

УДК 547.1'13:547.732

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТИОФЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ – КЛЮЧ К ПОНИМАНИЮ МЕХАНИЗМОВ ОБЕССЕРИВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ (ОБЗОР)

© 2020 г. А. Л. Максимов^{1,2, *}, А. И. Нехаев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. химический факультет, Москва, 119991 Россия

*E-mail: max@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 28.08.2019 г.

После доработки 12.09.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2019 г.

Обобщены результаты исследований в активации связей С–Н и С–S тиофенов и их производных соединениями переходных металлов. Рассмотрены разнообразные способы координации тиофена с металлом, которые зависят от конкретного металла и окружающих его лигандов, а также трансформация тиофеновых соединений под действием комплексов переходных металлов.

Ключевые слова: тиофен, бензотиофен, дибензотиофен, комплексы переходных металлов, активация связей С–Н и С–S

DOI: 10.31857/S0028242120020070

Гетерогенные катализаторы на основе сульфидов никеля, молибдена и кобальта довольно эффективны для удаления большинства соединений серы из нефтепродуктов в процессе гидрообессеривания [1–8]. Тиофены (Т) довольно инертны, поскольку атом серы в них является очень слабым донором и они становятся еще менее активны, когда есть заместители рядом с серой. Тиофеновые соединения, особенно алкилзамещенные бензотиофены (БТ) и дибензотиофены (ДБТ), представляют собой группу сернистых соединений, которые трудно удаляются из нефтепродуктов [9, 10]. Две метильные группы в положениях 4 и 6 ДБТ стерически препятствуют взаимодействию металла со связями С–S. Скорости обессеривания 4,6-Ме₂ДБТ на промышленных Со–Мо–Al-катализаторах в 10–15 раз меньше, чем ДБТ [11, 12].

Понимание механизма активации тиофеновых соединений может привести к открытию новых каталитических систем для гидрообессеривания. Однако трудно добиться понимания, что именно происходит при обессеривании на молекулярном уровне, поскольку в промышленности применяются гетерогенные катализаторы [13]. Поэтому большое количество работ посвящено исследованию роли соединений переходных металлов в активации связей С–Н и С–S тиофенов и их производных.

Если раньше исследования ограничивались синтезом комплексных соединений производных тиофена и установлением их структуры и свойств, то в последнее время с появлением мощных компьютеров и программного обеспечения стало возможным проводить моделирование процесса комплексообразования, главным образом, с помощью теории функционала плотности (DFT).

В последнее время появляются сообщения о возможном практическом применении комплексных соединений, содержащих тиофеновый фрагмент. Например, комплексы меди проявляют биологическую активность и имеют перспективу в лечении, в частности, рака [14, 15] и птичьего гриппа [15]. Получены пористые органические полимеры, содержащие Т, для удаления ионов Cu(II) [16], тиофенсодержащие вещества для селективного определения ионов Ag⁺, Cu²⁺ и Fe³⁺ в присутствии ионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺ в природной воде [17]. Электроактивную устойчивую полимерную пленку, полученную из комплекса Ru, можно использовать в качестве датчиков в соответствии с ее окислительно-восстановительными свойствами [18].

Ранее опубликован ряд обзоров, обобщающих достижения в области взаимодействия сернистых соединений, в том числе производных Т, с комплексами переходных металлов [19–28].

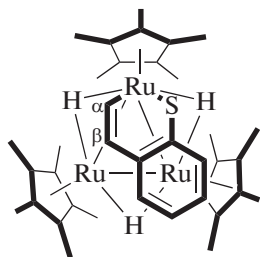


Рис. 1. Интермедиат из реакции $\{(h^5-C_5Me_5)Ru\}_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2$ с БТ [29] – рутенатациклогексадиеновый комплекс.

В настоящем обзоре мы систематизировали способы взаимодействия комплексов переходных металлов с тиофеновыми соединениями не по способу координации, а по металлу.

