

На правах рукописи



**Петров Александр Иванович**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ  
ПАЛЛАДИЯ(II) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДИСУЛЬФИДАМИ**

1.4.4 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Красноярск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет» и Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Головнев Николай Николаевич**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Гамов Георгий Александрович**  
доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», старший научный сотрудник кафедры общей химической технологии

**Коротченко Наталья Михайловна**  
кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», доцент кафедры неорганической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск

Защита диссертации состоится «12» декабря 2023 года в 10-00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИХХТ СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» октября 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.228.04,  
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Органические дисульфиды (R-S-S-R) – это окисленная форма тиолов (R-SH). Дисульфиды, сульфокислоты, тиолы являются важными участниками и продуктами биохимических процессов. Дисульфидная связь участвует в построении и стабилизации белковых структур. Ее образование или разрыв является молекулярным переключателем, отвечающим за «включение» / «выключение» биологической активности. Органические соединения, которые содержат дисульфидную связь имеют большой потенциал в качестве лекарственных препаратов широкого спектра действия. Органическая химия дисульфидов достаточно хорошо развита и систематизирована.

Дисульфидные комплексы могут проявлять как каталитические свойства, так и потенциально полезные нелинейные оптические свойства. Имеются сведения о возможном применении сорбентов и экстрагентов на основе дисульфидов для извлечения металлов платиновой группы. Существует одна обзорная работа, в которой обобщены структурные данные по дисульфидным комплексам, полученным до 1990 года.

Взаимодействие комплексов платиновых металлов с серосодержащими биомолекулами играет значимую роль в метаболизме противораковых препаратов, но при этом функция органических дисульфидов остается не вполне понятной. Комплексы Pt(II) являются инертными, поэтому более удобными для изучения являются близкие по свойствам лабильные комплексы Pd(II), используемые как модели. Найдены соединения Pd(II) с N,S – донорными лигандами, которые эффективно ингибируют рост некоторых видов опухолей. Их активность сопоставима с активностью цисплатина (*cis*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Взаимодействие *d*-металлов с дисульфид-содержащими макромолекулами практически не изучено. Частично это связано с недостаточной изученностью реакций *d*-металлов с низкомолекулярными органическими дисульфидными комплексами, которые могут быть использованы при моделировании процессов с участием дисульфидных макромолекул. Это объясняется низкой устойчивостью большинства дисульфидных комплексов в водных растворах, а также ограниченным количеством методов исследования, пригодных для изучения термодинамики и кинетики взаимодействия дисульфидов с *d*-металлами, в частности с металлами платиновой группы (МПГ).

При взаимодействии комплексов МПГ с дисульфидными комплексами в растворах возможно одновременное протекание как реакций комплексообразования, так и редокс-процессов. Установление состава и разработка способов идентификации продуктов таких реакций заслуживают дальнейшего внимания. Устойчивость S–S связей в органических дисульфидных комплексах и особенности взаимодействия дисульфидов с МПГ, например, Pd(II), представляют несомненный фундаментальный и практический интерес.

**Степень разработанности темы.** Исследования комплексообразования органических дисульфидов с ионами *d*-металлов носят ограниченный и противоречивый характер, даже в части установления состава продуктов. Отрывочные экспериментальные данные по взаимодействию цистина, цистамина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты с Pd(II) интерпретированы и как реакции комплексообразования с сохранением дисульфидной связи, и как окислительно-восстановительные превращения с ее разрушением. Взаимодействие палладия(II) с гомоцистином ранее не изучалось. Кинетические и квантовохимические исследования взаимодействия выбранных дисульфидов с Pd(II) в водных растворах не проводились.

**Цель работы** – установление закономерностей взаимодействия L-цистина, цистамина, DL-гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты с хлорокомплексами палладия(II) в солянокислых растворах с использованием спектроскопических методов исследования и квантовохимических расчетов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Систематизировать данные по координационной химии органических дисульфидов.
2. Экспериментально определить стехиометрию, константы скоростей и равновесий реакций, а также спектроскопические характеристики образующихся комплексных соединений Pd(II).
3. Провести квантовохимические расчеты структур образующихся продуктов, термодинамики их образования и спектральных свойств.
4. Изучить кинетику, установить механизмы реакций и факторы, влияющие на них.
5. Разработать рекомендации по прогнозированию состава продуктов реакций дисульфидов с ионами *d*-металлов и их спектроскопической идентификации.

**Методология и методы работы.** Для изучения влияния состава и строения органических дисульфидов на структуру образующихся продуктов в качестве объектов исследования выбраны близкие по структуре, симметричные полифункциональные дисульфиды: L-цистин, DL-гомоцистин, цистамин и 3,3'-дитиодипропионовая кислота. Выбор условий и методов исследования осуществлялся с учетом устойчивости и содержания химических форм в растворе для выбранных объектов.

Взаимодействие органических дисульфидов с ионами *d*-металлов часто осложнены редокс-реакциями и образованием продуктов реакций с близкими спектроскопическими характеристиками, что существенно затрудняет их идентификацию. Поэтому выбранная стратегия исследования заключалась в применении максимально широкого набора подходящих физико-химических методов исследования и использовании методологии встречного синтеза, предполагающей знание теоретически рассчитанных структур и спектроскопических характеристик наиболее вероятных продуктов реакций.

В качестве основного экспериментального метода исследования термодинамики и кинетики выбрана спектрофотометрия. Для установления координационного окружения Pd(II) в растворе дополнительно использовали методы КР-, ЯМР-, EXAFS- и ЭПР-спектроскопии. Для установления влияния электронного и молекулярного строения дисульфидов на состав продуктов, а также для интерпретации и подтверждения, предложенных в работе координационных моделей, выполнены квантовохимические расчеты методами DFT и TD-DFT.

**На защиту выносятся:**

1. Продукты реакций, образующиеся при взаимодействии хлорокомплексов Pd(II) с DL-гомоцистином, 3,3'-дитиодипропионовой кислотой, L-цистином и цистамином в солянокислых средах.
2. Предполагаемые механизмы реакций хлорокомплексов Pd(II) с L-цистином, цистамином, DL-гомоцистином и 3,3'-дитиодипропионовой кислотой в солянокислых растворах.
3. Закономерности влияния молекулярной и электронной структуры дисульфидов на направление и скорость реакций между дисульфидами и хлорокомплексами Pd(II) в солянокислых растворах.
4. Рекомендации по прогнозированию состава продуктов реакций дисульфидов с ионами *d*-металлов и их спектроскопической идентификации.

**Научная новизна.** Впервые определены состав, константы образования и спектроскопические характеристики комплексов Pd(II) с L-цистином и цистамином в солянокислых средах. Установлено, что образующиеся комплексы обладают высокой термодинамической устойчивостью и дисульфидная связь в них сохраняется.

Продемонстрирована возможность применения теории функционала плотности для расчета констант равновесий, спектральных характеристик и оценки относительной устойчивости комплексов Pd(II).

Показано, что взаимодействие хлорокомплексов Pd(II) с DL-гомоцистином и 3,3'-дитиодипропионовой кислотой в солянокислых растворах сопровождается разрывом дисульфидной связи с образованием сульфинового и тиольного S-координированных комплексов палладия(II).

Исследована кинетика взаимодействий хлорокомплексов Pd(II) с L-цистином, цистамином, DL-гомоцистином и 3,3'-дитиодипропионовой кислотой в солянокислых растворах. Предложены механизмы реакций и их математические модели.

Предположено, что образование S,S'-координированных биядерных дисульфидных комплексов *d*-металлов определяет направление изученных реакций. Определены условия, способствующие диспропорционированию дисульфидных комплексов. Предложены рекомендации по идентификации продуктов взаимодействия дисульфидов с ионами *d*-металлов, основанные на совместном анализе экспериментальных данных УФ-, ЯМР- и КР-спектроскопии и квантовохимических расчетов.

**Теоретическая и практическая значимость.** Результаты работы вносят вклад в развитие координационной химии палладия и органических дисульфидов. Они могут найти практическое применение при:

- моделировании и интерпретации процессов переноса и действия противораковых препаратов;
- извлечении металлов платиновой группы из различных материалов и отходов;
- разработке прекурсоров для получения нанопорошков и пленок сульфидов металлов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на Всероссийских и Международных конференциях: XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2010; диплом I степени за устный доклад), XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2011; диплом II степени за устный доклад), XX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Красноярск, 2013), X Юбилейной Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 80-летию образования Красноярского края «Молодежь и наука» (Красноярск, 2014), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014), XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), I отчетной конференции победителей регионального конкурса проектов фундаментальных научных исследований, выполняемых молодыми учеными (Красноярск, 2018), II отчетной конференции «Фундаментальные исследования молодых ученых Енисейской Сибири» (Красноярск, 2019).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 8 статей в международных научных рецензируемых журналах, которые индексируются в Scopus и Web of Science, и 11 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Соавторы публикаций не возражают против использования совместно полученных результатов в диссертационной работе А. И. Петрова.

**Личный вклад автора** в настоящую работу состоит в систематизации литературных данных по теме диссертации, планировании экспериментальной и теоретической частей работы, проведении экспериментальных исследований по изучению термодинамики и кинетики, математической обработке результатов, выполнении квантовохимических

расчетов, подготовке образцов для других физико-химических методов, интерпретации и представлении полученных данных, подготовке и оформлении публикаций.

