватирующей среды. Методом ДСК определены температурные и энтальпийные характеристики процессов десольватации и плавления как для N-оксидов, так и для их комплексов с протонодонорами.

Ключевые слова: N-оксиды, протонодоноры, термодинамические константы устойчивости, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.1134/S0044460X19070102

Стирильные производные гетероциклических N-оксидов представляют несомненный научный и практический интерес. Научный интерес обусловлен как особенностями передачи электронного эффекта через стирильный фрагмент и наличием в соединении гетероатомов, связанных семи-полярной связью, так и способностью к *транс/цис*-изомеризации. Практический интерес к стирильным производным N-оксидов пиридина обусловлен потенциальной возможностью создания бифункциональных соединений для разработки материалов с фотоуправляемой пропускной (фильтрующей) способностью, органических полупроводниковых приборов, таких как органические светоизлучающие диоды, органические полевые транзисторы и органические фотоэлементы [1–4]. NO-Группа N-оксидов может рассматриваться как потенциальная якорная группа, обеспечивающая, иммобилизацию соединения на полимерном (мембранном) носителе за счет образования N-

связей. Ранее нами была изучена комплексообразующая способность N-оксидов по отношению к цинк(II)тетрафенилпорфиру [5], их способность к фотоизомеризации [6, 7], термическая устойчивость N-оксидов в атмосфере воздуха [8] и их комплексов с цинк(II)тетрафенилпорфирином [9]. В связи со сложностью и неоднозначностью передачи электронных эффектов в молекулах стирильных N-оксидов, многообразия формируемых ими комплексов с протонодонорами, накопленные к настоящему времени знания явно не достаточны для понимания (предсказания) соотношения структура–свойство. Поэтому целью работы на данном этапе являлось сравнительное исследование взаимодействия стирильных производных N-оксидов пиридина с протонодонорами (бензойной и щавелевой кислотами).

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны 4-замещенные стирильные

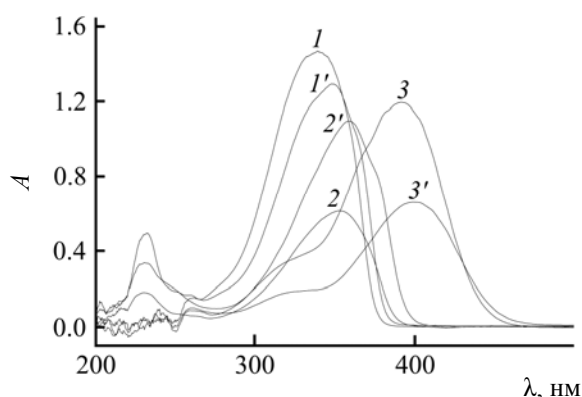


Рис. 1. ЭСП N-оксидов пиридина **1–3** в ацетонитриле (**1–3**) и ДМСО (**1'–3'**) соответственно.

производные N-оксида пиридина: 4-стирилпиридина (**1**), 4-(4'-метоксистирил)пиридина (**2**) и 4-(4'-диметиламиностирил)пиридина (**3**).

Электронный спектр стирильных производных N-оксидов пиридина (рис. 1) содержит две полосы: в области 225 нм – менее интенсивная полоса, обусловленная $n\text{--}\pi^*$ -переходом, т. е. переносом заряда от атома кислорода N-оксидной группы в ароматическое кольцо, и более интенсивная длинноволновая полоса, связанная с $\pi\text{--}\pi^*$ -переходом [10], локализованная в случае 4-стирилпиридин-1-оксида **1** и 4-(4'-метоксистирил)пиридин-1-оксида **2** в области 340–355 нм и в случае 4-(4'-диметиламиностирил)пиридин-1-оксида **3** при $\lambda = 395$ нм. Видно, что электронные спектры поглощения N-оксидов демонстрируют существенный сольватохромный эффект, основная полоса поглощения стирильных производных N-оксидов пиридина в ДМСО смещена батохромно, возможной причиной чего является большая полярность ДМСО по сравнению с ацетонитрилом, способствующая поляризации π -электронной системы и приводящая к возникновению $\pi\text{--}\pi^*$ -переходов при поглощении электромагнитного излучения меньшей энергии.