ЖЕЛЕЗО И РУТЕНИЙ

Связь С–S в БТ и ДБТ расщепляется при действии трехъядерного пентагидридного комплекса рутения $\{(\eta^5-C_5Me_5)Ru\}_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2$ [29]. Конечные продукты реакции с БТ – μ_3 -сульфидотрирутениевый комплекс и этилбензол. Как правило, весьма трудно зафиксировать возникновение металлациклонов из-за активации связи С–S и повышения донорной координационной способности атома серы. Тем не менее удалось получить промежуточный темно-зеленый рутенатациклогексадиеновый комплекс (рис. 1), который образуется в результате окислительного присоединения связи С–S в БТ к одному из трех рутениевых центров. Через 90 мин его выход достигает 90%. Интермедиат был выделен из реакционной смеси охлаждением до -30°C и охарактеризован спектрами ^1H и ^{13}C ЯМР.

Однако в реакции с ДБТ никаких интермедиатов выделить не удалось, только конечные продукты – μ_3 -сульфидотрирутениевый комплекс и дифенил. Очевидно, это связано с тем, что стерические препятствия вокруг атома серы в ДБТ гораздо больше, чем в БТ.

$Fe_3(CO)_{12}$ реагирует с Т и БТ, но не с ДБТ [30–32]. Фотохимическая реакция $Fe(CO)_5$ с ДБТ тоже не происходит. Карбонилы железа и рутения разрывают связи С–S в ДБТ, если он имеет азотсодержащие заместители. В то время как для проведения реакции с карбонилем рутения достаточно нагревания до 100°C , пентакарбонил железа требует УФ-облучения [33–35].

Из Т и дигидридного комплекса рутения $[RuH_2(\eta^2-H_2)_2(PCy_3)_2]$ при комнатной температуре образуется η^4 -тиоаллильное соединение $[RuH(\eta^4(S,C)-SC_4H_5)(PCy_3)_2]$, которое под действием H_2 снова дает исходный дигидридный

комплекс. Вещество $[RuH_2(\eta^2-H_2)_2(PCy_3)_2]$ может использоваться в качестве предшественника катализатора гидрирования Т до тетрагидротиофена, 2-МеТ и БТ – до 2,3-дигидропроизводных в мягких условиях (80°C , 3 атм H_2). ДБТ в этих условиях не восстанавливается, давая S-координированный комплекс $[RuH_2(\eta^2-H_2)\{\eta^1(S)-C_{12}H_8S\}(PCy_3)_2]$ [36]. В катионе $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ ДБТ и в меньшей степени 4,6- Me_2 -ДБТ способны замещать координированную молекулу воды [37]. Хиральный комплекс рутения позволяет проводить энантоселективное гидрирование замещенных тиофенов и ДБТ. При этом не наблюдаются реакции внедрения металла в связи С–S, гидрогенолиза и гидрообессеривания [38].

ДБТ выполняет роль мостикового лиганда в комплексе $[CrRu(CO)_2(\mu_2-\eta^1-S:\eta^6-ДБТ)RuC_5Me_5]^{2+}$ [39]. ДБТ связывается с рутением прочнее, чем БТ или замещенные тиофены [40, 41].

Свойства η^4 -бис- и η^4 -монотиофеновых комплексов железа, которые трудно получить экспериментально, исследованы методом DFT [42]. Расчеты показывают, что могут существовать устойчивые комплексы железа с тиенильными мостиками, имеющие одномерную супермолекулярную архитектуру. Определены частоты поглощения комплексов в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. Тиофеновые комплексы железа устойчивее, чем никелевые и кобальтовые.

КОБАЛЬТ, РОДИЙ И ИРИДИЙ

Исследовательская группа Джонса (W.D. Jones) из Рочестерского университета (США) провела подробное изучение реакций внедрения по связи С–S в Т, БТ и ДБТ фрагментов, содержащих Rh, Co и Ir в состоянии $1+$ [43–48]. Авторы полагали, что результаты экспериментов с дейтерированным комплексом [44] дают доказательства для возникновения интермедиата с координацией Т через серу в качестве непосредственного предшественника расщепления связи С–S за счет последующей миграции α -углерода к металлу. Кроме того, η^2 -координация по двойной связи Т приводит к получению продуктов активации связей С–Н, которые термодинамически менее выгодны, но кинетически значимы. Поскольку сера может быть извлечена из Т после этого начального этапа, не следует пренебрегать возможностью такого пути в качестве дополнительного механизма для гидрообессеривания нефтепродуктов.

