

ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ N-ОКСИДОВ ПИРИДИНА

© 2021 г. Н. В. Белова^а, Н. И. Гиричева^б, Ю. А. Жабанов^а, В. П. Андреев^с, Г. В. Гиричев^{а, *}

^а Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153460 Россия

^б Ивановский государственный университет, Иваново, 153025 Россия

^с Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, 185910 Россия

*e-mail: g.v.girichev@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2021 г.

После доработки 22 июля 2021 г.

Принято к печати 26 июля 2021 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара в рамках второго закона термодинамики определена энтальпия сублимации 5 замещенных N-оксидов пиридина. Энтальпия сублимации монозамещенных соединений 4-X-PyO зависит от природы заместителя X и увеличивается в ряду $\text{CH}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{OCH}_3$. Отмечено различие в характере диссоциативной ионизации дизамещенных 2- CH_3 -4- NO_2 -PyO и 3- CH_3 -4- NO_2 -PyO. Рассмотрена взаимосвязь между упаковкой молекул в кристаллах и величинами $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$.

Ключевые слова: N-оксиды пиридина, метод Кнудсена, масс-спектрометрия, энтальпия сублимации

DOI: 10.31857/S00444460X21100024

Многие гетероциклические N-оксиды проявляют высокую биохимическую активность [1]. Среди N-оксидов есть соединения, обладающие канцерогенной, мутагенной, гербицидной, фунгицидной, инсектицидной, бактерицидной, анальгетической, противосудорожной, рострегулирующей и апоптогенной активностью [2, 3]. Уникальная биологическая активность N-оксидов позволяет использовать их в качестве ингибиторов в борьбе с различными вирусами, в том числе, ВИЧ [4, 5] и со штаммами вируса SARS [6], а также для регуляции активности Na, K-АТФазы [7]. На основе гетероциклических N-оксидов разрабатываются лекарственные препараты. Однако полученных данных недостаточно для установления закономерностей в изменении биологической активности N-оксидов при введении заместителей.

N-Оксиды – удобные интермедиаты в реакциях нуклеофильного замещения в органическом синте-

зе [3, 8–10]. Имеются сведения об использовании некоторых N-оксидов в фотонике с целью разработки новых материалов нелинейной оптики [11].

В отличие от неокисленных аналогов N-оксиды обладают целым рядом уникальных свойств, обусловленных, в том числе доступностью реакционного центра и его высокой нуклеофильной реакционной способностью (супернуклеофильностью). Согласно многочисленным исследованиям, биохимическая активность гетероциклических N-оксидов напрямую связана с комплексообразованием в живых организмах [12–14]. Комплексы N-оксидов с d-металлами обладают магнитными свойствами [15, 16]. Кроме того, N-оксиды – перспективные реагенты для экстракции ионов металлов.

Специфика свойств N-оксидов обусловлена особенностями функциональной группы N→O, которая может выступать как в роли акцептора, так и в роли донора электронов. Это зависит не только