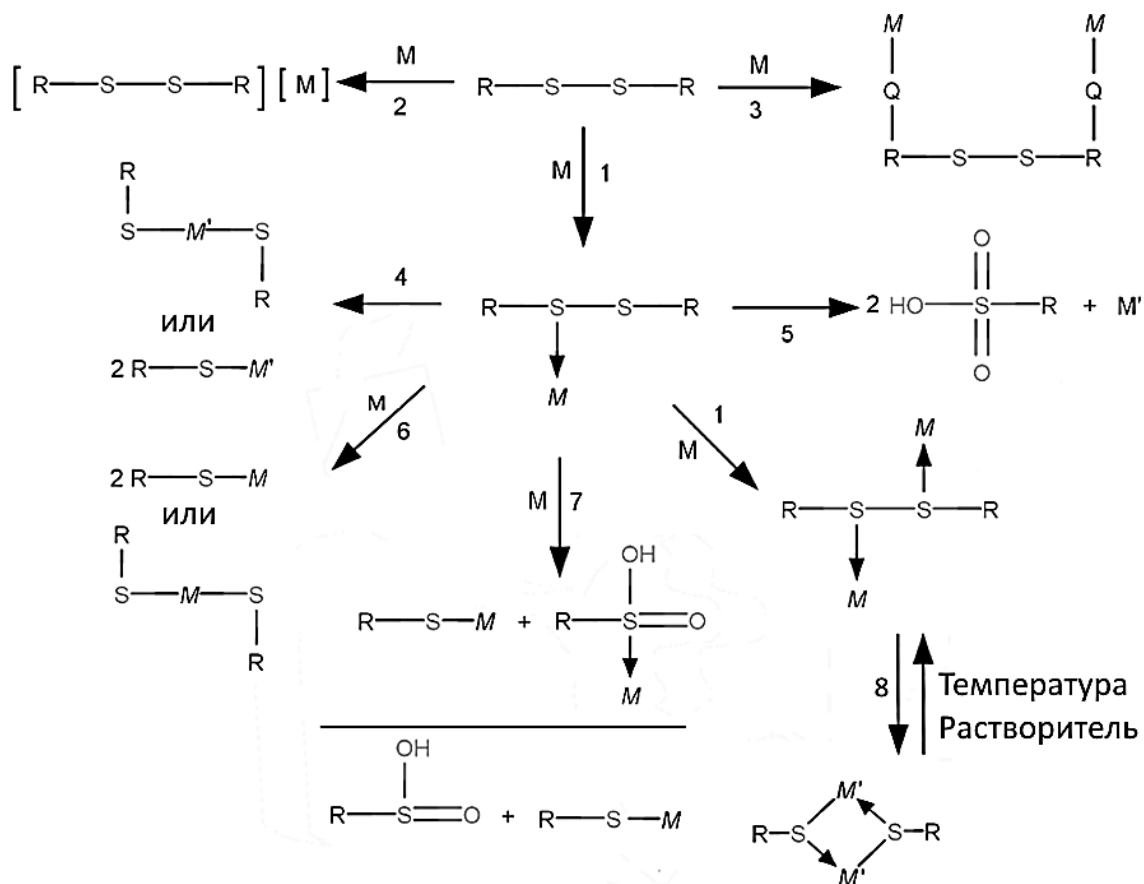
**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность полученных результатов обеспечивается согласованностью экспериментальных и теоретических данных, полученных комплексом независимых физико-химических методов исследования, квантовохимическим и математическим моделированием, а также подтверждается публикациями в международных рецензируемых журналах.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 224 страницах и включает 47 рисунков, 30 таблиц, библиографию из 361 наименований и 3 приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

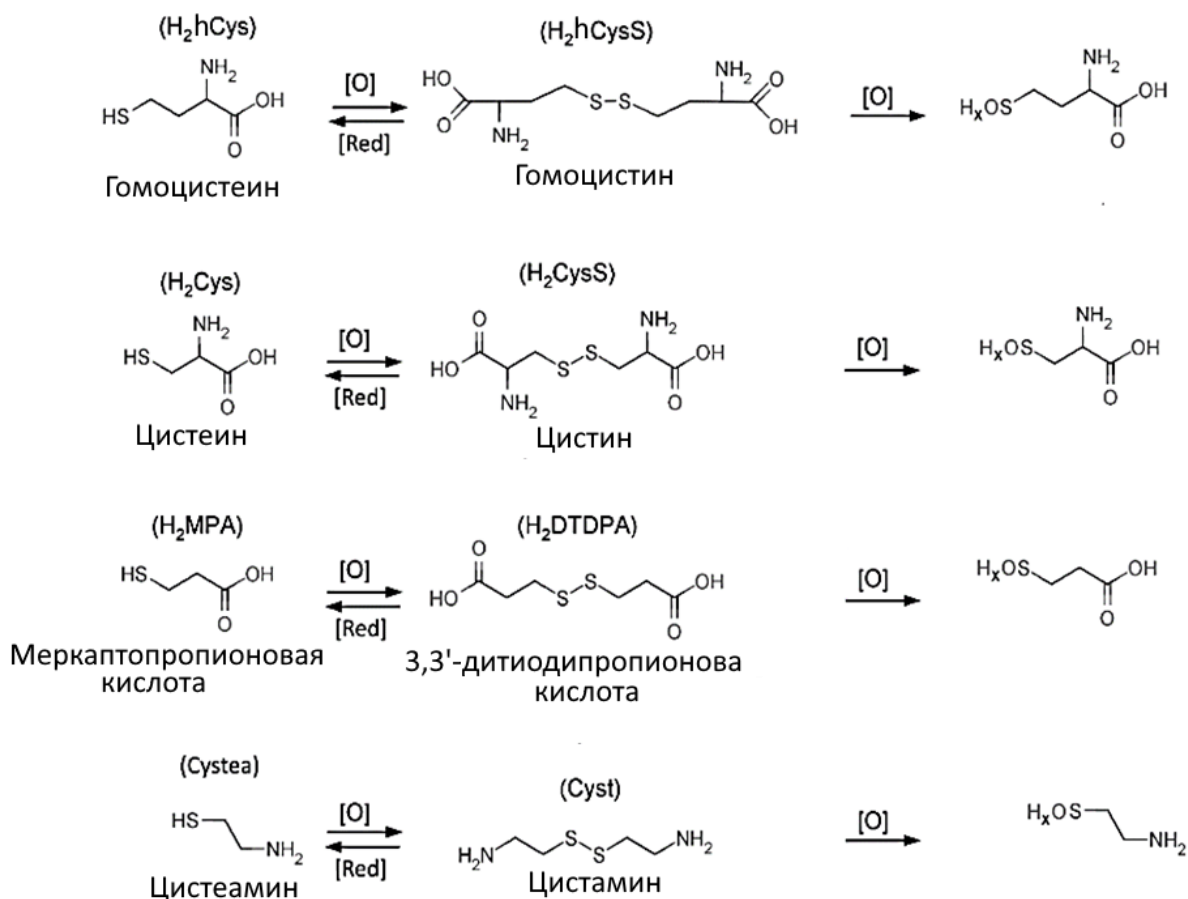
Во **введении** раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации представляет собой обзор литературы, в котором обоснован выбор объектов и направления исследования. В ней обобщены имеющиеся в литературе сведения о взаимодействии дисульфидов с ионами *d*-металлов. Выделено 8 характерных типов взаимодействий (Рисунок 1), которые разбиты на два класса: с сохранением дисульфидной связи (реакции комплексообразования) и ее разрывом (реакции диспропорционирования, окисления, окислительного и восстановительного присоединения).



**Рисунок 1** – Возможные типы взаимодействий органических дисульфидов (R-S-S-R) с ионами *d*-металлов (M)

На Рисунке 2 представлены различия в составе и окислительно-восстановительные превращения, выбранных для исследования, коммерчески доступных, полифункциональных органических дисульфидов: L-цистина, цистамина, DL-гомоцистина и 3,3'-дителиодипропионовой кислоты. Дисульфиды и их продукты окисления и восстановления отличаются длиной углеродного скелета и/или различными функциональными группами. На их примере можно изучить влияние состава, структуры и редокс-свойств дисульфидов на состав продуктов их взаимодействия с хлорокомплексами Pd(II).



**Рисунок 2** – Изученные органические дисульфиды и соответствующие продукты их окисления [O] и восстановления [Red]

Предложены рекомендации по определению направления реакции дисульфидов с ионами *d*-металлов. Для прогнозирования направления этих реакций в растворах необходим комплексный учет совокупности следующих факторов: способность исходного металла к образованию *S,S'*-координированного биядерного дисульфидного комплекса, окислительно-восстановительные свойства дисульфида и иона металла, стерическая доступность дисульфидной связи в образующемся комплексе для атаки нуклеофилом и природа растворителя.

Задачами работы являются надежное установление координационных моделей, механизмов взаимодействия и факторов, влияющих на них, на основании результатов совокупности экспериментальных и квантовохимических исследований для четырех выбранных полифункциональных органических дисульфидов. Основная идея работы – установить и объяснить причины различной реакционной способности органических дисульфидов при их взаимодействии с хлорокомплексами Pd(II) в солянокислых растворах.

**Во второй главе** подробно описаны условия проведенных экспериментов, использованные физико-химические методы исследования и анализа, а также детали квантовохимических расчетов и математической обработки результатов. Все исследования относятся к установлению химических форм, находящихся в растворах.

**В третьей главе** диссертации изложены результаты исследования и проведено их обсуждение. Она состоит из **трех** частей.

**В первой части** предложены рекомендации по спектроскопическому анализу продуктов реакций дисульфидов с металлами, а также установлены координационные модели образующихся комплексов при взаимодействии выбранных дисульфидов с Pd(II) в солянокислых растворах.

Основным методом изучения выбрана УФ-спектроскопия. При наличии взаимодействия между компонентами системы оптическая плотность раствора, содержащего и металл и лиганд, отличается от суммарной оптической плотности растворов, содержащих исходные реагенты в тех же концентрациях, на величину  $\Delta A$ , которая зависит от длины волны:

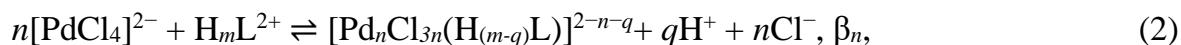
$$\Delta A^\lambda = A^\lambda_{\text{total}} - A^\lambda_{\text{M}} - A^\lambda_{\text{L}}, \quad (1)$$

где  $A^\lambda_{\text{total}}$  – оптическая плотность раствора, содержащего и металл и лиганд, при длине волны  $\lambda$ ,  $A^\lambda_{\text{M}}$  и  $A^\lambda_{\text{L}}$  – оптические плотности растворов, содержащих металл и лиганд соответственно.

Величина  $\Delta A$  зависит от концентрации образующегося комплекса и позволяет качественно и количественно охарактеризовать комплексообразования в системе. На основе математической обработки УФ-спектральных данных рассчитано число поглощающих частиц  $N$  в диапазоне длин волн от 310 до 450 нм. Для всех систем при рассматриваемых условиях оно равно трем. Это число частиц согласуется с наличием в растворе  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  и еще двух комплексов, так как поглощение свободных лигандов в изученном диапазоне длин волн пренебрежимо мало.