Тиофен образует комплексы с плоским шестичленным кольцом, в то время как металлациклы из алкилзамещенных тиофенов, БТ и ДБТ изогнуты. Во всех случаях комплексы тиофеновых производных содержат диеновый фрагмент меж-

ду металлом и серой (рис. 2). В работе [46] приведены рентгеноструктурные данные для 14 комплексов родия с Т, БТ, ДБТ и их производными. Электронное влияние заместителей в тиофеновых производных незначительно, а стерические эффекты велики. Так, например, связь С–S в тетраметилтиофене, 4,6-Ме₂- и 4,6-Et₂ДБТ не расщепляется. Получаются лишь лабильные комплексы со связью М–S.

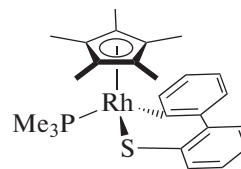


Рис. 2. Структура комплекса родия с ДБТ [46].

Выполненные через 11 лет расчеты по методу DFT взаимодействия фрагмента [(C₅Me₅)Rh(PMe₃)] с тиофеном [47] изменили ранее предложенный механизм, по которому координация η¹(S) приводит непосредственно к активации связей С–S. Авторы пришли к выводу, что как η¹(S)-координация, так и η²(C,C)-координация приводит к интермедиату η²(C, S) который непосредственно предшествует расщеплению связи С–S. Расчетная энергия связывания η¹-интермедиата, определенная в более ранней работе [49], на 15.5 ккал/моль меньше, чем для η²-интермедиата.

Интересно, что переходное состояние, найденное для [C₅Me₅Rh(PMe₃)], похоже на таковое для комплекса Pt [50] двумя свойствами. Во-первых, интермедиат η²(C, S)-тиофен предшествует разрыву связи С–S, во-вторых, формирование связей металл–сера и металл–углерод в значительной степени завершено (в пределах 4% конечных расхождений).

Проведено сравнение теории (метод DFT) и экспериментальных данных для реакции фрагмента [(C₅Me₅)Rh(PMe₃)] с 2- и 3-замещенными тиофенами [48]. Показано, что в случае 2-МеТ образование продукта в результате активации незамещенной связи С–S предпочтительнее на 5.8 ккал/моль. Это совпадает с экспериментальными результатами. Для 3-замещенных тиофенов соотношение продуктов внедрения металла в связи С–S составляет 1 : 1. Расчеты объясняют такой результат небольшой разницей между энергиями основного состояния двух продуктов внедрения (0.4–0.8 ккал/моль). В переходных состояниях происходит значительная делокализация электронов в тиофеновых кольцах, среднее значение углов изгиба металацикла составляет 61°, что существенно выше, чем в конечных продуктах (до 21°). Селективности всех продуктов соответствуют термодинамическому контролю процесса.

Реакция Т с фрагментом [(C₅Me₅)Rh(PMe₃)] привлекла внимание и авторов работы [51], которые для расчетов применили гибридный метод IMOMM, сочетающий квантовую механику и молекулярную механику. Этот метод показал хорошую сходимость с ранее выполненными расчетами геометрии на основе только квантовой механики. Однако есть отличия в энергиях возможных путей реакции, связанные с изменением

окислительного состояния атома родия. Рассчитано влияние метильных заместителей на каждой стадии реакции с определением доли стерического и электронного фактора.

При действии [Rh(μ-Cl)(CO)₂]₂ на ДБТ с пиридинным заместителем первоначально возникает моноядерный комплекс родия (I) *cis*-[RhCl(CO)₂(η¹(N)-PyДБТ)], который затем при 100°C в течение 3 дней превращается в тетраядерный комплекс родия [Rh (I)/Rh (III)/Rh (III)/Rh (I)] с хелатным тридентатным лигандом — дианионом 3'-(2"-пиридил)-1,1'-дифенил-2-тиола — {[Rh(μ-PyBPT-κ³-N,C,S)}(μ-Cl)₂{Rh(CO)₂}₂ — продуктом расщепления связи С–S в ДБТ [33]

