

4. Fragstein C. v.— Ann. d. Phys., 1950, Bd. 7, № 11—8, S. 63.
5. Хапалюк А. П., Кириленко А. И.— ЖПС, 1975, т. 23, № 5, с. 893.
6. Кириленко А. И., Хапалюк А. П.— ЖПС, 1977, т. 26, № 3, с. 532.
7. Dupařský L. Czech.— J. Phys., 1961, v. 11, p. 871.
8. Born M., Ladenburg L.— Phys. Z., 1911, Bd. 12, S. 198.
9. Santavy I.— Atti Fondaz. G. Ronchi e contrib. Ist., 1970, v. 25, № 2, p. 201.
10. Salzberg B.— Amer. J. Phys., 1948, v. 16, p. 444.

Поступила в редакцию
17.11.78.

НИИ ПФП

УДК 535.338

И. В. ЛИПНИЦКИЙ, И. А. ХАРТОНИК, Д. С. УМРЕЙКО, Л. Н. НЕОКЛАДНОВА,
В. И. КРОТ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ХЛОРПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В последние годы обнаружены важные биологические функции ряда комплексов переходных металлов: они могут регулировать работу некоторых ферментов, управлять окислительно-восстановительными процессами и, обладая антибактериальной, антивирусной и противоопухолевой активностью, нередко оказывать лечебное действие. Из анализа данной литературы [1] следует, что терапевтический эффект подобных соединений определяется как природой, валентным состоянием центрального атома-комплексобразователя и координированных к нему лигандов, так и геометрической структурой (строением) комплекса в целом. Сложилось мнение, что наиболее активными в этом отношении должны быть цис-конфигурации. Тем не менее, известно [2], что комплексы транс-строения (например, родия) также проявляют антиопухолевые свойства. Таким образом, направленный поиск биологически активных препаратов на основе *d*-металлов, кроме соответствующего выбора биоактивных лигандов, предполагает необходимость знания структуры комплексной молекулы и ее отличительных особенностей.

Используя колебательные спектры, мы исследовали спектральные свойства в связи со структурой биологически эффективных комплексов переходных металлов в твердой фазе общей формулы $[Me_4Cl_2]Cl \cdot 6H_2O$, ($Me = Co(III), Rh(III), Ir(III)$, $py = C_5H_5N$).

Спектры комбинационного рассеяния (СКР) изученных веществ регистрировались на спектрофотометре «Srex-Ramalog» с использованием линии 6328 Å гелий-неонового и 5145 Å аргонового лазеров (выходная мощность излучения ~ 65 мВт). Это позволяло производить запись спектров при щелях ~ 2—4 см⁻¹ и регистрировать контуры полос с малыми аппаратными искажениями, достоверно выявлять слабоинтенсивные полосы. Спектры инфракрасного поглощения (ИКС) записывались на спектрофотометре «Perkin-Elmer» (модель 180) и Фурье-спектрометре «Polytec Fir-30» в области 3500—30 см⁻¹. Использовалась стандартная методика приготовления образцов в виде суспензии в вазелиновом масле и таблетках КВг.

На рис. 1 изображена низкочастотная область (~ 380—80 см⁻¹) колебательных спектров, где расположены интересующие нас полосы, отвечающие валентным $Me-Lig$ и деформационным $Lig-Me-Lig$ колебаниям. Следует отметить, что наблюдаемое повышение наиболее характерных частот внутримолекулярных колебаний амина в комплексе (по сравнению со свободным состоянием), например, от ~ 405 (ИКС), 404 см⁻¹ (СКР) до ~ 470—480 см⁻¹, от ~ 602 до ~ 649 см⁻¹ (рис. 2) и других указывает на непосредственную координацию пиридина к центральному атому через азот в рассмотренных соединениях Co, Rh, Ir.