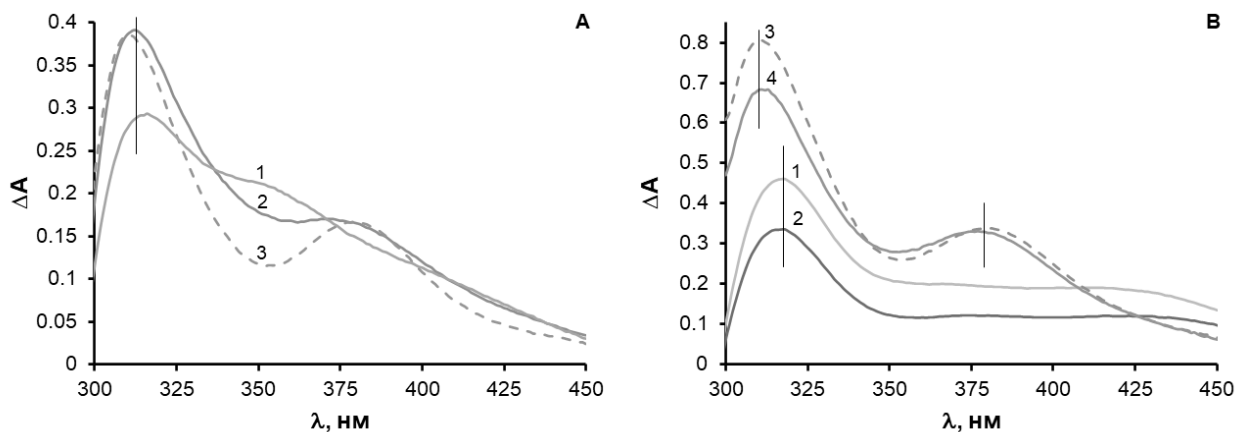
На основе сопоставления спектроскопических данных по взаимодействию тиолов и дисульфидов с ионами Pd(II) в солянокислых растворах установлено, что в случае L-цистина и цистамина дисульфидная связь сохраняется и наблюдается ступенчатое комплексообразование, а для DL-гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты связь S–S разрывается. Так, наличие максимума при 316 нм на кривых  $\Delta A - \lambda$  (Рисунок 3) доказывает сохранение S–S связи при комплексообразовании L-цистина и цистамина, а максимум при 310 нм для 3,3'-дитиодипропионовой кислоты и DL-гомоцистина указывает на разрыв этой связи. Таким образом, разные заместители R в дисульфидах R–S–S–R по-разному влияют на химические свойства дисульфидов при их взаимодействии с хлорокомплексами Pd(II).

Согласно методу изомолярных серий (Рисунок 4А) в исследуемых системах Pd(II) –  $\text{H}_4\text{CysS}^{2+}$  и Pd(II) –  $\text{H}_2\text{Cyst}^{2+}$  образуются высокоустойчивые биядерные комплексы, а избыток Pd(II) приводит к образованию тетраядерных комплексов палладия. Аналогичные зависимости получены для концентраций HCl в диапазоне от 0.25 до 2.0 М. В этих условиях палладий(II) находится в форме  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , а дисульфиды в полностью протонированной форме  $\text{H}_m\text{L}^{2+}$ . Таким образом комплексообразование может быть записано как:

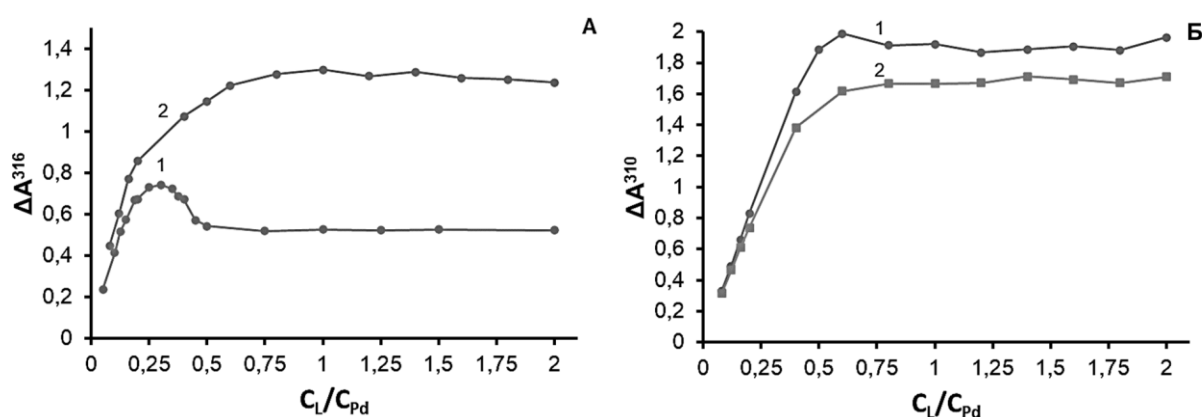


где  $m = 2$  для цистамина и 4 для цистина,  $q = 1$  или 2,  $n$  от 1 до 4.





**Рисунок 3** – Зависимости  $\Delta A - \lambda$  для тиольных (А: 1 – L-цистеин, 2 – цистеамин, 3 – 3-меркаптопропионовая кислота) и дисульфидных (Б: 1 – L-цистин, 2 – цистамин, 3 – 3,3'- дитиодипропионовая кислота, 4 – DL-гомоцистин) комплексов палладия(II)



**Рисунок 4** – Метод изомолярных серий при  $C_M = 5,0 \cdot 10^{-4}$  М для систем: Pd(II) –  $H_4CysS^{2+}$  (А:1), Pd(II) –  $H_2Cyst^{2+}$  (А:2), Pd(II) –  $H_2DTDPA$  (Б:1) и Pd(II) –  $H_4hCysS^{2+}$  (Б:2);  $C_{HCl} = 0,25$  М; 298 К

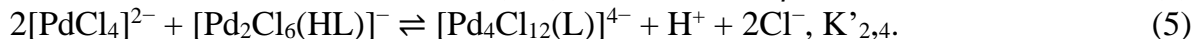
Расчет кинетических и термодинамических констант сводился к решению оптимизационной задачи (3), в ходе которого из экспериментальных данных рассчитывались наблюдаемые константы устойчивости или скорости и молярные коэффициенты экстинкции:

$$f(C_M, C_L, K, \varepsilon) = \sum_{i=1}^m (A_i^\lambda - A_i^{calc})^2 \xrightarrow{K, \varepsilon} \min, \quad (3)$$

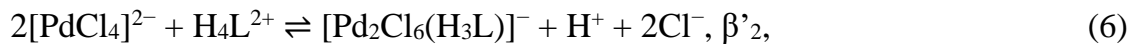
где  $C_M$  и  $C_L$  – аналитические концентрации металла и лиганда соответственно,  $K$  – константы равновесия или скоростей реакций,  $\varepsilon$  – молярные коэффициенты экстинкции. В качестве критерия согласования модели и эксперимента использовали нелинейный метод наименьших квадратов. Среди полученных альтернативных моделей выбиралась самая простая, которая адекватно описывает весь массив экспериментальных данных.

С учетом данных о составе продуктов реакций, спектральные и термодинамические данные (Таблица 1) описаны образованием биядерного ( $n = 2, q = 1$ ) и тетраядерного ( $n = 4, q = 2$ ) комплексов палладия (уравнение 2). Это согласуется с рассчитанным числом поглощающих частиц и участием атомов азота цистина в координации, подтвержденного методом  $^1H$  ЯМР-спектроскопии.

Для цистамина равновесия записаны как:



Для цистина равновесия имеют вид:



**Таблица 1** – Константы устойчивости комплексов для систем: Pd(II) – H<sub>4</sub>CysS<sup>2+</sup> и Pd(II) – H<sub>2</sub>Cyst<sup>2+</sup> при 298 К

Лиганд	C <sub>H<sup>+</sup></sub> , М	I, М	lgβ' <sub>2</sub>	lgK' <sub>2,4</sub>
H <sub>4</sub> CysS <sup>2+</sup>	0,25	0,25	8,89 ± 0,05	8,70 ± 0,05
	0,50	0,50	9,11 ± 0,05	7,76 ± 0,04
	1,00	1,00	8,68 ± 0,05	6,77 ± 0,03
	2,00	2,00	8,75 ± 0,05	6,56 ± 0,03
H <sub>2</sub> Cyst <sup>2+</sup>	0,25	0,25	8,89 ± 0,05	7,98 ± 0,08
	0,50	0,50	8,63 ± 0,05	7,20 ± 0,07
	0,75	0,75	8,49 ± 0,05	6,70 ± 0,06
	1,00	1,00	8,50 ± 0,05	6,20 ± 0,05

Как следует из спектроскопических данных (Рисунок 3), взаимодействие гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты с Pd(II) приводит к разрыву дисульфидной связи. Наблюдаемая стехиометрия 1:2 (L:M) для систем Pd(II) – H<sub>4</sub>hCysS<sup>2+</sup>, Pd(II) – H<sub>2</sub>DTDPA (Рисунок 4Б) не согласуется с приведенным в литературе уравнением реакции диспропорционирования дисульфидов:

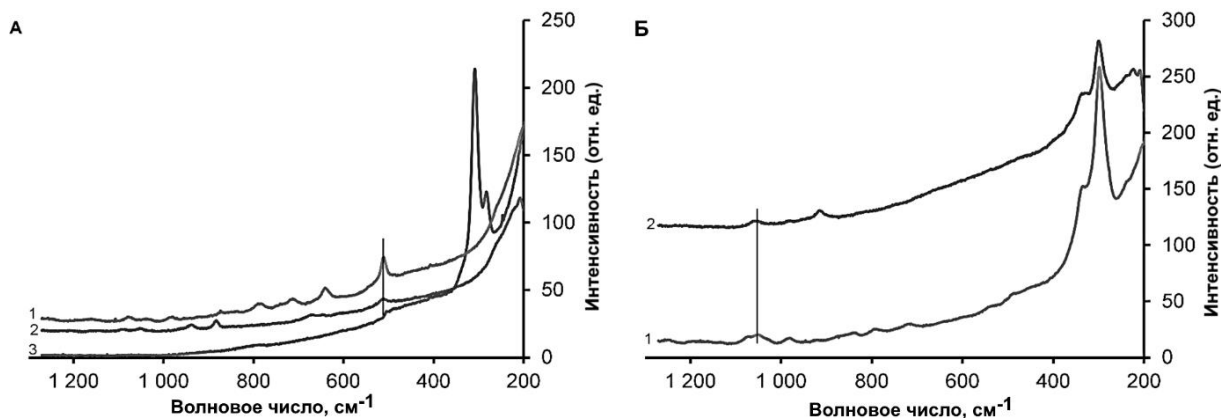


На основании данных КР- и ЯМР-спектроскопии подтверждено образование при диспропорционировании сульфинового  $[\text{PdCl}_3\text{S}(\text{O}_2\text{H})\text{R}]^-$  и тиольного  $[\text{PdCl}_3\text{SR}]^{2-}$  комплексов Pd(II). Полоса при 511 см<sup>-1</sup> в КР-спектрах DL-гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты (Рисунок 5А), отнесенная к ν<sub>s</sub>(S-S) колебанию, отсутствует в КР-спектрах образующихся комплексов (Рисунок 5Б), и появляется новая полоса поглощения при 335 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентному колебанию ν<sub>s</sub>(Pd-S). Химический сдвиг в <sup>13</sup>C ЯМР спектрах в районе 54 – 57 м.д., который относится к атому С<sub>α</sub> (нумерация от атома серы), указывает на образование сульфинового комплекса во растворе. В свободном дисульфиде химический сдвиг атома С<sub>α</sub> находится в районе 30 м.д.

