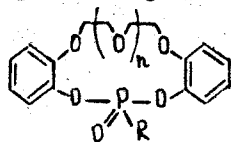


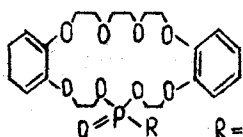
## 52. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СОЛЯМИ КАЛЬЦИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

А.Ф.Солотнов, В.П.Соловьев, Л.В.Говоркова, О.А.Раевский (Черноголовка)

Методами ИК-спектроскопии (по полосам  $\nu_{P=O}$ ,  $\nu_{C_{sp^2}-O-C}$ ,  $\nu_{C-O-C}$ ) и растворной калориметрии изучено комплексообразование фосфорсодержащих макроциклических соединений



$n=0$ ,  $R=Me$   
 $n=1$ ,  $R=Me, Ad$   
 $n=2$ ,  $R=Me, Ad, Ph, OPh$



$R=Me, Ad$

с солями  $Ca(NCS)_2$  и  $Ca(ClO_4)_2$  в ацетонитриле при температуре 298 К. Константы устойчивости комплексов с  $Ca(NCS)_2$  рассчитаны как раздельной обработкой экспериментальных данных ИК-спектроскопии и калориметрии, так и совместной. Методом ИК-спектроскопии рассчитаны логарифмы ступенчатых констант ассоциации солей кальция:

$\lg K_{CaSCN^+} = 3,54 \pm 0,45$ ;  $\lg K_{Ca(SCN)_2} = 0,65 \pm 0,28$ ;  $\lg K_{CaClO_4^+} = 1,45 \pm 0,21$ .

40

Установлено, что константы устойчивости комплексообразования фосфорсодержащих макроциклов с солями кальция выше, чем у модельных соединений  $(CH_3O)_2P(O)CH_3$ ,  $(C_6H_5O)_2P(O)CH_3$ , и ниже, чем у бензокраун-эфиров (Б12К4, Б15К4, ДБ18К6).

С перхлоратом кальция константы комплексообразования выше, чем с роданидом, и преобладают комплексы состава  $M_2$ . Соединения с алмагантильной группой имеют большее значение  $\lg K$  по сравнению с другими заместителями при атоме фосфора. В процессе комплексообразования происходит конформационная перестройка лиганда с изменением положения полос колебаний атомов, входящих в активные центры макроцикла.

Обнаружена энтальпийно-энтропийная корреляция при комплексообразовании фосфорсодержащих соединений с солями кальция.

41