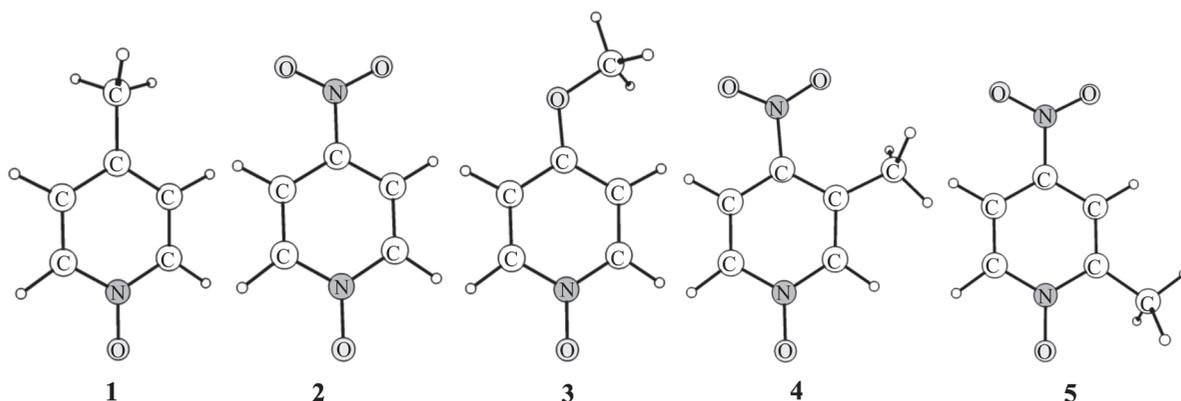


Рис. 1. Структура молекул исследованных N-оксидов 1–5.

от структуры самого N-оксида, но и от вступающего с ним в реакцию соединения. Свойства связи N→O могут изменяться в зависимости от различных заместителей в кольце. Изменение заместителей создает широкие возможности для химических модификаций N-оксидов и позволяет влиять на их свойства как комплексообразователей.

Предпринятое нами квантово-химическое исследование ряда N-оксидов [17] позволило установить влияние донорных и акцепторных заместителей на некоторые характеристики связи N→O, а электронографическое исследование молекул 4-CH₃PyO **1** [18] и 4-NO₂PyO **2** [19] помогло уточнить их строение (рис. 1).

Нами изучены парообразование и состав газовой фазы ряда замещенных N-оксидов пиридина **1–5** эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара, фрагментация молекул при их ионизации электронами и влияние на фрагментацию природы, положения и числа заместителей в N-оксидах пиридина. Имеются лишь отрывочные, часто противоречивые, сведения об энтальпии сублимации некоторых *пара*-замещенных N-оксидов пиридина [20–23]. Величины $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$, полученные для соединения **2** в двух разных исследованиях [20, 21], существенно различаются. В работе [21] использован микрокалориметрический метод вакуумной сублимации для определения энтальпии сублимации, а в работе [20] измерялось общее давление пара методом свободного испарения в вакууме (метод Ленгмюра). Большинство работ по исследованию термо-

динамики парообразования основано на измерении общего давления пара. Однако состав газовой фазы часто усложняется из-за образования олигомерных форм, присутствия летучих примесей или разложения исходного вещества. Для надежного определения термодинамических характеристик парообразования представляется важным контролировать состав газовой фазы в ходе эффузионного эксперимента.

В табл. 1 приведены относительные интенсивности токов и стехиометрия ионов, зарегистрированных в масс-спектрах соединений **1–5**. Характер масс-спектров свидетельствует о присутствии молекулярных форм, об отсутствии примесей и олигомерных форм в газовой фазе над исследуемыми соединениями в условиях эксперимента. Во всех масс-спектрах наиболее интенсивен молекулярный ион.

В масс-спектрах оксидов **1, 3 и 4** высокую интенсивность имеют ионы, обусловленные отрывом группы CH₃. В масс-спектрах оксидов **2 и 4** имеются ионы, связанные с элиминированием атома O из группы NO₂. Ионы [C₅H_nN]⁺ регистрируются в масс-спектрах четырех соединений, за исключением 4-NO₂-PyO **2**, а ион [C₄H_n]⁺ присутствует в каждом масс-спектре.

Сравнение масс-спектров дизамещенных пиридиноксидов указывает на разницу в направлениях диссоциативной ионизации этих молекул. В масс-спектре оксида **4** присутствуют ионы [C₅H₃NO(NO)]⁺ и [C₅H₃NO]⁺, m/z 123, 94, и отсутствует ион [C₅H_nNO]⁺, m/z 109. Отсутствие двух