Димерный комплекс родия [RhP(CH₂)₂P(μ-H)]₂ при обработке ДБТ (100°C, 10 дней), 4-МеДБТ (135°C, 7 дней) и 4,6-Ме₂ДБТ (135°C, 8.5 дней) дает продукты расщепления связи С–S с мостиковым атомом серы [52]. В случае 4,6-Ме₂ДБТ это [Rh₂{P(CH₂)₂P}₂(μ-SMe₂-ДБТ)(μ-H)]. Однако первоначально в качестве основного продукта образуется [Rh₂{P(CH₂)₂P}₂(μ-SH)(μ-H)], но, когда исходный комплекс полностью расходуется, соотношение продуктов составляет 50 : 50. В фенокситине, содержащем два фрагмента *o*-C₆H₅, соединенных мостиковыми атомами S и O, расщепляется только связь С–S, в то время как связь С–O не затрагивается.

Из Т и [Ir(циклооктадиен)(PMe₃)₃]Cl в результате внедрения металла в связь С–S образуется продукт с шестичленным иридатиациклом, фосфиновыми и хлорным лигандами [53]. Авторы утверждают, что чередование длин связей по всему кольцу является наглядным свидетельством отсутствия ароматичности. Для комплекса, имеющего только фосфиновые лиганды, в работе [54] сделан вывод об ароматичности иридатиабензола с оговоркой, что эта ароматичность “довольно хрупкая”. Структурные характеристики иридатиабензоля комплекса с фосфиновыми и тиолатным лигандами определены в работе [55]. Расчеты электронной структуры в иридатиабензоле показали [56], что сильная связь М–S нарушает кольцевую π-систему и приводит к некоторой локализации π-связей кольца. Замена одного из фосфиновых лигандов на тиолатный еще больше нарушает кольцевую π-систему. Тем не менее, спектр ¹H ЯМР подтверждает ароматичность ири-

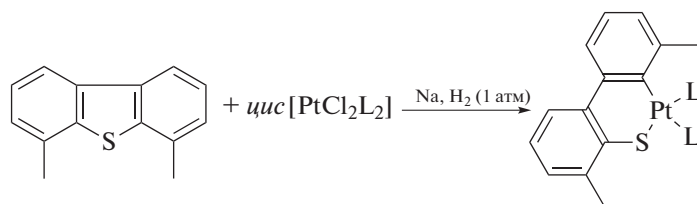


Рис. 3. Продукт внедрения платины по связи С–S в 4,6-диметил-ДБТ с образованием: cis -[Pt(PEt₃)₂(η²-C₅S-C₁₄H₁₂S)] [66].

датиабензольного фрагмента. Кроме того, его “хрупкой” ароматичности оказывается достаточно для замещения *n*-ксилола с “крепкой” ароматичностью в комплексе [Mo(η⁶-*n*-ксилол)(CO)₃] [54, 57].

Гидридный комплекс иридия [Ir(C₅Me₅)(μ-H)Cl]₂ в атмосфере водорода не только разрывает обе связи С–S в 2,5-Me₂T, но и гидрирует двойные связи [58]. Однако, если реакцию проводить без водорода и в присутствии акцептора водорода – *трет*-бутилэтилена, то ход реакции резко изменяется. Происходит двойная активация связи С–Н 2,5-Me₂T и возникает необычное соединение [Ir(Cl)(C₅Me₅)(μ-H){μ-(η¹:η³-C₆H₆S)}(IrC₅Me₅)] [59], в котором имеется η³-аллильное взаимодействие бывшего 2,5-Me₂T с одним из атомов иридия за счет атомов С² и С³ тиофенового ядра и бывшей метильной группой в положении 2, один из атомов водорода которой превратился в водородный мостик. Своеобразным мостиком, связывающим оба атома иридия, стал и атом С³ тиофенового ядра.

При гидрировании [Ir(циклооктадиен)(PPh₃)₂]PF₆ в присутствии Т, БТ или ДБТ с высокими выходами образуются комплексы [IrH₂(η¹(S)T*)₂(PPh₃)₂]PF₆, где Т* – Т, БТ или ДБТ [60], для которых определены геометрические параметры. Структура комплексов представляет искаженный октаэдр с *цис*-расположением тиофенов, гидридных атомов водорода и *транс*-трифенилфосфиновыми лигандами. Авторы полагают, что такие структуры могут использоваться в качестве моделей для начальной стадии хемосорбции тиофеновых производных на твердых катализаторах.