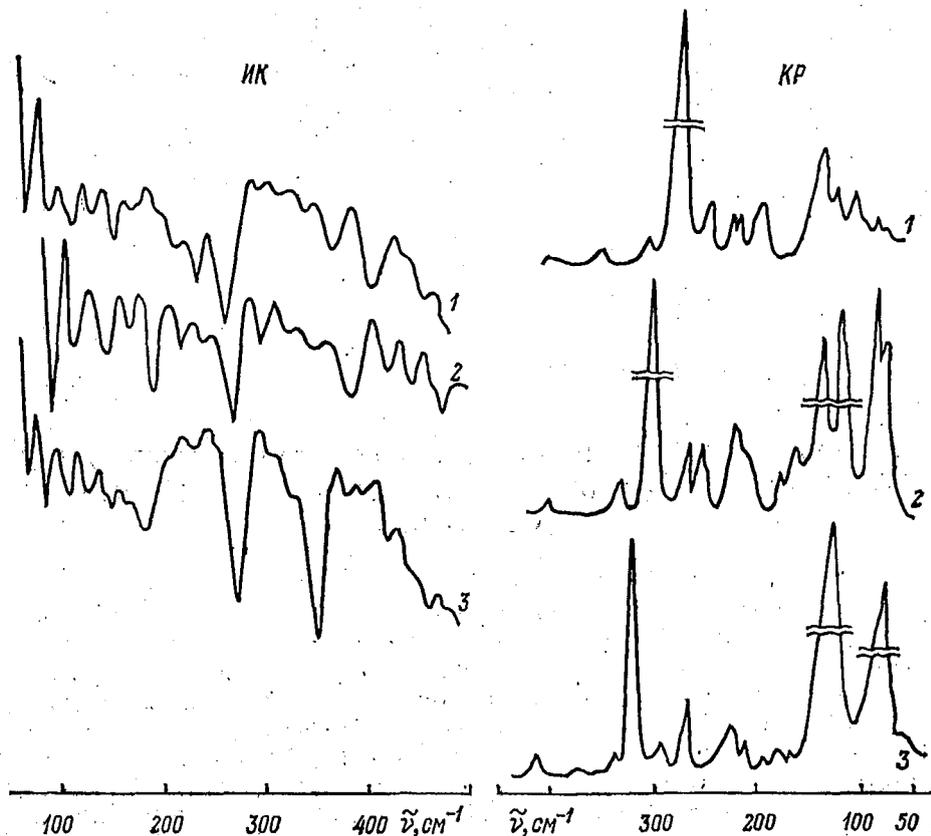


Рис. 1. Колебательные спектры ИК и КР в области (380—80 см^{-1}) комплексных соединений:

1 — $[\text{CoPy}_4\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2 — $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 — $[\text{IrPy}_4\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Принимая молекулы амина за точечные с приведенной массой, внутренние колебания иона $[\text{MePy}_4\text{Cl}_2]^+$ симметрии D_{4h} (транс-изомер) можно сгруппировать по типам колебаний в виде суммы неприводимых представлений $\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{1u} + B_{1g} + B_{2u} + B_{2g} + 3E_u + E_g$. Вследствие наличия приблизительно центра инверсии, активность колебаний в СКР и ИКС определялась с учетом правила альтернативного запрета (см. таблицу, а). Из перечисленных типов колебаний, входящих в прямую сумму Γ , только B_{2u} должно быть неактивным в СКР и ИКС.

Антисимметричным A_{2u} и симметричным A_{1g} валентным колебаниям $\text{Me}-\text{Cl}$ хлорпиридинатов Co , Rh , Ir отвечают полосы 360—369 и 310—340 см^{-1} соответственно, близкие к частотам транс-хлорпиридиновых комплексов платины [3] и хлорамминовых комплексов Co (III) [4]. Полосы, которые лежат в интервалах 249—266 и 276—320 см^{-1} и существенно зависят от природы центрального атома, отнесены нами к симметричным A_{1g} и антисимметричным B_{1g} колебаниям относительно оси C_4 четырех гетероатомов пиридина в плоскости σ_h , а весьма сильные полосы поглощения 345—340 см^{-1} — к типу асимметричных E_u валентных колебаний связи $\text{Me}-\text{N}$, что согласуется с известными данными о координации гетероциклических аминов через донорный атом азота к металлу [3].