С учетом образования тиольного и сульфинового комплексов стехиометрия реакции диспропорционирования согласуется с экспериментально наблюдаемой (L:Pd = 1:2):



и числом поглощающих частиц в растворе, равным 3. Образование сульфинового комплекса Pd(II) в солянокислых растворах находит подтверждение в литературе.



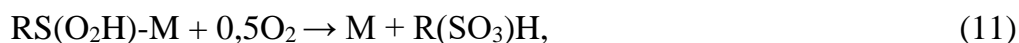
**Рисунок 5** – КР-спектры водных растворов  $\text{DTDPA}^{2-}$  (А:2) в 0,2 М NaOH,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  (А:3),  $\text{H}_4\text{hCysS}^{2+}$  (А:1) и систем Pd(II) –  $\text{H}_2\text{DTDPA}$  (Б:2), Pd(II) –  $\text{H}_4\text{hCysS}^{2+}$  (Б:1) в 0,5 М HCl; 298К

В проведенном ранее исследовании взаимодействия 3,3'-дитиодипропионовой кислоты с  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  (условия аналогичны данной работе) предложено образование S,S'-координированного биядерного дисульфидного комплекса. Это противоречит представленным результатам и объясняется тем, что авторами не был установлен состав образующихся продуктов реакции, а лишь предположено, исходя из стехиометрии реакции, образование S,S'-координированного биядерного дисульфидного комплекса.

Обычно, тиольные комплексы являются единственным продуктом реакции дисульфидов с платиновыми металлами М. Это может быть связано с разрушением сульфинового комплекса:



или его окислением до сульфоновой кислоты в сильноокислых растворах:

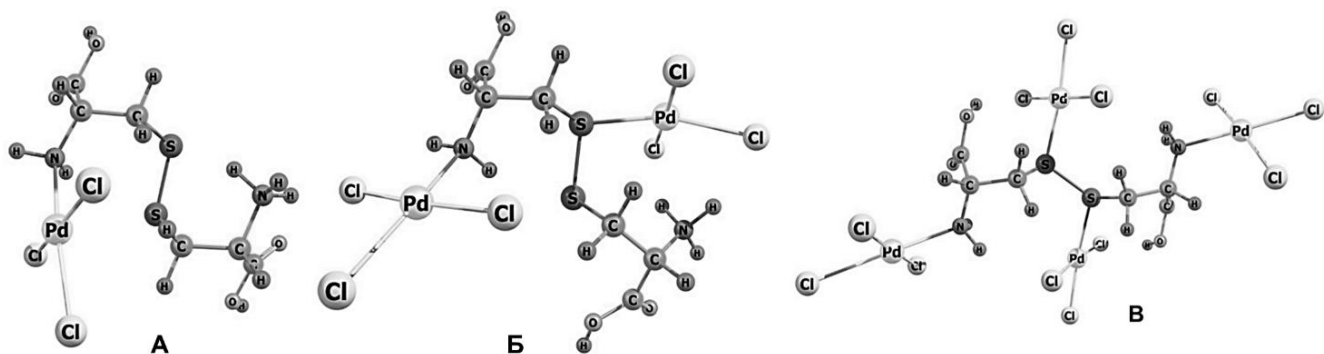


т.к. анаэробные условия редко использованы для изучения дисульфидов.

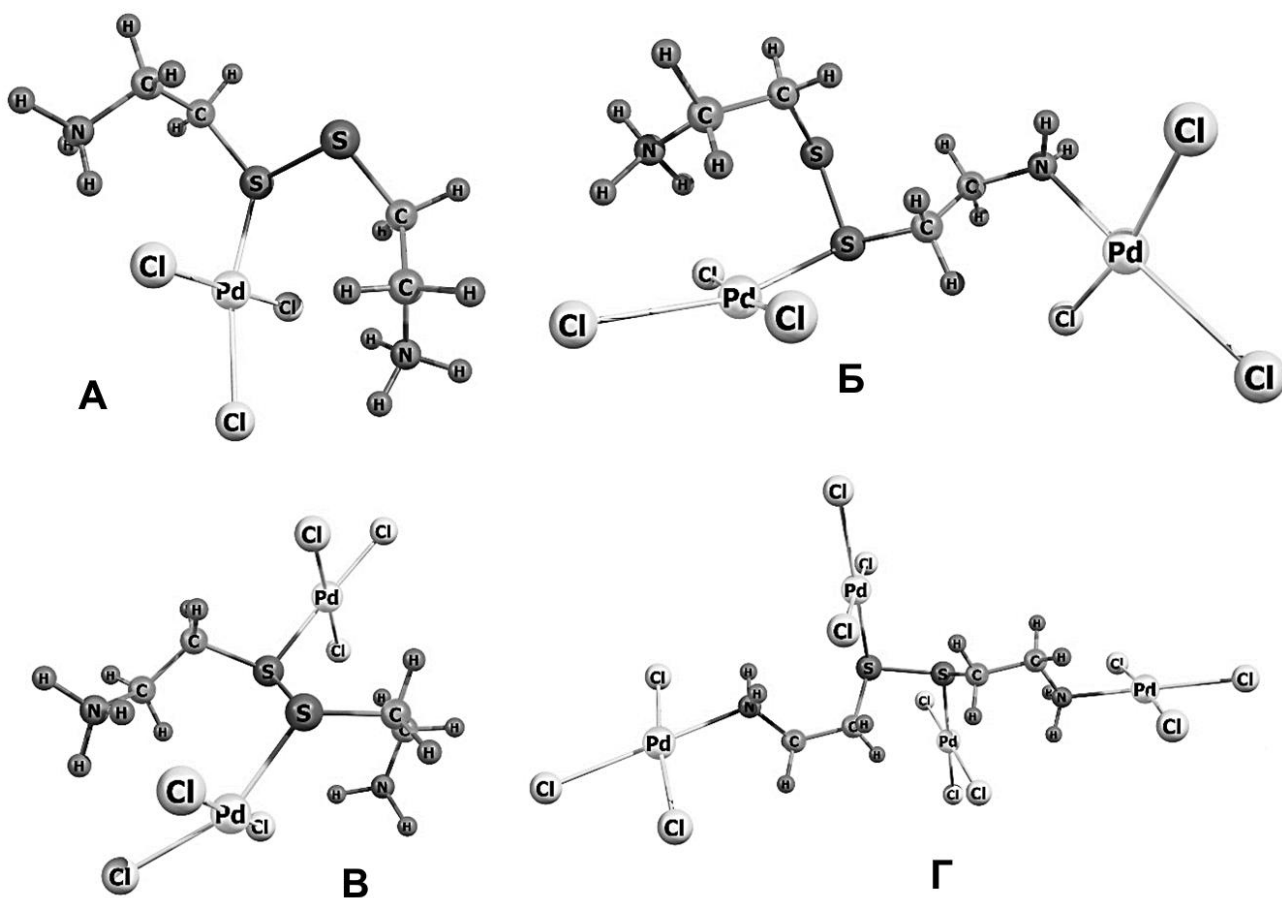
Вследствие того, что тиольные комплексы Pd(II) и Pt(II) склонны к димеризации с образованием  $[\text{M}_2(\mu_2\text{-SR})_2]$ , то именно они и обнаруживаются при диспропорционировании дисульфидов в присутствии данных металлов.

Во **второй части** представлены результаты квантовохимических расчетов. DFT расчеты позволили дополнить экспериментальные данные и более детально описать системы. С целью изучения влияния электронного и молекулярного строения дисульфидов на состав образующихся продуктов при их взаимодействии с Pd(II), а также для подтверждения и интерпретации координационных моделей, были проведены DFT расчеты констант равновесий 4 – 7 и реакции 9.

Предлагаемые координационные модели строились в предположении ступенчатого комплексообразования: сначала устанавливалась координационная модель монокомплекса, а затем остальных полиядерных комплексов. Оптимизация геометрий выполнена на уровне DFT/PBE0-D3/Def2-SVP, а расчет термодинамики их образования на уровне DFT/PBE0-D3/Def2-TZVPD. Термодинамически наиболее устойчивые цистиновые и цистаминовые комплексы палладия представлены на Рисунках 6 и 7.