Выполнены теоретические расчеты по методу DFT для комплексов Co(η⁴-Т) и Co(η²-Т)₂ [42], которые показали, что тиофеновые комплексы кобальта должны иметь заметное поглощение в ИК-области при 155.8 см⁻¹ и менее устойчивы, чем комплексы железа и никеля.

НИКЕЛЬ, ПАЛЛАДИЙ И ПЛАТИНА

В литературе имеются примеры активации связи С–S в 4,6-Me₂ДБТ. В частности, на это способны гидридофосфиновые комплексы никеля (90°C, 21 ч, 1 атм H₂) и платины (120°C, 10 ч). В

случае никеля происходит процесс обессеривания и с выходом 23% выделяется 3,3'-диметилдифенил. В случае платины с выходом 40% образуется комплекс, содержащий шестичленный тиоплатиновый цикл [61].

Этими же авторами получен и структурно охарактеризован ряд серосодержащих комплексов никеля из тиофеновых соединений [62]. В 2-цианотиофене никель внедряется по связи С–S, соседней с нитрильной группой [63]. Имеется обзор по активации разнообразных связей, в том числе С–S, низковалентными комплексами никеля [64].

Трис(триэтилфосфин)платина внедряется в связи С–S в Т, БТ и ДБТ [65], а также 2-MeБТ, 3-MeБТ, 4-MeДБТ, 1,9-Me₂ДБТ [66]. Взаимодействие [Pt(PEt₃)₃] с 4,6-Me₂ДБТ высокой чистоты вместо активации связи С–S активирует связь С–Н предположительно в положении 3 бензольного кольца. Лишь обработка 4,6-Me₂ДБТ комплексом cis -[PtCl₂(PEt₃)₂] в присутствии металлического натрия и водорода приводит к внедрению платины по связи С–S (рис. 3).

Обнаружена интересная и важная возможность активации связей С–S в БТ и ДБТ, в том числе алкилированных, за счет предварительной координации карбоциклического кольца с электрофильными фрагментами [Mn(CO)₃]⁺, FeCp⁺, RuCp⁺, [Ru(C₆Me₆)]²⁺, Cr(CO)₃ [67–69] (рис. 4).

Так, реакция мягкого нуклеофила Pt(PPh₃)₂(C₂H₄) с комплексами алкилированных БТ и ДБТ, содержащими фрагмент [Mn(CO)₃]⁺, координированный с карбоциклическим кольцом, приводит при комнатной температуре к быстрому внедрению платины в связи С–S с образованием металлациклических комплексов [69]. Для сравнения, [Pt(PPh₃)₂(C₂H₄)] не реагирует со свободным БТ [65].

Авторы [69] полагают, что с комплексами БТ, не имеющими заместителей в положениях 2 или 3, начальная быстрая координация платины по связи С=C в гетероциклическом кольце происходит перед внедрением в связь С_(винил)–S. Когда в этих положениях есть заместитель, образование η²-(C=C)-интермедиата блокируется, скорость реакции замедляется, и внедрение в связь С_(арил)–S

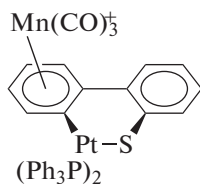


Рис. 4. Продукт внедрения платины в активированный ДБТ [68].

становится возможным или даже преобладающим. В этих случаях предполагается возникновение $\eta^1(\text{S})$ -интермедиатов. Внедрение в С–S-связь, которая ближе к координированному кольцу в дибензотиофеновых комплексах, даже алкилированных в положениях 4 и 6, происходит быстро и со скоростями, близкими к тем, которые наблюдаются для комплексов алкилированных БТ. Даже в обычно малоактивном 4,6- Me_2 ДБТ становится возможным быстрый разрыв связи С–S платиной после предварительной координации с фрагментом $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$. Продукты внедрения платины в 4,6-диалкил-ДБТ из реакционной смеси выделить не удалось, получены лишь спектральные данные *in situ*. Не обнаружено никаких промежуточных продуктов, в том числе типа $\eta^2(\text{C}=\text{C})$.