Наблюдаются большие различия частот антисимметричных $\tilde{\nu}_{as}$ и симметричных $\tilde{\nu}_s$ валентных колебаний $\text{Me}-\text{Cl}$ в исследованных хлорпиридинатах по сравнению с аналогичными по форме частотами колебаний в гексахлоридных комплексах Ir , Rh . К примеру, в тетраэдрически искаженном комплексе $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\tilde{\nu}_{as}(\text{Rh}-\text{Cl})$ составляет $\sim 330 \text{ см}^{-1}$

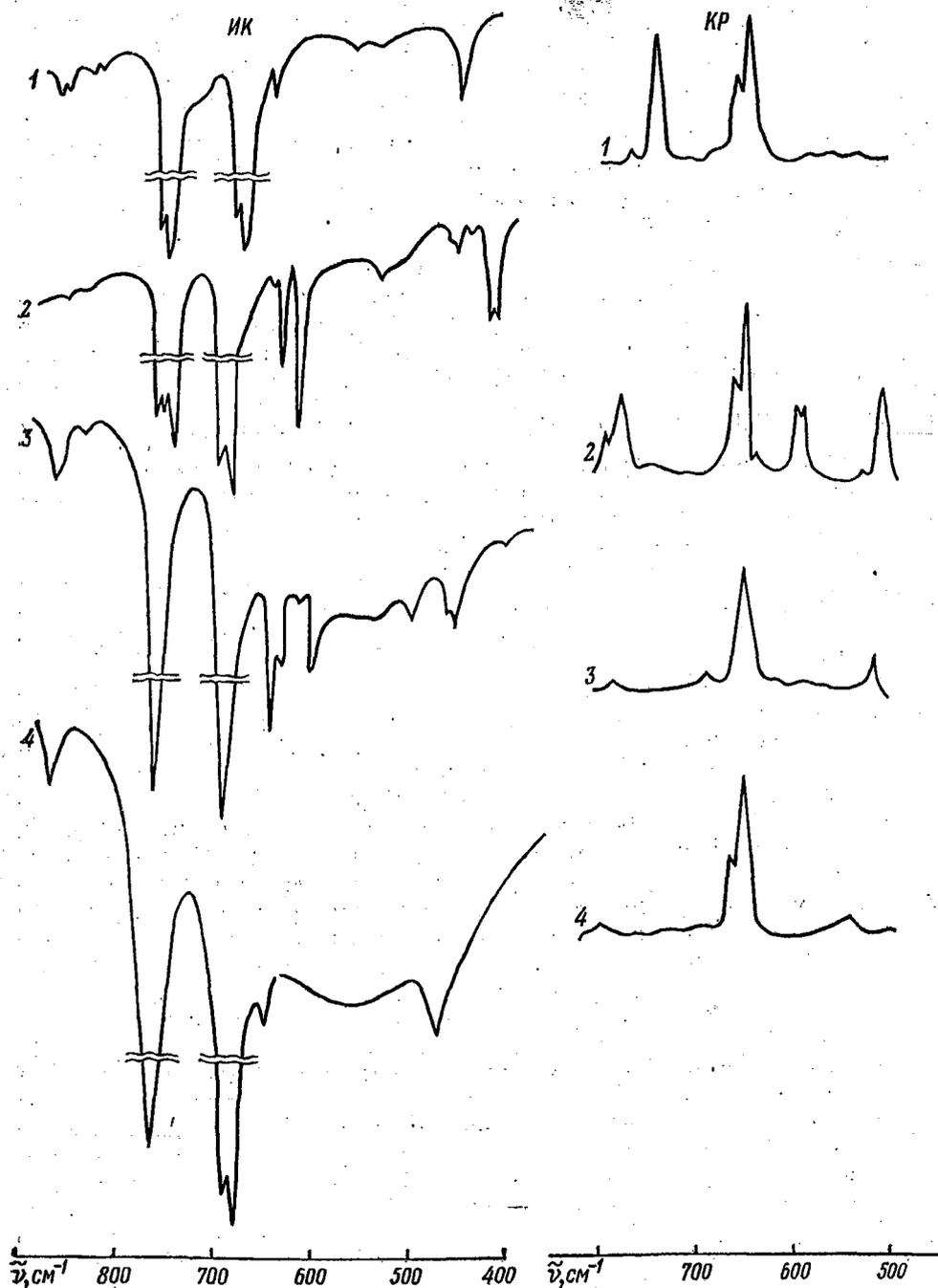


Рис. 2. Колебательные спектры ИК и КР в области (500—800 см^{-1}) комплексных соединений:

1 — Pdru_2Cl_2 ; 2 — $[\text{Cору}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 — $[\text{Rhру}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4 — $[\text{Iгру}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(дублетная), а $\tilde{\nu}_s$ равна 300 и 285 см^{-1} [5]. Они оказываются значительно меньшими по сравнению с аналогичными частотами (363 и 329 см^{-1} соответственно) для $[\text{Rhру}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Подобная картина наблюдается и для иридиевых комплексов. Для хлорпиридинового плоскостного комплекса $\text{Cору}_2\text{Cl}_2$, для которого существует возможность структурной изо-

мерии, рассматриваемые колебания находятся в интервале $\sim 340-280 \text{ см}^{-1}$ [6]. В случае транс-формы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ частота антисимметричных валентных колебаний $\text{Co}-\text{Cl}$ составляет 355 см^{-1} . Для кобальтовых аминовых комплексов типа $[\text{Co}(\text{Am})_4\text{Cl}_2]\text{X}$, ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) одной из причин чувствительности $\tilde{\nu}_{as}$ к составу внутренней координационной сферы, когда азот неэквивалентен, может быть взаимодействие валентных колебаний $\text{Co}-\text{Cl}$ типа A_{2u} с аналогичными по симметрии внеплоскостными деформационными колебаниями $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$ [4]. Напротив, для $\tilde{\nu}_s(A_{1g})$ таких возможностей не представляется вследствие различия форм подходящих колебаний. По-видимому, подобный эффект имеет место и в хлорпиридинатных комплексах $\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ транс-конфигурации, на что указывают также большие интенсивности ИК полос внеплоскостных деформационных колебаний $(A_{2u})\text{N}-\text{Me}-\text{N}$, лежащих примерно около 160 см^{-1} . Этим можно объяснить малую разницу частот $\tilde{\nu}_{as}(A_{2u})$ в ряду рассматриваемых соединений по сравнению с $\tilde{\nu}_s(A_{1g})$, которые заметно отличаются по величине при переходе от одного комплекса к другому (в зависимости от природы центрального атома).

Проявляющаяся тенденция понижения частот валентных и деформационных колебаний $\text{Me}-\text{Lig}$ в ряду элементов $\text{Ir} > \text{Rh} > \text{Co}$ является следствием значительного ослабления их акцепторных свойств в последовательности заполнения электронами оболочек $5d^6 > 4d^6 > 3d^6$ центральных атомов.

Для цис-аналогов характерна более низкая (по сравнению с транс-формой) симметрия C_{2v} . Нормальные колебания катиона $[\text{Meru}_4\text{Cl}_2]^+$ могут быть классифицированы в том же приближении по типам симметрий следующим образом: $\Gamma = 6A_1 + 4B_1 + 3B_2 + 2A_2$. Входящие в представление Γ колебания вида A_1, B_1, B_2 активны в СКР и ИКС, тогда как A_2 разрешены только в СКР. Экспериментальные частоты цис-изомеров $\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ систематизированы по типам колебаний в таблице, б. Из анализа спектров следует, что большинство частот, отвечающих колебаниям Мелиганд комплексов, совпадает в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения из-за отсутствия центра инверсии у исследуемых систем. Ввиду близости некоторых из частот по величине для нормальных колебаний с участием пиридина как целого отнесение их к определенным формам колебаний на данном этапе не представляется возможным. Интерпретация экспериментально наблюдаемых полос коррелирует с известными данными для цис-галогенпиридинатов ряда переходных металлов [3] с учетом особенностей состава, природы и заряда центрального атома. При анализе вибрационных спектров оказалось, что некоторые из частот комплекса данного химического состава совпадают по величинам для обоих изомеров C_{2v} и D_{4h} , что характерно для многих смешанных соединений подобного типа.