Оба растворителя являются апротонными и в дальнейшем были использованы в качестве сольватирующей среды при титровании стирильных производных N-оксидов пиридина бензойной и щавелевой кислотой. Данные органические кислоты эффективно поглощают свет в области $n\text{--}\pi^*$ -перехода исследуемых N-оксидов, поэтому спектральный анализ возможен только для длинноволновой полосы поглощения N-оксидов. В

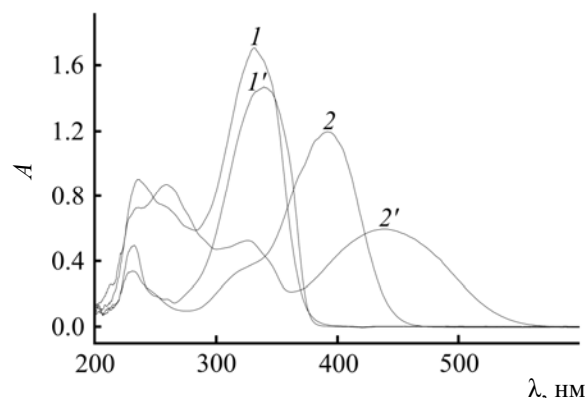


Рис. 2. Изменение ЭСП 4-стирилпиридин-1-оксида **1** (**1**) и 4-(4'-диметиламиностирил)пиридин-1-оксида **3** (**2**) в ацетонитриле при добавлении щавелевой кислоты (**1'** и **2'** соответственно).

ДМСО в пределах 1–2 нм положение длинноволновой полосы поглощения стирильных производных N-оксидов пиридина при добавлении избытка кислоты сохраняется. В ацетонитриле в случае соединений **1** и **3** наличие протонодонора приводит к гипсохромному смещению длинноволновой полосы поглощения N-оксидов (рис. 2), причем смещение полосы ($\Delta\lambda$) больше в случае 4-(4'-диметиламиностирил)пиридин-1-оксида **3** по сравнению со 4-стирилпиридин-1-оксидом **1**. Пиридин-N-оксид **3** в отличие от стирилпиридин-N-оксида **1** имеет в молекуле два потенциальных центра, способных к H-связыванию [$N(\text{CH}_3)_2$ и NO-группы].

Если принять во внимание изменение в положении дальневолновой полосы при введении группы $N(\text{CH}_3)_2$ в молекулу 4-стирилпиридин-1-оксида **1** при переходе к N-оксиду **3** (рис. 1) и влияние взаимодействия последнего с протонодонором (рис. 2), то становится очевидным, что данные эффекты разнонаправлены. Возможно, в случае 4-(4'-диметиламиностирил)пиридин-1-оксида **3** H-связывание осуществляется по аминогруппе N-оксида, при этом электронное воздействие данного заместителя на ароматическую систему N-оксида будет ослабляться. В подтверждение данной гипотезы можно привести литературные сведения о протонировании в водной среде 4-(4'-диметиламиностирил)пиридин-1-оксида по аминогруппе [11], большее значение показателя основности $N(\text{CH}_3)_2$ -группы (4.3) [12] по сравнению с NO-группой (1.43) [13]. С другой стороны, хорошо известно, что с реакции ацильного переноса и взаимодействие с ν -акцепторами идет по N-

Таблица 1. Термодинамические характеристики комплексообразования N-оксидов с бензойной и щавелевой кислотами

N-Оксид	Ацетонитрил				ДМСО			
	T, К	ΔH , Дж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , Дж/моль	T, К	ΔH , Дж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , Дж/моль
Щавелевая кислота								
1	380	519	51	-14463	313	459	38	-10743
2	700	873	57	-15936	366	658	46	-12726
3	2441	8830	95	-18966	540	1497	53	-14094
Бензойная кислота								
1	281	-200	46	-13720	212	-124	36	-10557
2	347	-200	48	-14231	248	-156	43	-12671
3	1212	-16229	4	-17301	626	-208	53	-15677

оксидной группе 4-(4'-диметиламиностирил)пиридин-1-оксида **3**, кроме того она пространственно более доступна для взаимодействия с протонодонорными органическими кислотами, чем третичный атом азота $N(CH_3)_2$ -группы.