На основе наблюдаемой региоселективности, данных низкотемпературного ИК-исследования и изучения кинетики при комнатной температуре методом “остановленной струи”, предложен механизм внедрения платины в координированные БТ и ДБТ. Установлено, что палладиевый комплекс $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ способен внедряться в связи С–S в координированных тиофенах [69], однако металлатиациклы палладия менее устойчивы и образуются не так быстро, как платиновые.

Взаимодействие тиофена с $[\text{Pt}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}_2\text{H}_3]\text{ClO}_4$ приводит к активации связи С–S и частичному гидрированию тиофена. С чистым тиофеном образуется смесь моноядерного $[\text{Pt}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}(\text{SC}_4\text{H}_4-\text{C},\text{S})]$ и биядерного $[\text{Pt}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}_2(\mu-\text{SC}_4\text{H}_5-\text{C},\text{S})]\text{ClO}_4$ комплексов в мольном соотношении 2 : 3. При использовании в качестве растворителя бензола или толуола это соотношение резко меняется на 1 : 9 [70]. В то время как действие HBF_4 на моноядерный комплекс приводит к раскрытию тиофенового кольца и образованию $[\text{Pt}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}_2(\mu-\text{SC}_4\text{H}_5)](\text{BF}_4)_2$, реакция HBF_4 с биядерным комплексом дает соединение $[\text{Pt}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}_2(\mu-\text{SC}_4\text{H}_6)](\text{BF}_4)_2$, для которого выполнен рентгеноструктурный анализ (рис. 5).

Благодаря хелатному эффекту можно выделить обычно неустойчивые η^2 -тиофеновые комплексы. Так, селективная активация связи С–Н в тиофеновом фрагменте, а также появление η^2 -

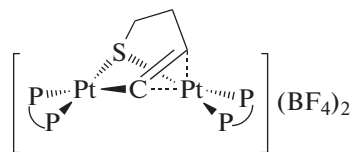


Рис. 5. Структура комплекса $[\text{Pt}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}_2(\mu-\text{SC}_4\text{H}_6)](\text{BF}_4)_2$ [70].

тиофенового интермедиата наблюдалось при взаимодействии $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{SMe}_2)]_2$ с монохинолиновыми производными Т [71]. С бис(хинолиновыми) производными получены и структурно охарактеризованы биядерные η^2 -тиофеновые комплексы с сэндвичевой структурой [72].

Методом DFT изучено превращение ДБТ в дифенил и H_2S при действии H_2 на монослойных сульфидных кластерах $\text{NiMo}18$ [73]. Энергия активации для критических стадий разрыва двух связей С–S в ДБТ на никелевом активном центре оценена в примерно 32 ккал/моль.

Методом DFT показано, что тиофеновые комплексы никеля занимают промежуточное положение между стабильными комплексами железа и наименее устойчивыми комплексами кобальта. Бис(η^2 -тиофеновые) комплексы никеля склонны к распаду на монотиофеновое соединение и свободный тиофен. Расчетная частота асимметричных валентных колебаний тиофен – Ni – тиофен для $\text{Ni}(\eta^2\text{-тиофен})_2$ составляет 383 см^{-1} , а валентных колебаний Ni – тиофен в $\text{Ni}(\eta^5\text{-тиофен})$ – 150 см^{-1} [42].

Образование устойчивого тиаплатинового кольца происходит при действии на Т $[\text{Pt}\{i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P-}i\text{-Pr}_2\}\text{H}]_2$ в ТГФ ($>60^\circ\text{C}$) [74]. Методами DFT и МО исследовано аналогичное гипотетическое соединение $[\text{Pt}\{\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P-Me}_2\}-\eta^2(\text{C},\text{S})\text{C}_4\text{H}_4]$ [50]. Расчеты показывают, что реакция является в целом экзотермической и, кроме того, предсказывают, что начальная η^2 -координация Т через двойные связи $\text{C}=\text{C}$ энергетически более выгодна, чем координация через атом серы (ΔG 9.3 ккал/моль). В присутствии ТГФ величина ΔG возрастает до 11.4 ккал/моль.