При одновременной реализации двух гексакоординированных, но пространственно различающихся структур (цис- и транс-) следует ожидать неравноценности взаимодействия $\text{Me}-\text{ru}$ в системе связей $\text{ru}-\text{Me}-\text{ru}$ и $\text{ru}-\text{Me}-\text{галоген}$. Это общая закономерность при переходе от цис- к транс-конформации (или наоборот). Наиболее чувствительными к таким изменениям должны быть полосы, характеризующиеся плоскими $\nu(\text{C}-\text{N}-\text{C}, \text{C}-\text{C}-\text{N})$ и неплоскими $\kappa(\text{C}-\text{N})$ колебаниями координированного через азот пиридинового кольца [7]. В цис-изомерах это приводит к расщеплению соответствующих полос $\Delta\nu$.

Для установления подобного эффекта и оценки степени влияния природы центрального атома на величину $\Delta\nu$ в хлорпиридинатах переходных металлов нами исследованы колебательные спектры палладиевого комплекса Pdru_2Cl_2 (область $\sim 500-800 \text{ см}^{-1}$ показана на рис. 2). Как видно, интенсивные полосы ~ 690 и 765 см^{-1} , характеризующие плоские

Колебательные частоты хлорпиридиновых комплексов [Mer₄C₁₂]C₁·6H₂O

а) симметрия D_{4h}

Me	Частоты, см ⁻¹ , и типы (формы) колебаний; их активность									
	$\tilde{\nu}_{\text{вал}}(\text{Me}-\text{Cl})$		$\tilde{\nu}_{\text{вал}}(\text{Me}-\text{N})$			$\tilde{\nu}_{\text{деф}}(\text{Cl}-\text{Me}-\text{Cl})$	$\tilde{\nu}_{\text{деф}}(\text{N}-\text{Me}-\text{Cl})$	$\tilde{\nu}_{\text{деф}}(\text{N}-\text{Me}-\text{N})$		
	A _{2u} (ИК)	A _{1g} (КР)	E _u (ИК)	B _{1g} (КР)	A _{1g} (КР)	E _u (ИК)	E _g (КР)	A _{2u} (ИК)	E _u (ИК)	B _{2g} (КР)
Co	360 о. сл.	310 о. сл.	345 с	276 о. сл.	249 сл.	189 пл.	155 пл.	164 с.	121 ср.	125 ср.
Rh	363 с.	329 сл.	340 ш. с.	301 о. с.	252 ср.	182 с.	160 с.	160 с.	140 с.	132 с.
Ir	369 ср.	340 о. сл.	342 о. с.	320 о. с.	266 ср.	185 с.	166 пл.	163 пл.	145 с.	132 о. с.

б) симметрия C_{3v}

Me	Активность	$\tilde{\nu}_{\text{вал}}(\text{Me}-\text{Cl})$ A ₁ + B ₁	$\tilde{\nu}_{\text{вал}}(\text{Me}-\text{N})$ 2A ₁ + B ₁ + B ₂	$\tilde{\nu}_{\text{деф}}(\text{Cl}-\text{Me}-\text{Cl})$ A ₁	$\tilde{\nu}_{\text{деф}}(\text{N}-\text{Me}-\text{N}, \text{Cl})$ A ₁ + 2A ₂ + 2B ₁ + B ₂	$\tilde{\nu}_{\text{деф}}(\text{N}-\text{Me}-\text{N})$ A ₁ + B ₂
Co	ИК	329 о. сл. 310 сл.	289 о.сл. 253 о.с. 225 с. 202 с.	189 пл.	164 с. 148 ср. 121 сл. 100 ср.	81 ср.
	КР	310 сл.	276 о.с.ш. 249 сл. 223 о.сл.	195 сл.	160 о. сл. 155 пл. 137 ср. 125 ср. 105 ср.	81 ср.
Rh	ИК	335 сл. 310 ср.	285 с. 257 о.с. 229 ср. 209 с.	182 с.	160 с. 140 с. 108 с.	82 о.с.
	КР	335 сл. 319 сл.	264 ср. 252 ср. 203 пл.	175 сл.	160 сл. 132 о.с. 118 о. с.	79 с.
Ir	ИК	320 пл.	296 пл. 245 сл. 222 ср.ш.	185 с.	163 пл. 145 с. 128 с. 100 с.	85 с.
	КР	340 о. сл. 320 о.с.	290 о.с. 266 ср. 222 сл. 190 о.сл.	174 о.сл.	166 пл. 132 о.с. 100 с.	75 ср.