Таблица 1. Интенсивности ионов в масс-спектрах N-оксидов 1–5

Ион ^a	<i>m/z</i>	<i>I</i> _{отн} , %				
		1	2	3	4	5
[C ₅ H ₃ NOCH ₃ NO ₂] ⁺	154				100 [M] ⁺	100 [M] ⁺
[C ₅ H ₄ NO(NO ₂)] ⁺	140		100 [M] ⁺			
[C ₅ H ₃ NO(NO ₂)] ⁺	139				50	
[C ₅ H ₃ NO(CH ₃)(NO)] ⁺	138					40
[C ₅ H ₄ NO(OCH ₃)] ⁺	125			100 [M] ⁺		
[C ₅ H ₄ NO(NO)] ⁺	124		19			
[C ₅ H ₃ NO(NO)] ⁺	123				43	–
[C ₅ H ₄ NO(CH ₃)] ⁺	110	100 [M] ⁺				
[C ₅ H ₄ NO(O)] ⁺	110	–	21	43	–	–
[C ₅ H ₃ NO(CH ₃)] ⁺	109		–	–	–	10
[C ₅ H _{<i>n</i>} NO] ⁺	94	33	25	20	13	–
[C ₅ H _{<i>n</i>} N] ⁺	78	36	–	28	12	12
[C ₄ H _{<i>n</i>} N] ⁺	66	12	–	20	–	–
[C ₅ H _{<i>n</i>}] ⁺	63	–	15	–	–	15
[C ₄ H _{<i>n</i>}] ⁺	51	38	11	21	10	6
[C ₃ H _{<i>n</i>}] ⁺	39	32	45	–	10	12
[HCN] ⁺	27	29	35	20	9	–
[CH ₃] ⁺	15	30	–	17	8	–

^a Группа ионов, различающихся числом атомов водорода (приведена интенсивность основного иона, входящего в группу).

первых ионов, а также иона [CH₃]⁺ в масс-спектре оксида **5** указывает на то, что отрыв метильной группы из *орто*-положения к группе N→O маловероятно в отличие от *n*- и *m*-метилзамещенных пиридиноксидов. Об этом также свидетельствуют ионы [C₅H₃NO(CH₃)(NO)]⁺ и [C₅H₃NO(CH₃)]⁺ с группами N→O и CH₃.

Присутствие пика, соответствующего радикал-катиону [HCN]⁺, характерно для N-гетероароматических соединений за исключением *о*-метилпиридиноксида. Следовательно, данный тип замещения придает особую направленность фрагментации молекулы под действием электронного удара.

Вид полученных нами масс-спектров N-оксидов пиридинового ряда с различными заместителями согласуется с видом масс-спектров насыщенных паров этих соединений [22]. Различия относительных интенсивностей ионов, по-видимому, связаны с различными условиями эксперимента.

Вид масс-спектров пиридиноксидов **1** и **2** соответствует виду масс-спектров, зарегистрированных в ходе синхронных электронографических/

масс-спектрометрических (ЭГ/МС) исследований [18, 19], несмотря на то, что температура паров исследуемых соединений в ЭГ/МС экспериментах превышала температурный интервал наших исследований на 20–50°C. Это позволяет сделать вывод о термостабильности пиридиноксидов **1** и **2** в более широком интервале температур.

Для токов молекулярных ионов в масс-спектрах каждого из изученных соединений построены зависимости $\ln(I \cdot T) = f(1000/T)$ (рис. 2). Каждый график представляет собой совокупность точек, полученных при последовательном увеличении и уменьшении температуры. Можно констатировать, что точки на данных зависимостях отвечают состояниям, близким к равновесным, поскольку гистерезисные явления при увеличении/уменьшении температуры выражены очень слабо. Во всех случаях функции $\ln(I \cdot T) = f(1000/T)$ хорошо аппроксимируются линейными зависимостями, что характерно для парообразования, протекающего в нешироком диапазоне температур без изменения агрегатного состояния конденсированной фазы. Поскольку во всех случаях максимальная темпера-