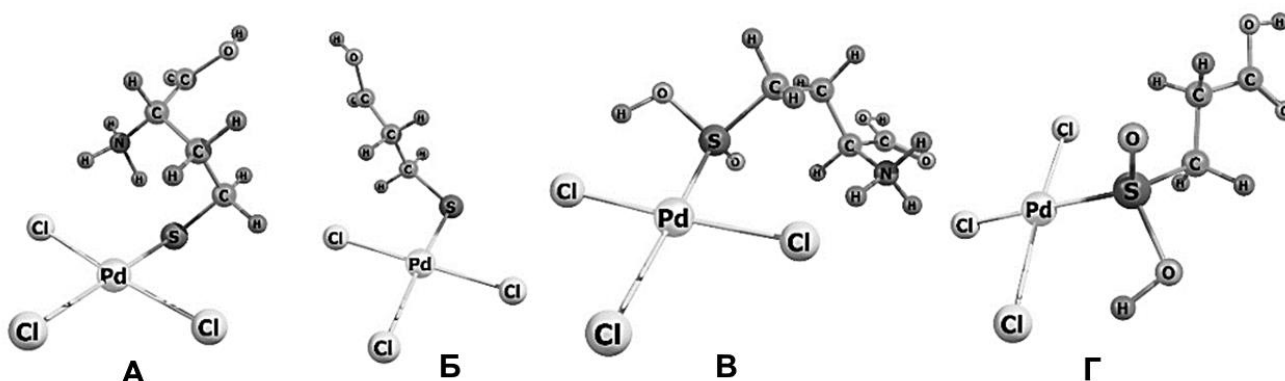
**Рисунок 6** – DFT оптимизированные геометрии N-мооядерного (А –  $[\text{PdCl}_3(\text{N-H}_3\text{CysS})]^0$ ), N,S-биядерного (Б –  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6(\text{N,S-H}_3\text{CysS})]^-$ ) и N,N',S,S'-тетраядерного (В –  $[\text{Pd}_4\text{Cl}_{12}(\text{N,N}',\text{S,S}'\text{-H}_2\text{CysS})]^{4-}$ ) комплексов цистина



**Рисунок 7** – DFT оптимизированные геометрии S-мооядерного (А –  $[\text{PdCl}_3(\text{S-H}_2\text{Cyst})]^+$ ), S,S'/N,S-биядерных (Б –  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6(\text{S,S}'\text{-H}_2\text{Cyst})]^0$ , В –  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6(\text{N,S-HCyst})]^-$ ) и N,N',S,S'-тетраядерного (Г –  $[\text{Pd}_4\text{Cl}_{12}(\text{N,N}',\text{S,S}'\text{-Cyst})]^{4-}$ ) комплексов цистамина

Доминирующие способы координации цистина и цистамина (L) лучше описываются координационными моделями:  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6(\text{N,S-L})^-]$ ,  $[\text{Pd}_3\text{Cl}_9(\text{N,S,S}'\text{-L})^{2-}]$  и  $[\text{Pd}_4\text{Cl}_{12}(\text{N,N}',\text{S,S}'\text{-L})^{4-}]$ . Это согласуется с полученными составами комплексов в растворе спектрофотометрическим методом. Согласно DFT расчетам термодинамики комплексообразования, цистин является уникальным из представленных дисульфидов, поскольку может образовывать устойчивый N-координированный монокомплекс. Устойчивый N-монокомплекс цистамина не обнаружен даже при учете специфической сольватации, для него предпочтительнее образование S-монокомплекса.

Экспериментальные значения  $\lg K'_{2,4}$  для цистинового (6,8) и цистаминового (6,2) комплексов удовлетворительно совпали с DFT/PBE0/Def2-SVP// DFT/PBE0/Def2-TZVPD рассчитанными константами: 4,8 и 4,3 соответственно. Согласно DFT расчетам наибольшей устойчивостью для гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты обладают S,S'-координированные дисульфидные комплексы. Для этих дисульфидов, как результаты КР-,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, так и данные EXAFS согласуются с образованием S-тиольных и S-сульфиновых комплексов Pd(II), структуры которых приведены на Рисунке 8. С учетом состава продуктов образование промежуточного S,S'-координированного биядерного дисульфидного комплекса является наиболее вероятным условием для протекания реакции диспропорционирования (9).



**Рисунок 8** – Оптимизированные геометрии тиольных S-монокомплексов (А, Б) и сульфидных S-комплексов (В, Г):  $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{hCys})]^-$  (А),  $[\text{PdCl}_3(\text{HMPA})]^{2-}$  (Б),  $[\text{PdCl}_3(\text{H}_3\text{hCSA})]$  (В)  $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{SPA})]^-$  (Г)

Рассчитанные длины связей  $d(\text{Pd}-\text{S})$  и  $d(\text{Pd}-\text{Cl})$  для тиольных  $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{hCys})]^-$ ,  $[\text{PdCl}_3(\text{HMPA})]^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{MPA}$  – 3-меркаптопропионовая кислота) и сульфидных комплексов  $[\text{PdCl}_3(\text{H}_3\text{hCSA})]$  ( $\text{H}_3\text{hCSA}$  – гомоцистеин сульфидная кислота),  $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{SPA})]^-$  ( $\text{H}_2\text{SPA}$  – 3-сульфинопропионовая кислота) не зависят от степени окисления серы и согласуются с экспериментальными данными EXAFS-спектроскопии. Показано, что ни изменение длины дисульфидной связи, ни торсионного угла  $\angle(\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C})$  при комплексообразовании не приводят к разрыву дисульфидной связи. При координации первого фрагмента  $\text{PdCl}_3$  к дисульфиду происходят наиболее сильные структурные изменения.

Из рассчитанных структур N,S-биядерных, N,S,S'-трех- и N,N',S,S'-тетраядерных комплексов палладия с цистином и цистамином (Рисунки 6 – 7) следует, что отсутствуют стерические затруднения для атаки дисульфидной связи молекулой воды. Но трех- и четырехядерные комплексы устойчивы, т.к. в случае их диспропорционирования должны образоваться N,S-биядерные тиольные комплексы, что термодинамически не выгодно. Таким образом, диспропорционируют либо S,S'-координированные биядерные комплексы с образованием S-координированных комплексов, либо исходные дисульфиды с образованием тиолов и сульфеновых кислот, которые далее вступают в быстрые реакции с Pd(II).

Маллиkenовские заряды на атомах серы в дисульфиде уменьшаются в ряду:  $\text{H}_4\text{CysS}^{2+}$  (-0,242 / -0,252) >  $\text{H}_2\text{Cyst}^{2+}$  (-0,266 / -0,278) >  $\text{H}_2\text{DTDPA}$  (-0,275 / -0,278) >  $\text{H}_4\text{hCysS}^{2+}$  (-0,295 / -0,306). Данный ряд не согласуется с DFT рассчитанной последовательностью величин констант устойчивости дисульфидных комплексов, т.е. взаимодействие дисульфидов с Pd(II) не описывается простой электростатической моделью.

Гетеролитическому разрыву связи S-S в S,S'-координированном дисульфидном комплексе должно предшествовать перераспределение электронной плотности в

дисульфидной группе по типу  $S^{\delta+}-S^{\delta-}$ . Обнаружена корреляция между  $|\Delta\delta|$  ( $\delta$  – разность зарядов на атомах серы в дисульфидной группе комплекса) и устойчивостью дисульфидной связи. Чем больше эта разность, тем легче дисульфидная связь разрывается, а атом серы с частичным положительным зарядом, вероятно, подвергается нуклеофильной атаке молекулой воды ( $S^{\delta+} \leftarrow {}^{-\delta}OH_2$ ).

Вероятность диспропорционирования дисульфида выше при его способности образовывать  $S,S'$ -координированный биядерный комплекс, наличия существенной разности зарядов на атомах серы дисульфидного иона и стерической доступности дисульфидной связи для атаки нуклеофилом ( $H_2O$ ). Образованию  $S,S'$ -координированного биядерного комплекса благоприятствует высокая стерическая доступность дисульфидной связи в исходном дисульфиде и большое химическое сродство между атомом серы и ионом металла при заданных условиях.

Согласно DFT расчетам, образование  $S,S'$ -координированных биядерных комплексов происходит для DL-гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты, а в случае L-цистина и цистамина более устойчивы N,S-биядерные дисульфидные комплексы. Поэтому в первом случае происходит разрыв S-S связи, а во втором – нет. В отличие от L-цистина, для цистамина  $S,S'$ -координированный комплекс может сосуществовать с N,S-координированным дисульфидным комплексом. Это означает, что разрыв дисульфидной связи в цистаминовом комплексе возможен. Такое поведение цистамина косвенно подтверждается тем, что из кипящих растворов выделен его биядерный тиольный комплекс палладия.

Экспериментальные электронные спектры поглощения (ЭСП) дополнены теоретическими ЭСП дисульфидов и их комплексов с Pd(II). Они использованы для дополнительной идентификации химических форм в растворе. Показано, что для расчета ЭСП дисульфидов, хлоридных и серосодержащих комплексов Pd(II) методом TD-DFT удовлетворительно подходит функционал плотности CAM-B3LYP.

В результате проведенного анализа электронные спектры поглощения растворов в системах  $H_2DTDPA - Pd(II)$  и  $H_4hCysS^{2+} - Pd(II)$  могут быть описаны моделью, включающей моноядерные  $[PdCl_3L]$ , хелатные  $[PdCl_2L]$  и биядерные  $[M_2(\mu_2-SR)_2]$  тиольные комплексы Pd(II). Для всех комплексов преобладающими являются переходы с переносом заряда металл-лиганд между  $d$ -орбиталями палладия и  $\pi^*$ -орбиталями серы:  $d(Pd) \rightarrow \pi^*(S)$ .

В **третьей части** представлены кинетические данные и соответствующие им математические модели. Кинетика взаимодействия дисульфидов с хлорокомплексами палладия(II) изучалась в условиях псевдо-первого порядка как по металлу, так и по лиганду. Типичные кинетические кривые приведены на Рисунке 9 из которых, путем решения оптимизационной задачи (3), рассчитывались наблюдаемые константы скоростей ( $k_{obs}$ ). Для расчета порядков реакций по варьируемому веществу использовалось уравнение:

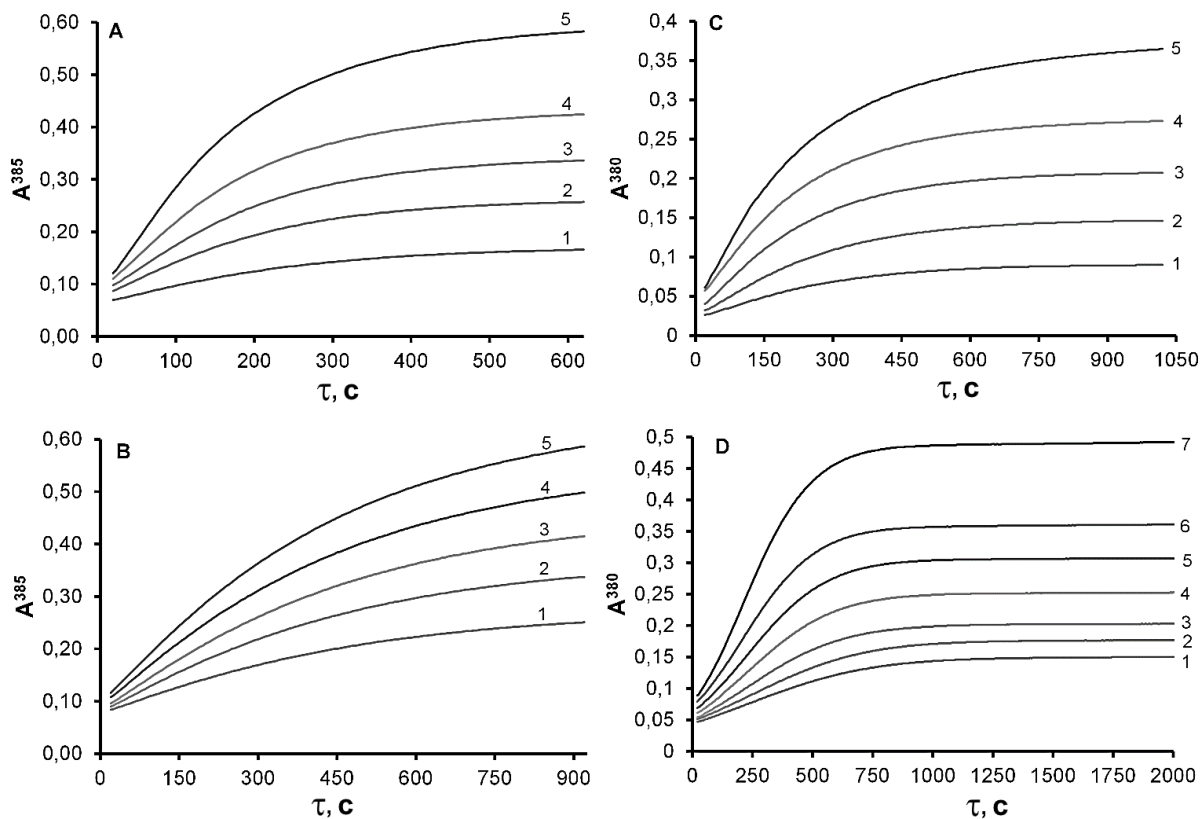
$$k_{obs} = k \cdot C_E^n, \quad (12)$$

где  $C_E$  – концентрация реагента, взятого в избытке,  $k$  – константа скорости,  $n$  – порядок реакции по варьируемому реагенту.

Для цистина в условиях избытка металла ( $C_M > C_L$ ) кинетические данные интерпретированы необратимой реакцией первого порядка, а в условиях избытка лиганда – двумя последовательными необратимыми реакциями первого порядка. Получены экспериментальные кинетические уравнения накопления продуктов при:

$$C_M > C_L: dP/dt = k[H_4CysS^{2+}][PdCl_4^{2-}]^{0.88}[Cl^-]^{-0.85}, \quad (13)$$

$$C_L > C_M: dP_1/dt = k_1[PdCl_4^{2-}][Cl^-]^{-0.44} \text{ и } dP_2/dt = k_2[PdCl_4^{2-}]. \quad (14)$$



**Рисунок 9** – Типичные кинетические кривые при разных концентрациях лигандов и условия  $C_M > C_L$  для систем: Pd(II) –  $H_4CysS^{2+}$  (А), Pd(II) –  $H_2Cyst^{2+}$  (Б), Pd(II) –  $H_4HCysS^{2+}$  (В), Pd(II) –  $H_2DTDPA$  (Г); 0.5 М HCl; 298К

Для системы  $H_2Cyst^{2+}$  – Pd(II) в условиях избытка металла кинетические данные интерпретированы необратимой реакцией первого порядка, а в условиях избытка лиганда – кинетической схемой:  $M^{1,5} \rightarrow P$ . Экспериментальные кинетические уравнения накопления продуктов (P) записаны как:

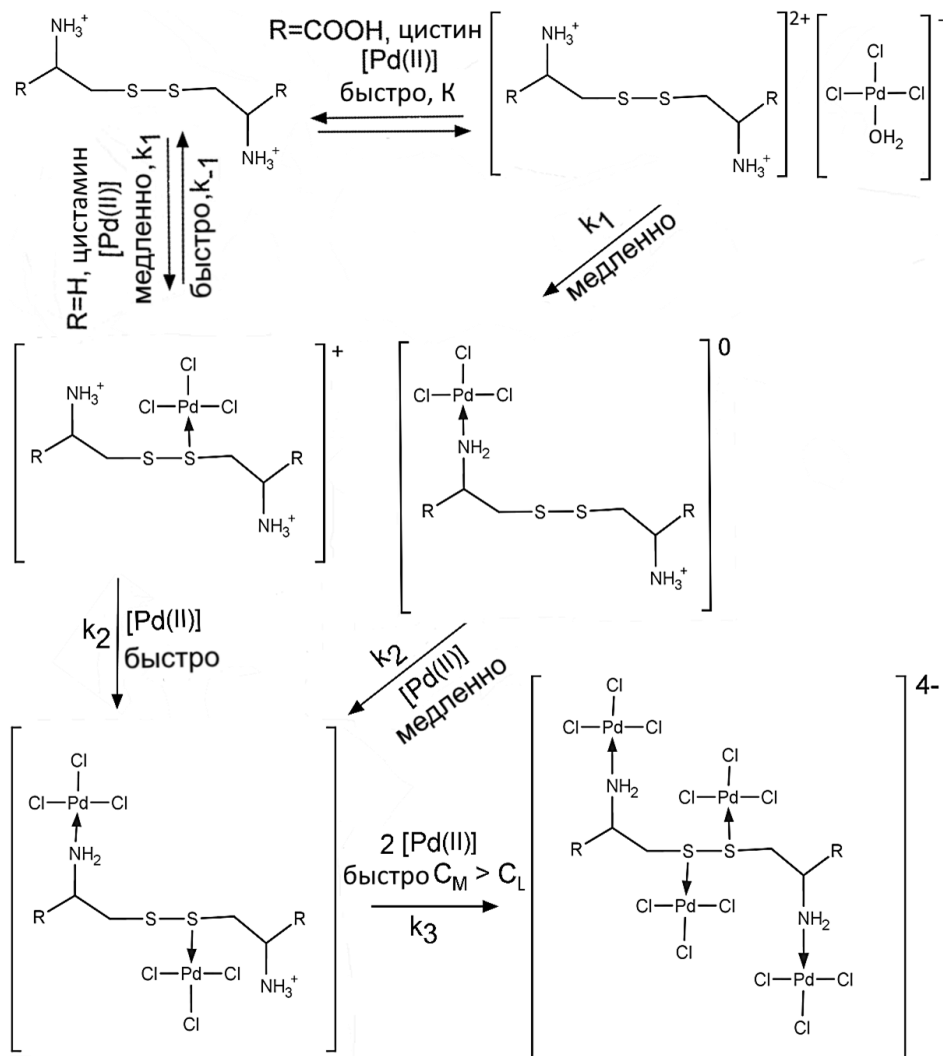
$$C_M > C_L: dP/dt = k[H_2Cyst^{2+}][PdCl_4^{2-}]^{1.43}[Cl^-]^{-0.80}[H^+]^{-0.35}, \quad (15)$$

$$C_L > C_M: dP/dt = k[H_2Cyst^{2+}][PdCl_4^{2-}]^{1.45}[Cl^-]^{-0.93}[H^+]^{-0.31}. \quad (16)$$

Для L-цистина и цистамина наблюдается небольшое повышение скорости реакции при уменьшении диэлектрической проницаемости раствора (этанол) и понижение скорости реакции при увеличении ионной силы, что интерпретировано как взаимодействие противоположно заряженных ионов. На основе экспериментальных законов скоростей (13 – 16) и учета электростатических эффектов предложены механизмы комплексообразования L-цистина и цистамина с Pd(II), которые представлены на Рисунке 10.

Особенность взаимодействия цистина связана с быстрым образованием устойчивого внешнесферного комплекса, а лимитирующие стадии относятся к ступенчатому комплексообразованию. Первая стадия – превращение внешнесферного комплекса  $\{H_4CysS^{2+}, [PdCl_3(H_2O)]^-\}^+$  во внутрисферный  $[PdCl_3(N-H_3CysS)]$ . Вторая стадия – образование биядерного комплекса  $[Pd_2Cl_6(N,S-H_3CysS)]^-$  из  $[PdCl_3(N-H_3CysS)]$ .

Для цистамина лимитирующей стадией является образование S-координированного дисульфидного комплекса. Слабое влияние кислотности на скорость взаимодействия цистамина с Pd(II) вероятно связано с влиянием состава электролита на коэффициенты активности реагентов.



**Рисунок 10** – Предполагаемые стехиометрические механизмы комплексообразования цистина и цистамина с Pd(II) в солянокислых растворах

Рассчитанная энергия активации ( $E_a$ ) для цистина почти в два раза выше, чем для цистамина (Таблица 2). Причиной этого являются значительные конформационные изменения в L-цистине, происходящие при взаимодействии с Pd(II), а также большая стерическая доступность дисульфидной связи в цистамине относительно цистина. Отрицательное значение энтропии активации ( $\Delta S^\ddagger$ ) и сильное влияние на скорость реакции природы дисульфида (входящей группы) указывает на то, что реакции комплексообразования Pd(II) с цистином и цистамином протекают с ассоциативной активацией. В виду того, что не удалось выделить промежуточные соединения, предположено, что реакции комплексообразования Pd(II) с цистином и цистамином протекают механизму взаимного обмена с ассоциативной активацией ( $I_a$ ).