Примечания: с — сильная, о. с. — очень сильная, сл. — слабая, о.сл. — очень слабая, ср. — средняя, пл. — плечо, ш. — широкая.

колебания углов $\gamma(\text{C}-\text{C}-\text{N}, \text{C}-\text{N}-\text{C})$ и неплоские $\kappa(\text{C}-\text{N})$ пиридинового кольца, разрешены с компонентами 686, 695, 762, 770 см^{-1} соответственно. Можно считать, что Pdru_2Cl_2 изоструктурен платиновому цис-изомеру $\text{Pt ru}_2\text{Cl}_2$, изученному в [5]; для него величина расщепления $\Delta\nu$ равнялась $\sim 8 \text{ см}^{-1}$ для обеих полос. В спектрах КР Pdru_2Cl_2 наблюдается лишь один дублет (645, 656 см^{-1}). Полоса 748 см^{-1} $\kappa(\text{C}-\text{N})$ свободного пиридина оказывается смещенной к 740 см^{-1} и, по-видимому, является наиболее интенсивной длинноволновой компонентой дублета, высокочастотная составляющая которого не наблюдается.

В хлорпиридинатных комплексах Co , Rh , Ir симметрии D_{4h}' с четырьмя гетероциклическими аминами в плоскости σ_h расщепление полос ~ 680 и $\sim 760 \text{ см}^{-1}$, очевидно, должно отсутствовать, как и у транс-изомеров PtCl_4ru_2 и PtCl_2ru_2 [8]. Напротив, у их цис-аналогов вследствие наличия двух несимметричных координат $\text{ru}-\text{Me}-\text{Cl}$ и одной симметричной $\text{ru}-\text{Me}-\text{ru}$, ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) эти полосы должны быть сложными. Действительно, на примере кобальтового соединения $[\text{Cору}_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \times 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2) легко проследить за появлением в ИКС интенсивной триплетной полосы с компонентами 755, 762, 765 см^{-1} , которые можно отнести, например, к внеплоскостным колебаниям в кольцах пиридина типа $\kappa(\text{C}-\text{N})$, расположенных в транс- и цис-позициях. Аналогичный эффект наблюдается и в СКР (полосы 772 и 650 см^{-1} разрешены).

Таким образом, полученные результаты можно принять за основу при анализе спектральных изменений состояния хлорпиридиновых комплексов кобальта, родия и иридия при взаимодействии их с биологическими системами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rosenberg B.—Natur, 1965, v. 205, p. 698.
2. Cleare M. J.—Coord. chem. Rev., 1974, v. 12, p. 349.
3. Pfeiffer M.—Spectrochim. Acta, 1974, v. 30A, p. 341.
4. Chottard G.—Compt. Rend., 1972, v. 274, p. 1116.
5. Hendra P. I.—Spectrochim. Acta, 1967, v. 23A, p. 1963.
6. Allan J. R., Brown D. M.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, v. 27, p. 1305.
7. Adams D. M., Chatt J.—J. Chem. Soc., 1961, p. 739.
8. Rao S.—Z. anorg. u. allg. chem., 1960, Bd. 304, S. 176.

Поступила в редакцию
5.03.79.

НИИ ПФП

УДК 577.37

Б. А. ТАТАРИНОВ, В. А. ЦВИРКО, С. Н. ЧЕРЕНКЕВИЧ, А. И. КОМЯК

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КЛЕТОК В ПРОЦЕССЕ ИХ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК

Форма и размеры клеток и их органелл *in vitro* или при функционировании в организме, а также при внешних воздействиях подвержены различным изменениям. Большинство используемых методов регистрирует наличие структурных изменений, но не позволяет проследить за размерами частиц в процессе эксперимента [1]. Применение широко распространенных методов оптической и электронной микроскопии осложняется необходимостью специальной обработки исследуемых препаратов, которая зачастую приводит к структурным изменениям клеток и к значительным ошибкам при определении размеров клеток [2].

Методы, основанные на измерении интенсивности света, рассеянного под разными углами [3], позволяют избежать указанных трудностей и применимы для изучения различных типов частиц. Чтобы определить