Иную спектральную картину демонстрирует 4-(4'-метоксистирил)пиридин-1-оксид **2** при взаимодействии с протонодонорами. Длинноволновая π - π^* -полоса N-оксида **2** при добавлении избытка кислот смещается bathochromно. Такой же направленности смещение (рис. 1) вызывает введение в молекулу стирильного производного N-оксида пиридина сильного электронодонорного OCH_3 -заместителя, вызывающего увеличение отрицательного остаточного заряда на N-оксидной группе. Вероятно, добавление органических кислот приводит к H-связыванию NO-группы 4-(4'-метоксистирил)пиридин-1-оксида **2**, способствуя дальнейшему проявлению +C-эффекта OCH_3 -группы, что и обуславливает значительный bathochromный сдвиг $\Delta\lambda = 4$ и 9 нм в случае бензойной и щавелевой кислот соответственно.

По результатам спектрофотометрического титрования стирильных производных N-оксидов пиридина органическими кислотами были получены константы термодинамической устойчивости образующихся молекулярных H-комплексов. Проведение исследований при различных температурах позволило по уравнению Вант-Гоффа определить изменение энтальпии процесса. Полученные термодинамические параметры представлены в табл. 1. Как видно из представленных данных, процесс взаимодействия N-оксидов со щавелевой кислотой протекает эндотермично в обоих раство-

рителях. Вероятно, это обусловлено наличием второго энергосодержащего равновесия, связанного с диссоциацией димеров щавелевой кислоты. В подавляющем большинстве случаев процесс образования комплексов N-оксидов с исследуемыми органическими кислотами является энтропийно управляемым, что в общем случае не характерно для образования H-комплексов. В менее полярном растворителе (ацетонитриле) термодинамическая устойчивость увеличивается в ряду: **1** < **2** < **3**. Причем константа, вычисленная для комплексов 4-(4'-диметиламиностирил)пиридин-1-оксида **3** в 2.5–3 раза превышает аналогичные значения, полученные для других N-оксидов. Следует отметить, что константы устойчивости комплексов коррелируют с σ -константами заместителей (табл. 2), если полагать, что H-связывание N-оксида **3** с органическими кислотами осуществляется по $N(CH_3)_2$ -группе, и очень хорошо коррелируют с σ -константами, предложенными для стирильных производных N-оксидов пиридина, если полагать, что H-связывание N-оксида **3** с органическими кислотами

Таблица 2. Константы Гаммета для заместителей N-оксидов 1–3

Заместитель	σ	Ссылка	R^2 , $CH_3CN/DMCO$
$N(CH_3)_2$	-0.84	[14]	0.97/0.99
OCH_3	-0.268	[15]	
$CH=CHC_6H_4N(CH_3)_2$	-0.15	[16]	0.998/0.999
$CH=CHC_6H_4OCH_3$	-0.03	[16]	

Таблица 3. Температурные характеристики термического разложения щавелевой кислоты, производных N-оксида пиридина **1–3** и их комплексов со щавелевой кислотой состава 1:1

Образец	Десольватация				Деструкция комплекса (деструкция щавелевой кислоты)				Деструкция N-оксида (после разрушения комплекса)			
	$t_{н},$ °C	$t_{п},$ °C	$t_{к},$ °C	$\Delta m,$ %	$t_{н},$ °C	$t_{п},$ °C	$t_{к},$ °C	$\Delta m,$ %	$t_{н},$ °C	$t_{п},$ °C	$t_{к},$ °C	$\Delta m,$ %
Щавелевая кислота	60.0	74.9	80.6	26.8					154.2	172.7	177.3	73.1
Пиридин-1-оксид 1	105.7	118.1	124.6	3.81					259.0	274.9	282.1	80.6
Комплекс с пиридин-1-оксидом 1					178.4	199.7	209.8	30.4	256.7	272.5	280.3	53.3
Пиридин-1-оксид 2									265.9	282.9	294.3	76.9
Комплекс с пиридин-1-оксидом 2					174.1	199.6	209.3	26.4	250.8	271.5	282.7	55.8
Пиридин-1-оксид 3									285.1	297.3	305.8	69.1
Комплекс с пиридин-1-оксидом 3	58.7	80.6	111.4	2.0	181.0 229.1	197.9 236.8	211.3 241.8	24.4 9.9	265.5	280.1	301.2	39.4

осуществляется по NO-группе. Близость коэффициентов множественной корреляции, а также ограниченное число N-оксидов не позволяет однозначно судить о центрах специфической сольватации N-оксидов.