Кинетические кривые для системы  $H_4hCysS^{2+} - [PdCl_4]^{2-}$  лучше всего описываются необратимой реакцией первого порядка и экспериментальные законы скорости образования продуктов (P) записывается как:

$$C_M > C_L: dP/dt = k[H_4hCysS^{2+}][PdCl_4^{2-}][Cl^-]^{-0.6}[H^+]^{-0.5}, \quad (17)$$

$$C_L > C_M: dP/dt = k[PdCl_4^{2-}]^{1.2}[Cl^-]^{-1.1}[H^+]^{-0.6}. \quad (18)$$



**Таблица 2** – Кинетические параметры для изученных систем

Лиганд	Условия $C_M > C_L$			Условия $C_L > C_M$		
	$N_s$	$k$	$E_a; \Delta H^\ddagger; \Delta S^\ddagger$	$N_s^1$	$k^*$	$E_a; \Delta H^\ddagger; \Delta S^\ddagger$
$H_4CysS^{2+}$	1	1,7*	83; 80; -18	1	$3,4 \cdot 10^{-3}$	80; 78; -34
				2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	65; 62; -107
$H_2Cyst^{2+}$	1	12,8	45; 42; -160	1	74,4	40; 38; -134
$H_4hCysS^{2+}$	1	6,36	45; 42; -143	1	- **	-
				2	0,01	44; 42; -147
$H_2DTDPA$	PQ	- **	-	PQ	- **	-
	c	49	31; 29; -202	c	0,6	26; 24; -226
	un	0,0012	25; 22; -141	un	1,2	37; 35; -107

$N_s$  – номер стадии;

$k$  – константа скорости второго порядка, л/(моль·с);

\* – Ошибка определения для всех значений составляет около 5%;

\*\* – очень быстро;

PQ – быстрое предравновесие; c и un – каталитический и некаталитический пути;

$E_a$  и  $\Delta H^\ddagger$  в кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger$  в Дж·моль<sup>-1</sup>

Для системы  $H_2DTDPA - Pd(II)$  лучше всего подошла модель, дополнительно учитывающая автокаталитический путь реакции. Уравнения накопления продуктов (P) диспропорционирования 3,3'-дитиодипропионовой кислоты в присутствии палладия(II) записываются как:

$$C_M > C_L: dP/dt = k_{un}[H_2DTDPA][PdCl_4^{2-}]^{1.6}[Cl^-]^{-1.1}[H^+]^{-0.7} + k_c[PdCl_4^{2-}]^{0.4}[H_2DTDPA]^{0.5}[Cl^-]^{-1}[H^+]^{-0.4}, \quad (19)$$

$$C_L > C_M: dP/dt = k_{un}[H_2DTDPA]^{0.4}[PdCl_4^{2-}]^{1.8}[Cl^-]^{-1.5}[H^+]^{-0.9} + k_c[H_2DTDPA]^{0.3}[PdCl_4^{2-}]^{0.6}[Cl^-]^{-0.9}[H^+]^{-0.4}, \quad (20)$$

где  $k_c$  и  $k_{un}$  – константы скорости каталитического и некаталитического путей реакции соответственно.

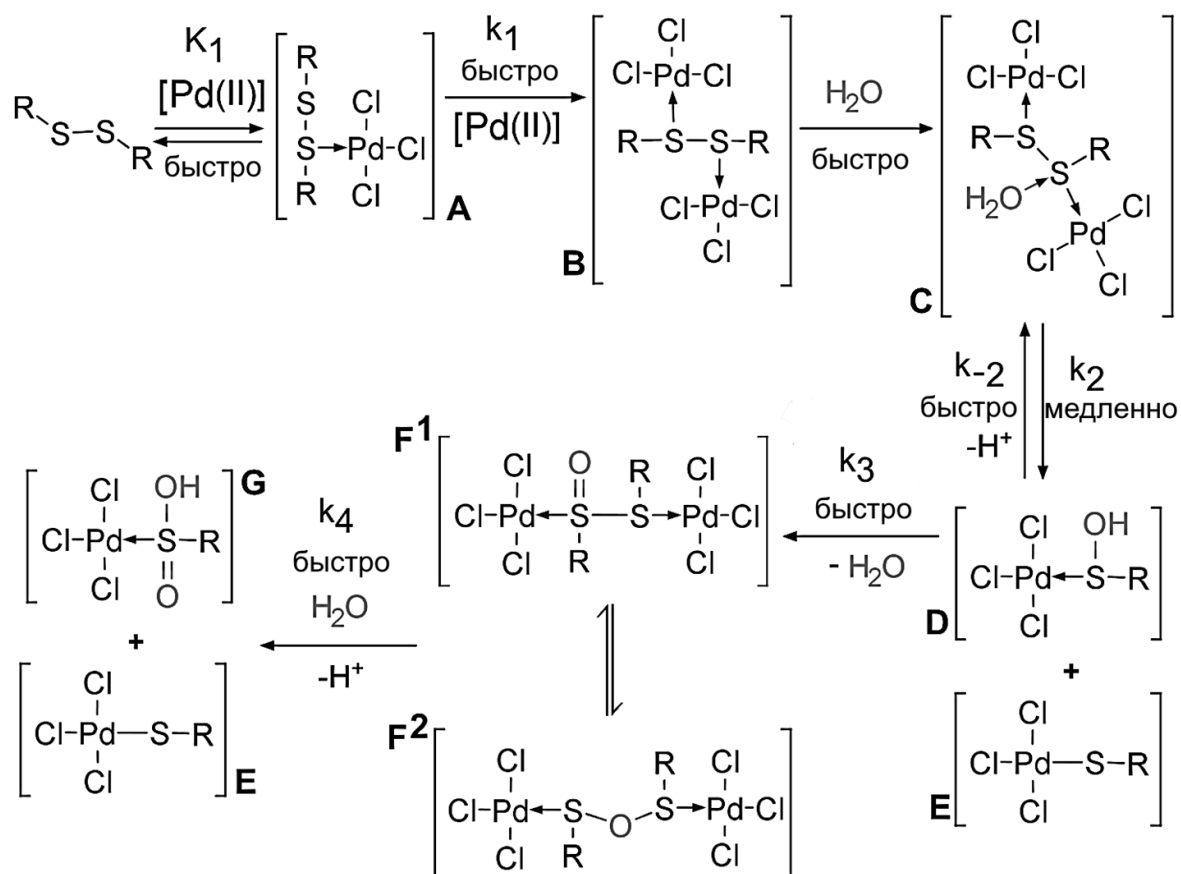
Для систем  $H_4hCysS^{2+} - Pd(II)$  и  $H_2DTDPA - Pd(II)$ , в которых протекает диспропорционирование дисульфида, обнаружено сильное влияние добавки этанола на скорость взаимодействия. Установлены зависимости  $\ln k_{obs} - 1/\varepsilon$  ( $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость раствора,  $k_{obs}$  – наблюдаемая константа скорости) и  $\ln k_{obs} - [H_2O]$ , которые соответствуют ион-дипольному взаимодействию и характерны для реакций гидролиза.

Влияние ионной силы на скорость реакции Pd(II) с  $H_2DTDPA$  отсутствует, а ее влияние для  $H_4hCysS^{2+}$  указывает на взаимодействие противоположно заряженных ионов. Совокупность данных по характеру влияния ионной силы и состава растворителя на кинетику реакции диспропорционирования (9) указывает на непосредственное участие молекул воды в лимитирующей стадии.

Согласно квантовохимическим расчетам электронных спектров поглощения продуктов образования S,S'-координированных биядерных дисульфидных комплексов Pd(II) не обнаружено. Это косвенно подтверждает их гидролиз и, как следствие, невозможность их обнаружения в равновесном растворе УФ-спектроскопическими измерениями. Если бы сначала протекал медленный гидролиз дисульфида и последующее быстрое взаимодействие образующихся тиола и сульфеновой кислоты с Pd(II), то отсутствовала бы зависимость скорости реакции от концентрации Pd(II). Следовательно, образование S,S'-координированных биядерных дисульфидных комплексов Pd(II) является

одной из стадий диспропорционирования (9) и в изученных условиях они являются неустойчивыми промежуточными соединениями.

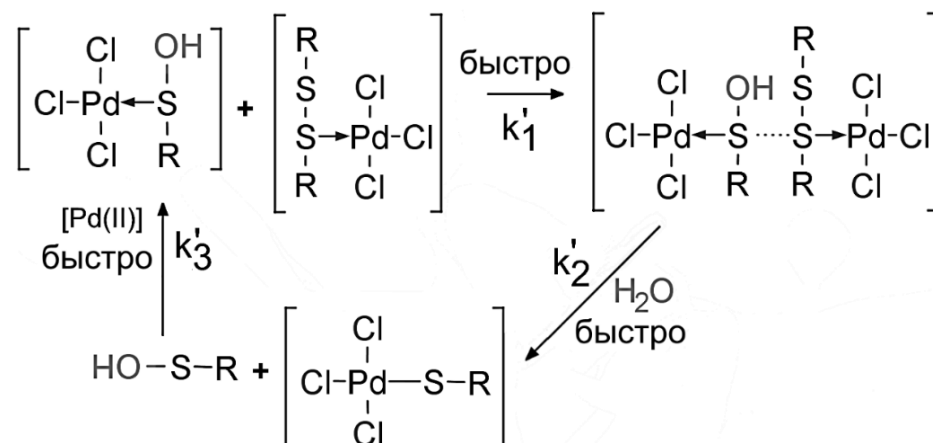
Установлено, что все реакции имеют отрицательные значения энтропии активации (Таблица 2) и их скорость зависит от концентрации входящей группы – дисульфида. Это указывает на то, что реакция диспропорционирования протекает по  $S_N2$  механизму. На основании полученных в работе и литературных данных предложен механизм нуклеофильного разрыва дисульфидной связи с электрофильной активацией (Рисунок 11). Согласно которому, сначала быстро образуется устойчивый монокомплекс (A), который превращается в  $S,S'$ -биядерный дисульфидный комплекс (B). Последний подвергается нуклеофильной атаке молекулой воды с образованием неустойчивого ассоциата  $[Cl_3PdS(R,OH_2)S'(R)PdCl_3]$  – (C), который обратимо распадается на сульфеновый (D) и тиольный (E) комплексы палладия(II). Гидролиз биядерного комплекса (B) является лимитирующей стадией. Сульфеновый комплекс (D) сопропорционирует с образованием комплексов (F<sup>1</sup>) и (F<sup>2</sup>), которые находятся в равновесии и распадаются на сульфеновый (G) и тиольный (E) комплексы Pd(II). Прямое превращение (C) в (F<sup>1</sup>) или (F<sup>2</sup>) должно сопровождаться образованием радикалов, которые не были обнаружены методом ЭПР-спектроскопии. Такое превращение противоречит также выявленному влиянию кислотности среды. Поэтому образование комплекса (D) нельзя исключить.



**Рисунок 11** – Предполагаемый стехиометрический механизм диспропорционирования дисульфидов (заряды для упрощения опущены)

В случае 3,3'-дитиодипропионовой кислоты каталитический маршрут протекает по механизму, предложенному на Рисунке 12 и некаталитический маршрут совпадает с механизмом на Рисунке 11. Предположительно промежуточный комплекс  $[PdCl_3S(OH)R]^-$  (D на Рисунке 11) является катализатором, т. к. индукционный период остается неизменным

при добавлении продуктов реакции к системе перед кинетическими измерениями. Образование трисульфидного комплекса стерически более вероятно для монокомплекса с 3,3'-дитиодипропионовой кислотой, чем для DL-гомоцистина. Образование подобных трисульфидных комплексов отмечается в литературе.