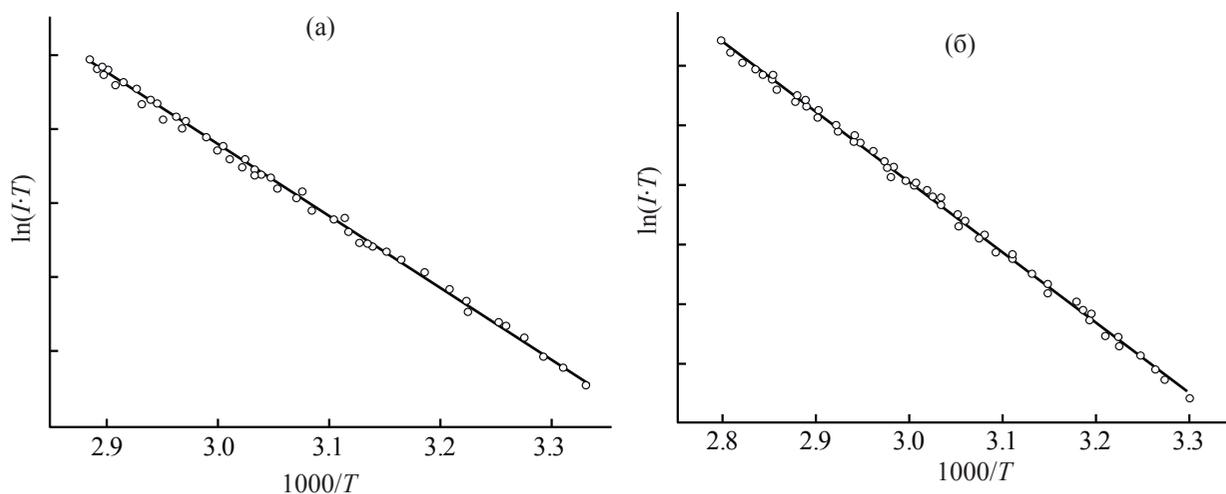


Рис. 2. Температурные зависимости $\ln(I \cdot T) = f(1000/T)$ токов молекулярных ионов в масс-спектрах молекул N-оксидов пиридинового ряда **1** и **5**, использованные для определения энтальпий сублимации (в скобках приведены режимы регистрации данных): (а) 4-CH₃PyO **1** (нагрев–охлаждение–нагрев); (б) 2-CH₃-4-NO₂PyO **5** (охлаждение–нагрев–охлаждение).

тура паров не превышала температуры плавления соединений, можно заключить, что парообразованию соответствует сублимация.

Расчет энтальпии сублимации проводили в рамках II закона термодинамики на основе уравнения Клаузиуса–Клапейрона методом линейной регрессии. Измерения проводили в интервале температур, для которого допустимо приближение $\Delta C_p = 0$. Энтальпии сублимации приведены в табл. 2 вместе с величинами $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$, полученными другими методами.

Энтальпии сублимации пиридиноксидов **1** [20, 23] и **2** [20, 21], найденные разными авторами,

существенно отличаются друг от друга. Наши результаты, полученные с контролем состава газовой фазы, в пределах экспериментальной погрешности совпадают с результатами работы [20], но заметно отличаются от результатов работ [21] и [23].

Величины $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ пиридиноксидов **3** и **5** получены впервые. Несмотря на различную природу заместителей в пиридиновом цикле, полученные значения энтальпии сублимации достаточно близки между собой. Данные табл. 2 показывают, что величина $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ для монозамещенных соединений 4-X-PyO зависит от природы заместителя X в *para*-положении и увеличивается в ряду

Таблица 2. Энтальпии сублимации N-оксидов PyO и **1–5**

Оксид	$\Delta H_{\text{субл}}^\circ$, кДж/моль	
	данная работа	литературная ссылка
PyO	–	81.9(15) [24] 79.3(10) [25]
1	79.6(16) при 300–347 К	79.1(1.3) при 316–341 К [20] 85.3(26) при 345–392 К [23]
2	87.3(13) при 325–380 К	89.1 (2.5) при 311–335 К [20] 108.9(3) при 298 К [21]
3	100.0(12) при 315–362 К	–
4	104.6(20) при 310–358 К	106.7(20) при 345–392 К [23]
5	98.2(16) при 303–358 К	–

$\text{CH}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{OCH}_3$, причем для оксида **1** она практически совпадает с аналогичной величиной для незамещенного пиридинооксида PyO (81.9(15) [24] и 79.3(10) кДж/моль [25]).