Следующим этапом работы были термохимические исследования кристаллических комплексов, которые были выделены из стехиометрических растворов N-оксид–органическая кислота (1:1) выпариванием растворителя при комнатной температуре. В качестве растворителя в

данном случае использовали ацетон (апротонный, но более летучий растворитель). Выделенные и высушенные образцы комплексов исследовали термогравиметрически и методом ДСК. Для сравнения были изучены и исходные соединения. Полученные данные представлены в табл. 3. Так, щавелевая кислота при нагревании теряет кристаллизационную воду (до температуры 100°C), а при достижении температуры 125°C подвергается термодеструкции. 4-Стирилпиридин-1-оксид **1** начинает разрушаться при достижении 259°C. N-Комплексообразование 4-стирилпиридин-1-оксида

Таблица 4. Температурные и энтальпийные характеристики процессов десольватации, плавления и сублимации (в случае щавелевой кислоты), полученные методом ДСК для щавелевой кислоты, стирильных производных N-оксида пиридина **1–3** и их комплексов со щавелевой кислотой состава 1:1

Образец	$t_{н},$ °C	$t_{п},$ °C	$t_{к},$ °C	$\Delta H,$ Дж/г
Щавелевая кислота	65.3	93.3	100.2	793.0
Пиридин-1-оксид 1	160.4	166.2	169.3	86.5
Комплекс с пиридин-1-оксидом 1	160.9	170.6	174.8	118.5
Пиридин-1-оксид 2	108.8	114.7	122.7	10.1
	129.9	133.4	135.7	1.65
	154.4	159.8	162.7	74.9
Комплекс с пиридин-1-оксидом 2	32.0	47.5	56.6	12.0
	111.8	125.0	132.2	4.1
	165.9	175.8	179.8	71.9
Пиридин-1-оксид 3	—	—	—	—
Комплекс с пиридин-1-оксидом 3	41.9	102.7	116.1	35.7
	130.4	135.8	139.5	8.5
	155.8	161.2	164.5	57.0

1 со щавелевой кислотой существенно повышает устойчивость кислоты к термолизу. Процесс разрушения комплекса начинается при 178°C и протекает с одновременным разрушением кислоты. Образование Н-комплексов кислоты с 4-стирилпиридин-1-оксидом **1** с увеличивает температуру плавления последнего, а также удельную теплоту процесса (табл. 4). Увеличение удельной теплоты плавления говорит о наличии достаточно упорядоченной сетки Н-связей в исследуемой структуре комплекса.

Деструкция комплекса 4-(4'-метоксистирил)-пиридин-1-оксида **2** со щавелевой кислотой сопровождается разрушением дикарбоновой кислоты. Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на электронодонорный характер OCH_3 -группы, термическая устойчивость комплекса щавелевой кислоты с 4-(4'-метоксистирил)пиридин-1-оксидом **2** оказалась несколько меньше ($T_{\text{дес}} = 174^\circ\text{C}$) по сравнению с комплексом с 4-стирилпиридин-1-оксидом **1** ($T_{\text{дес}} = 178^\circ\text{C}$). Возможным объяснением являются обнаруженные процессы, протекающие в температурном интервале 110–120°C для пиридин-1-оксида **2** и его комплекса со щавелевой кислотой в области 105–135°C, т. е. до температур плавления. Следует отметить, что данные процессы не сопровождаются убылью массы, и при последующих нагревах наблюдается изменение положения пиков на кривой ДСК. Они смещаются в область более низких температур. Возможно, это переходы, связанные с конформационными изменениями в молекуле N-оксида или полиморфным переходом. Аналогичное явление было обнаружено для 4-[4'-(4"-*n*-алкоксипиперидино)стирил]пиридин-N-оксида [17]. Авторы отмечают, что данное соединение проявляет жидкокристаллические свойства.

Вид термограмм комплекса 4-(4'-диметиламиностирил)пиридин-1-оксида **3** со щавелевой кислотой существенно отличается от термограмм комплексов с другими N-оксидами. В области температур от 150 до 240°C регистрируются 2 пика на кривой ДТГ. Мы полагаем, что первый отвечает деструкции комплекса, образованного за счет NO-группы, с одновременной деструкцией щавелевой кислоты. Второй, при более высокой температуре, связан с разрушением комплекса, образованного за счет $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группы, и также сопровождается термолизом кислоты.