**Рисунок 12** – Предполагаемый стехиометрический механизм каталитического пути диспропорционирования дисульфидов (заряды для упрощения опущены)

Установлено, что скорости всех реакций зависят от природы реагирующих молекул и соответственно протекают в кинетическом режиме. Гомоцистин обладает наибольшей скоростью взаимодействия с хлорокомплексами Pd(II) и наименьшей устойчивостью, что согласуется с рассчитанным значением разности зарядов  $|\Delta\delta|$  между атомами серы как в исходном дисульфиде, так и S,S'-координированном биядерном комплексе.

На основании данных по влиянию хлорид-ионов на кинетику процессов показано, что основной реагирующей формой во всех случаях является  $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ . Она образуется в процессе быстрого предравновесия:



В кинетических исследованиях практически всегда существуют альтернативные механизмы. Несмотря на это, предложенные механизмы на рисунках 10 – 12 можно считать наиболее подходящими вариантами. Для них выведены математические модели, которые согласуются с экспериментальными законами скоростей реакций.

В работе выделен ряд условий, способствующих протеканию реакции диспропорционирования дисульфидов:

1. Образование S,S'-координированного биядерного комплекса и наличие нуклеофила в системе.
2. Стерическая доступность дисульфидной связи для атаки нуклеофилом, например, молекулой воды.
3. Существенное перераспределение зарядов в атомной группе  $\text{S}^{\delta+}-\text{S}^{\delta,-}$  в S,S'-координированном биядерном комплексе.
4. Отсутствие ионов или комплексов металлов непосредственно вступающих в реакции с дисульфидами с образованием различных продуктов.

Низкая устойчивость к гидролизу S,S'-координированных дисульфидных комплексов вероятно является основной причиной малого числа синтезированных соединений и охарактеризованных структур, содержащих фрагмент M-S-S-M, например, представленных в Кембриджской базе структурных данных.

## ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическим методом при 275 – 300 К и различных ионных силах (0,1 – 2,0) определены термодинамические и кинетические параметры реакций хлорокомплексов Pd(II) с L-цистином, цистамином, DL-гомоцистином и 3,3'-дитиодипропионовой кислотой в солянокислых растворах (0,1 – 2,0 М), рассчитаны спектроскопические характеристики образующихся комплексов.
2. Впервые методами молекулярной спектроскопии и квантовохимических расчетов показано, что ионы Pd(II) с L-цистином и цистамином в солянокислых растворах при избытке лиганда образует устойчивые N,S-координированные биядерные, а при избытке металла N,N',S,S'-тетраядерные дисульфидные комплексы Pd(II). Взаимодействие гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты с хлорокомплексами Pd(II) при любых соотношениях реагентов приводит к разрыву дисульфидной связи и образованию соответствующих S-тиольных и S-сульфиновых комплексов Pd(II).
3. Впервые изучена кинетика реакций L-цистина, цистамина, DL-гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты с хлорокомплексами Pd(II), предложены механизмы и соответствующие им математические модели. Установлено, что изученные реакции протекают по S<sub>N</sub>2 механизму, в которых основными реагирующими формами являются [PdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup> и протонированные дисульфиды. Показано, что при диспропорционировании дисульфидов лимитирующей стадией является гидролиз S,S'-координированных биядерных дисульфидных комплексов Pd(II), а в случае ступенчатого комплексообразования – образование моноядерных дисульфидных комплексов Pd(II).
4. На основе DFT/PBE0/Def2-SVP расчетов предложены структуры продуктов взаимодействия [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> с изученными дисульфидными комплексами Pd(II). Предполагается, что образование S,S'-координированных биядерных комплексов Pd(II) определяет направление изученных реакций. Обнаружена закономерность между абсолютной разностью зарядов |Δδ| (Δδ = |δ-δ'|) в атомной группе S<sup>δ</sup>-S<sup>δ'</sup> и вероятностью диспропорционирования дисульфидов при условии стерической доступности атомов серы в S,S'-координированных дисульфидных комплексах Pd(II) для атаки нуклеофилом.
5. Продемонстрирована применимость TD-DFT расчетов для интерпретации электронных спектров поглощения дисульфидов и изученных комплексов Pd(II). При использовании функционала CAM-B3LYP разница между экспериментальными и рассчитанными полосами поглощения составляет менее 0,15 эВ. На основании спектрального анализа показано, что S-тиольные комплексы Pd(II) находятся в растворах в моноядерной [PdCl<sub>3</sub>L], хелатной [PdCl<sub>2</sub>L] и биядерной [M<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-SR)<sub>2</sub>] формах. Для всех комплексов преобладающими являются переходы с переносом заряда:  $d(\text{Pd}) \rightarrow \pi^*(\text{S})$ .
6. Предложены рекомендации по прогнозированию и спектроскопическому установлению продуктов взаимодействия ациклических органических дисульфидов с ионами d-металлов в растворах. Они основываются на учете окислительно-восстановительных свойств металла и его способности образовывать S,S'-координированные биядерные дисульфидные комплексы, стерической доступности атомов серы и распределения на них зарядов в образующихся комплексах, а также природы растворителя.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

1. Petrov A.I., Golovnev N.N., Leshok A.A. A thermodynamic and kinetic study on  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  complex formation with L-cystine // Journal of Coordination Chemistry. – 2012. – Vol. 65, № 8. – P. 1339-1353.
2. Petrov A.I., Dergachev I.D., Golovnev N.N. Coordination model, stability constant, and kinetics study of cystamine and l-cystine with  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  in hydrochloric aqueous solutions // Journal of Coordination Chemistry. – 2016. – Vol. 69, № 5. – P. 748-762.
3. Petrov A.I., Dergachev I.D., Golovnev N.N., Kondrasenko A.A., Erenburgd S.B., Trubina S.V. Reactions of dl-homocystine and 3,3'-dithiodipropionic acid with Pd(II) in aqueous hydrochloric solutions. Part I: coordination model // Journal of Coordination Chemistry. – 2017. – Vol. 70, № 13. – P. 2280-2293
4. Petrov A.I., Dergachev I.D., Golovnev N.N. Reactions of dl-homocystine and 3,3'-dithiodipropionic acid with Pd (II) in aqueous hydrochloric solutions. Part II: Kinetics and mechanistic investigations // Polyhedron. – 2019. – Vol. 157. – P. 479-486.
5. Petrov A.I., Dergachev V.D. Palladium(II) Ion Mediated Disulfide/Thiolate Interconversion: Predicting the Disulfide Group State from First Principles: research-article // Journal of Physical Chemistry. A. – 2019. – Vol. 123, № 23. – P. 4873-4882.
6. Petrov A.I., Novikova G.V., Demina A.V., Ivanenko T.Y., Goleva E.S. Interaction of Pt(II) and Au(III) with organic disulfides in hydrochloric aqueous solution // Journal of Coordination Chemistry. – 2019. – Vol. 72, № 17. – P. 2916-2930.
7. Petrov A.I., Lutoshkin M.A. TD-DFT assessment of UV-vis spectra palladium and platinum complexes with thiols and disulfides // Journal of Molecular Modeling. – 2021. – Vol. 27. – P. 152.
8. Petrov A.I. Experimental and DFT study of the kinetics of the interaction of Pt(II) and Pd(II) with disulfides in hydrochloric acid solutions // Inorganica Chimica Acta. – 2023. – Vol 545. – P. 121269.

*Тезисы докладов:*

9. Петров А.И., Лешок А.А. Термодинамика и кинетика взаимодействия  $\text{PdCl}_4^{2-}$  с L-цистином в солянокислых растворах // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2010. – С. 123-124.
10. Петров А.И., Лешок А.А. Исследование термодинамики и кинетики комплексообразования  $\text{PdCl}_4^{2-}$  с L-цистином и DL-гомоцистином в солянокислых растворах // Материалы XLIX международной научно-студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 2011. – С. 157.
11. Петров А.И., Головнев Н.Н., Лешок А.А. Термодинамика и кинетика комплексообразования  $\text{PdCl}_4^{2-}$  с L-цистином и DL-гомоцистином в солянокислых растворах // Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Суздаль, 2011. – С. 80-81.
12. Петров А.И., Головнев Н.Н., Лешок А.А. Исследование кинетики комплексообразования  $\text{PdCl}_4^{2-}$  с L-цистином и DL-гомоцистином в солянокислых растворах // Сборник материалов международной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов, Красноярск, 2011. – С. 83-85.
13. Петров А.И., Дергачев И.Д. Исследование взаимодействия  $\text{PdCl}_4^{2-}$  с цистамином и 3,3'-дитиодипропионовой кислотой в солянокислых растворах // Материалы 50-

- й юбилейной международной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 2012. – С. 144.
14. Петров А.И., Дергачев И.Д., Головнев Н.Н. Взаимодействие  $[PdCl_4]^{2-}$  с некоторыми органическими дисульфидными лигандами в солянокислых растворах // Тезисы докладов XX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Красноярск, 2013. – С. 214.
  15. Петров А.И., Дергачев И.Д. Тиол-дисульфидное равновесие в растворах палладия(II): достижения и перспективы // Молодежь и наука: сборник материалов X Юбилейной Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 80-летию образования Красноярского края, Красноярск, 2014.
  16. Петров А.И., Дергачев И.Д., Головнев Н.Н. Взаимодействие полифункциональных тиолов и дисульфидов с  $[PdCl_4]^{2-}$  в солянокислых растворах // Тезисы докладов XXVI международной Чугаевской конференции по координационной химии, Казань, 2014. – С. 658.
  17. Петров А.И., Дергачев И.Д. О проблеме установления состояния дисульфидной связи методами молекулярной спектроскопии // Тезисы докладов XII международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», Туапсе, 2015. – С. 81-82.
  18. Петров А.И., Дергачев И.Д. Взаимодействие ионов палладия(II) и платины(II) с некоторыми полифункциональными органическими дисульфидами в водных растворах // Тезисы докладов XXI международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Екатеринбург, 2016. – С. 113.
  19. Petrov A.I., Bel'skih V.V., Plyusnina V.P., Dergachev I.D. Interactions of platinum(II) with some polyfunctional organic disulfides in hydrochloric aqueous solution // Theses of 27-th International Chugaev conference on coordination chemistry, Nizhny Novgorod, 2017. – P. Y.14.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность: научному руководителю д-ру хим. наук. Головневу Н.Н. за выбор темы исследования и предоставление большой свободы при постановке целей, ЦКП КНЦ СО РАН, ЦКП СФУ и Суперкомпьютерному центру СФУ. Работа финансово поддержана грантами РФФИ: № 16–33-00395, 18-43-243013 и 20-43-243003.