Наши попытки найти взаимосвязь между электронными характеристиками заместителей, дипольными моментами индивидуальных молекул и величинами $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ не увенчались успехом. Мы рассмотрели кристаллическую структуру четырех из пяти соединений [26–31], для которых имеются сведения в Кембриджской структурной базе данных [32].

Кристалл оксида **1** состоит из двух типов структурных звеньев, в которых две молекулы ориентированы друг к другу группами CH_3 ($\text{H} \cdots \text{N}$ 3.1 Å) или группами $\text{N} \rightarrow \text{O}$ ($\text{O} \cdots \text{O}$ 4.7 Å). Пиридиновые фрагменты в этих звеньях расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях [27]. Подобная кристаллическая упаковка не плотная, и это облегчает сублимацию соединения **1**.

Кристаллы соединений **2** [26, 28] и **5** [31] состоят из плоских слоев с расстояниями между слоями 3.06 и 3.12 Å соответственно. В слое каждая молекула обоих соединений окружена шестью соседними молекулами и имеет по 8 ближайших контактов ($2.2 < r < 2.8$ Å) $\text{N} \rightarrow \text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ и $\text{NO}_2 \cdots \text{H}-\text{C}$. Число коротких контактов (до 2.4 Å) в кристалле соединения **5** больше, чем в кристалле соединения **2**, что отражается на величинах $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ этих оксидов.

Более упорядоченная структура оксида **2** по сравнению с оксидом **1**, вероятно, обуславливает большую величину $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ соединения **2** (табл. 2).

Сравнение кристаллических упаковок двух замещенных пиридинооксидов обнаруживает их принципиальное различие. Если кристалл оксида **5** [31] состоит из плоских слоев, то кристалл соединения **4** состоит из цепей молекул, между которыми возникают короткие контакты $\text{NO}_2 \cdots \text{H}-\text{C}$ и $\text{N} \rightarrow \text{O} \cdots \text{H}_3\text{C}$, а также аналогичные контакты между цепями [29].

Несколько большая величина $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ соединения **4** по сравнению с оксидом **5** объясняется различным числом коротких контактов (соответственно, десять против восьми).

Таким образом, нами была исследована сублимация 5 замещенных N-оксидов пиридина:

4- CH_3PyO **1**, 4- NO_2PyO **2**, 4- CH_3OPyO **3**, 3- CH_3 -4- NO_2PyO **4** и 2- CH_3 -4- NO_2PyO **5** с использованием эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы. Для оксидов **3**, **5** величины $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ определены впервые. Для соединений **1** и **2** устранено имевшееся противоречие в значениях $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$. Величина $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ монозамещенных оксидов 4- X-PyO зависит от природы заместителя X в *para*-положении и возрастает в ряду $\text{CH}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{OCH}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-Оксиды 4-нитропиридина, 2-метил-4-нитропиридина, 3-метил-4-нитропиридина, 4-метилпиридина и 4-метоксипиридина синтезированы и очищены по описанным методикам [33, 34]. Хроматографический анализ, отсутствие в масс-спектрах ионов, которые могли бы быть отнесены к летучим примесям, а также полнота выгорания препаратов по завершении эффузионного эксперимента свидетельствовали об их высокой чистоте. Эффузионный эксперимент выполнен на серийном масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для термодинамических исследований [35].

При изучении насыщенных паров над исследуемыми веществами использовали эффузионную ячейку из молибдена, отношение площадь испарения/площадь эффузионного отверстия равно 1000. Ионизирующее напряжение в ионном источнике 30 В. Температуру эффузионной ячейки измеряли с помощью вольфрам-рениевой термпары ВР-5/20, откалиброванной по температуре плавления олова. Масс-спектры исследуемых паров регистрировали в диапазоне температур, приведенных в табл. 1.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Белова Наталья Витальевна ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5846-6896>

Гиричева Нина Ивановна ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7064-0693>

Жабанов Юрий Александрович ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8249-5534>

Андреев Владимир Петрович ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7584-584X>