Таким образом, проведено систематическое спектральное и термохимическое исследование

взаимодействие стирильных производных N-оксидов пиридина с моно- и дикарбоновой кислотами. Установлено, что связывание N-оксида стирилпиридина с органической кислотой по NO-группе спектрально проявляется в гипсохромном смещении максимума поглощения N-оксида. Введение электронодонорного заместителя в *para*-положение N-оксида приводит к батохромному смещению полосы поглощения при связывании с протонодонорами. Причем в случае 4-(4'-диметиламиностирил)пиридин-1-оксида образуются 2 типа комплекса: за счет образования водородной связи между кислотой и NO- и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группами N-оксида. Полученные термодинамические константы устойчивости молекулярных комплексов свидетельствуют о крайне низкой их стабильности в растворах, в то время как в твердом состоянии комплексы стабильны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирильные производные N-оксида пиридина **1–3** были синтезированы по методике [18]. Ацетонитрил (Lihrosolv, Merck), ацетон (Реахим, марки ОСЧ), ДМСО (Реахим, марки ХЧ) использовали без дополнительной очистки. Щавелевая (Реахим, марки Ч) и бензойная (Реахим, ХЧ) кислоты были высушены в вакууме с использованием сушильного пистолета Фишера.

Спектральные исследования выполнены на спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes GmbH, Нидерланды) в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм при температурах 20–40°C. Для регистрации спектральных изменений кювету помещали в терморегулируемый кюветодержатель CUV-QPOD (Quantum Northwest, США). Термодинамические характеристики комплексообразования N-оксидов с органическими кислотами были определены на основании уравнения Вант-Гоффа, как описано в работе [19].

Кристаллические образцы комплексов N-оксида со щавелевой кислотой были получены удалением растворителя путем медленного выпаривания при комнатной температуре до постоянной массы.

Исследования фазовых переходов в исходных N-оксидах, щавелевой кислоте и комплексах щавелевой кислоты с N-оксидами проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (Netzsch Gerätebau GmbH, Germany). Порошкообразные образцы помещали в запрессованный алюминиевый тигель с

проколотой крышкой, масса которых составляла 4–5 мг. Измерения проводили в токе аргона (70 мл/мин) со скоростью нагрева и охлаждения 10 град/мин по следующей программе. Исследуемые образцы охлаждали от комнатной температуры до 5°C; изотермический режим при 5°C в течение 5 мин; нагрев до 180°C. Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Измерения проводили относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева и охлаждения.

Термогравиметрический анализ исходных N-оксидов, щавелевой кислоты и комплексов щавелевой кислоты с N-оксидами проводили на термомикровесах TG 209 F1 (Netzsch Gerätebau GmbH, Germany). Порошкообразные образцы (4–7 мг) помещали в платиновый тигель и нагревали со скоростью 10 град/мин в динамической атмосфере сухого аргона расходом газа 30 мл/мин от комнатной температуры до 320–370°C.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang C.W., VanSlyke S.A., Chen C. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 65. N 9. P. 3610. doi 10.1063/1.343409
2. Markov R., Plekhanov A., Rautian S., Safonov V., Orlova N., Shelkovnikov V., Volkov V. // Opt. Spectrosc. 1998. Vol. 85. P. 588.
3. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B. // Nature. 1990. Vol. 347. P. 539. doi 10.1038/347539a0
4. Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Burroughes J.H., Marks R.N., Taliani C., Bradley D.D.C., Santos D.A.D., Brédas J.L., Lögdlund M., Salaneck W.R. // Nature. 1999. Vol. 397. P. 121. doi 10.1038/16393
5. Gubarev Y., Lebedeva N.S., Golubev S., Andreev V., Kumeev R., Vyugin A., Alpera G. // Macroheterocycles. 2013. Vol. 6. N 1. P. 106. doi 10.6060/mhc120986g
6. Губарев Ю., Лебедева Н., Юрина Е., Андреев В., Вьюгин А. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 4. С. 665; Gubarev Y.A., Lebedeva N.S., Yurina E.S., Andreev V.P., Vyugin A.I. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2018. Vol. 92. N 4. P. 804. doi 10.1134/s0036024418040052
7. Кондратьева А.П., Лебедева Н.Ш., Губарев Ю.А., Павлычева Н.А., Андреев В.П., Альпер Г.А., Кумеев Р.С. // ЖСХ. 2009. Т. 50. № 4. С. 748; Kondratieva A.P., Lebedeva N.S., Gubarev Y.A., Pavlycheva N.A., Andreev V.P., Alper G.A., Kumeev R.S. // J. Struct. Chem. 2009. Vol. 50. N 4. P. 722. doi 10.1007/s10947-009-0110-3
8. Губарев Ю., Лебедева Н., Андреев В., Нижник Я., Вьюгин А. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 6. С. 1006; Gubarev Y.A., Lebedeva N.S., Andreev V.P., Nizhnik Y.P., Vyugin A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N 6. P. 1093. doi 10.1134/s1070363207060254
9. Lebedeva N.S., Zielenkiewicz W., Utzig E., Gubarev Y., Andreev V., Nizhnik Y. P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. Vol. 91. N 2. P. 601. doi 10.1007/s10973-007-8444-6
10. Teodorescu F., Nica S., Uncuta C., Bartha E., Filip P.I., Vanthuyne N., Roussel C., Mandi A., Toth L., Kurtan T., Naubron J.V., Man I.C. // Tetrahedron Asym. 2015. Vol. 26. N 18–19. P. 1043. doi 10.1016/j.tetasy.2015.08.006
11. Katritzky A., Boulton A., Short D. 596. // J. Chem. Soc. 1960. P. 2954. doi 10.1039/JR9600002954
12. Garvey R.G., Nelson J.H., Rasdale R.O. // Coord. Chem. Rev. 1968. Vol. 3. N 3. P. 375. doi 10.1016/S0010-8545(00)80123-X
13. Рыбаченко В., Шредер Г., Чотий К., Коваленко В., Редько А., Герчик Б. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 10. С. 1804. Rybachenko V.I., Shroeder G., Chotii K.Yu., Kovalenko V.V., Red'ko A.N., Gierzyk B. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 81. N 10. P. 1608. doi 10.1134/S0036024407100111
14. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. С. 658.
15. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. С. 360.
16. Андреев В., Нижник Я., Лебедева Н. // ЖОХ. 2008. Т. 44. № 6. С. 914; Andreev V.P., Nizhnik Ya.P., Lebedeva N.Sh. // Russ. J. Org. Chem. 2008. Vol. 44. N 6. P. 906. doi 10.1134/S1070428008060213
17. Tournilhac F., Nicoud J., Simon J., Weber P., Guillon D., Skoulios A. // Liq. Cryst. 1987. Vol. 2. N 1. P. 55. doi 10.1080/02678298708086637
18. Тицкий Г., Туровская М. // ЖОХ. 1992. Т. 28. № 9. С. 1911.
19. Xiao Q., Huang S., Liu Y., Tian F.-F., Zhu J.-C. // J. Fluoresc. 2008. Vol. 19. N 2. P. 317. doi 10.1007/s10895-008-0418-y

A Study of Complexing Ability of Hetaryl *N*-Oxides Towards Proton Donor Compounds

N. Sh. Lebedeva^a, Yu. A. Gubarev^a *, E. S. Yurina^a, S. S. Guseinov^a,
A. I. Vyugin^a, and V. P. Andreev^b

^a *G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
ul. Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia*

**e-mail: gua@isc-ras.ru*

^b *Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

Received December 12, 2018; revised December 12, 2018; accepted February 22, 2019

The interaction of styryl derivatives of pyridine *N*-oxides with proton donors in various solvents was studied. Electron spectroscopy and thermogravimetric analysis were used to determine spectral and thermochemical characteristics of the molecular complexes. The dependencies of the thermodynamic parameters of the complexes on the *N*-oxides structure and the solvating medium were established. The DSC method was used to determine the temperature and enthalpy characteristics of the desolvation and melting processes for both *N*-oxides and their complexes with proton donors.

Keywords: *N*-oxides, proton donors, thermodynamic stability constants, differential scanning calorimetry