Гиричев Георгий Васильевич ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0264-3408>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00359).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tae-Kyu Ha* // *Theor. Chem. Acc.* 1977. Vol. 43. P. 337. doi 10.1007/BF00548689
2. *Andreev V.P., Korvacheva E.G., Nizhnik Ya.P.* // *Pharm. Chem. J.* 2006. Vol. 40. N 7. P. 347. doi 10.1007/s11094-006-0124-5
3. *Fukuhara K., Hakura A., Sera N., Tokiwa H., Miyata N.* // *Chem. Res. Toxicol.* 1992. Vol. 5. N 2. P. 149. doi 10.1021/tx00026a001
4. *Albini A., Pietra S.* *Heterocyclic N-Oxides.* Boca Raton: CRC, 1991.
5. *Balzarini J., Stevens M., de Clercq E., Schols D., Pannecouque C.* // *J. Antimicrob. Chemother.* 2005. Vol. 55. N 2. P. 135. doi 10.1093/jac/dkh530
6. *Balzarini J., Stevensand M., Andrei G.* // *Helv. Chim. Acta.* 2002. Vol. 85. P. 2961. doi 10.1002/1522-2675(200209)85:9<2961::AID-HLCA2961>3.0.CO;2-R
7. *Balzarini J., Keyaerts E., Vijgen L., Fandermeer F., Stevens M., De Clercq E., Egberick H., van Ranst M.* // *J. Antimicrob. Chemother.* 2006. Vol. 57. N 3. P. 472. doi 10.1093/jac/dki481
8. *Andersson H., Wang X., Björklund M., Olsson R., Almqvist F.* // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48. N 39. P. 6941. doi 10.1016/j.tetlet.2007.07.161
9. *Kanyiva K.S., Nakao Y.T.H.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. N 46. P. 8872. doi 10.1002/anie.200703758
10. *Keith J.M.* // *J. Org. Chem.* 2006. Vol. 71. N 25. P. 9540. doi 10.1021/jo061819j
11. *Dalton R.L., Harper A.W., Ghosn R., Steier W.H., Ziari M., Fetterman H., Shi Y., Mustacich R.V., Jen A. K.-Y., Shea K.J.* // *Chem. Mater.* 1995. Vol. 7. N 6. P. 1060. doi 10.1021/cm00054a006
12. *Arata H., Shimizu M., Takamiya K.* // *J. Biochem.* 1992. Vol. 112. N 4. P. 470. doi 10.1093/oxfordjournals.jbchem.a123923
13. *Takekawa K., Sugihara K., Kitamura S., Tatsumi K.* // *Biochem. Mol. Biol. Int.* 1997. Vol. 42. N 5. P. 977. doi 10.1080/15216549700203421
14. *Takekawa K., Kitamura S., Sugihara K., Ohta S.* // *Xenobiotica.* 2001. Vol. 31. N 1. P. 11. doi 10.1080/00498250010024997
15. *Baran P., Boča R., Breza M., Elias H., Fuess H., Jorík V., Klement R., Svoboda I.* // *Polyhedron.* 2002. Vol. 21. N 16. P. 1561. doi 10.1016/S0277-5387(02)01020-3
16. *Vrbová M., Baran P., Boča R., Fuess H., Svoboda I., Linert W., Schubert U., Wiede P.* // *Polyhedron.* 2000. Vol. 19. N 20–21. P. 2195. doi 10.1016/S0277-5387(00)00553-2
17. *Belova N.V., Giricheva N.I., Fedorov M.S.* // *Struct. Chem.* 2015. Vol. 26. N 5–6. P. 1459. doi 10.1007/s11224-015-0621-9
18. *Belova N.V., Girichev G.V., Kotova V.E., Korolkova K.A., Trang N.H.* // *J. Mol. Struct.* 2018. Vol. 1156. P. 210. doi 10.1016/j.molstruc.2017.11.070
19. *Belova N.V., Pimenov O.A., Kotova V.E., Girichev G.V.* // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1217. P. 128476. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128476
20. *Лебедев В.П., Чиронов В.В., Кизин А.Н., Фалыхов И.Ф., Сайфуллин И.Ш., Ключников О.Р., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1995. Т. 4. С. 660.
21. *Acree W.E., Tucker S.A., Ribero da Silva M.D.M.C., Matos M.A.R., Goncales J.M., Ribero da Silva M.A.V., Pilcher G.* // *J. Chem. Thermodynamics.* 1995. Vol. 27. N 4. P. 391. doi 10.1006/jcht.1995.0038
22. NIST Chemistry WebBook. webbook.nist.gov/chemistry
23. *Ribero da Silva M.A.V., Agostinha M., Matos R., Claudia Vaz M., Santos L.M.N.B.F., Pilcher G., Acree W.E., Jr., Powell J.R.* // *J. Chem. Thermodynamics.* 1998. Vol. 30. P. 869. doi 10.1006/jcht.1998.0353
24. *da Silva M.L.C.P., Chagas A.P., Airoldi C.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988. P. 2113. doi 10.1039/DT9880002113
25. *Shaofeng L., Pilcher G.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1988. Vol. 20. N 4. P. 463. doi 10.1016/0021-9614(88)90184-X
26. *Wang Y., Blessing R.H., Ross F.K., Coppens P.* // *Acta Crystallogr. (B).* 1976. Vol. 32. N 2. P. 572. doi 10.1107/S0567740876003439
27. *Morris E.K., Cousson A., Paulus W.* // *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 1998. Vol. 213. N 1–4. P. 80. doi 10.1524/ncrs.1998.213.14.80
28. *Coppens P., Lehmann M.S.* // *Acta Crystallogr. (B).* 1976. Vol. B32. P. 1777. doi 10.1107/S0567740876006389
29. *Shiro M., Yamakawa M., Kubota T.* // *Acta Crystallogr. (B).* 1977. Vol. B33. P. 1549. doi 10.1107/S0567740877006475
30. *Moreno-Fuquen R., Cano F., Martinez-Ripoll M., Montaña A., Zukerman-Schpector J.* // *Acta*

- Crystallogr. (E). 2001. Vol. 57. P. o712. doi 10.1107/S1600536801010790
31. Songxian L., Shixiong L., Wenshi W., Huaxue J. // Chin. J. Struct. Chem. 1987. Vol. 6. P. 20.
32. Deposit no. NTPYRO11, ZZZVCO04, MNPYDO, FEXBUF. C Cambridge Structural Database System. <https://www.ccdc.cam.ac.uk>.
33. Ochiai E. // J. Org. Chem. 1953. Vol. 18. P. 534. doi 10.1021/jo01133a010
34. Ochiai E. Aromatic Amines Oxides. Amsterdam: Elsevier, 1967. 444 p.
35. Шлыков С.А. Дис. ...докт. хим. наук. ИГХТУ: Иваново, 2008. 320 с.

Sublimation Enthalpies of Substituted Pyridine-*N*-Oxides

N. V. Belova^a, N. I. Giricheva^b, Yu. A. Zhabanov^a, V. P. Andreev^c, and G. V. Girichev^{a,*}

^a Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153460 Russia

^b Ivanovo State University, Ivanovo, 153025 Russia

^c Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, 185910 Russia

*e-mail: g.v.girichev@mail.ru

Received June 29, 2021; revised July 22, 2021; accepted for publication July 26, 2021

The enthalpies of sublimation of five substituted pyridine N-oxides were determined by Knudsen effusion method with mass spectrometric control of the vapor composition within the framework of the second law of thermodynamics. The enthalpy of sublimation for mono-substituted compounds 4-X-PyO depends on the nature of the substituent X and increases in the order CH₃→NO₂→OCH₃. A difference in the directions of dissociative ionization of double substituted 2-CH₃-4-NO₂-PyO and 3-CH₃-4-NO₂-PyO discussed. The structure of crystals is considered to establish the relationship between the packing of molecules in crystals and the values of $\Delta H_{\text{subl}}^{\circ}$.

Keywords: pyridine-N-oxide, Knudsen method, mass spectrometry, sublimation enthalpy