ХРОМ, МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

Ультрафиолетовым фотолизом гексановых растворов карбониллов $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Cr}$) с избытком 2,5- Me_2 Т, БТ и ДБТ получены малоустойчивые комплексы типа $\eta^1(\text{S})$ соответствующего тиофенового лиганда с фрагментом $\text{M}(\text{CO})_5$ (рис. 6а) [75]. Только комплексы хрома и вольфрама с ДБТ существовали несколько дней, поэтому для них удалось сделать рентгеноструктурный анализ. Из этого можно сделать вывод, что ДБТ связывается с металлами прочнее, чем БТ

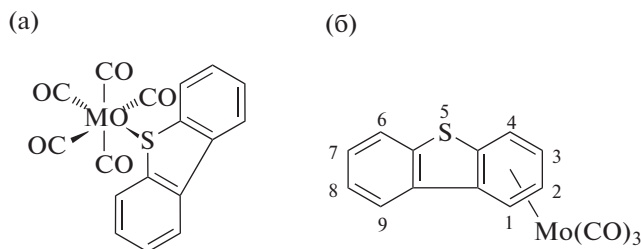


Рис. 6. Комплексы $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\eta^1(\text{S})\text{ДБТ})]$ (а) и $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-ДБТ})]$ (б) [75].

или 2,5- Me_2T , что было показано ранее для рутения в работах [40, 41]. С ДБТ и карбонилем молибдена наряду с вышеуказанным получается π -комплекс $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-ДБТ})$, в котором металл координирован с бензольным кольцом (рис. 6б).

В комплексах W и Cr атом серы находится в центре тригональной пирамиды (псевдо- sp^3 -гибридизация). Нечто подобное наблюдается в $[\text{FeCr}(\text{CO})_2(\eta^1(\text{S})\text{ДБТ})]$ [76], $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\eta^1(\text{S})\text{ДБТ})]$ [77], $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}(\eta^1\text{-ДБТ})]$ [78] и других η^1 -тиофеновых комплексах (рис. 7). Пирамидальная геометрия серы в η^1 -тиофеновых комплексах — характерный признак уменьшения антисвязывающих взаимодействий между неподеленной электронной парой атома серы и заполненными d -орбиталями металла. Связь M—S существенно короче для *транс*-CO, чем для *цис*-CO. Угол θ между связью M—S и вектором от атома серы к середине расстояния между атомами C^6 и C^7 бензольного кольца ДБТ для вольфрамового комплекса чуть меньше, чем для хромового (118.8° и 121.8° соответственно). На основе расчетов по методу молекулярных орбиталей [79, 80] полагают, что величина угла θ в комплексах металл-тиофен зависит от способности металла к обратному π -допированию на тиофеновый лиганд. Чем больше электронная плотность на металле, тем сильнее обратное π -связывание с тиофеном и тем больше угол θ .

Сравнение реакционной способности T и тетрагидротиофена при взаимодействии с $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_{12})]$, синтезированным лазерным фотолизом раствора $\text{W}(\text{CO})_6$ в циклогексане, показало, что более реакционноспособным является тетрагидротиофен, поскольку он более сильный донор электронов [81].

Для комплекса $[\text{W}(\text{NO})(\text{PMe}_3)\{\text{гидридотрис(пирозолил)борат}\}(\eta^2\text{-T})]$, полученного с выходом 31–40% из $[\text{W}(\text{NO})(\text{PMe}_3)\{\text{гидридотрис(пирозолил)борат}\}\text{Br}]$ и T, осуществлены алкилирование, окисление, протонирование и гидрирование некоординированной двойной связи [82].

Гидридные соединения вольфрама способны расщеплять связи C—S в T, БТ и ДБТ с образова-

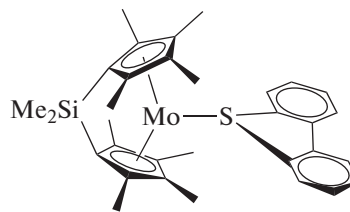


Рис. 7. Комплекс $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}(\eta^1\text{-ДБТ})]$ [78].

нием комплексов, которые при нагревании в присутствии водорода выделяют продукты обессеривания: бутен-1, этилбензол и дифенил, соответственно. Например, $[\text{W}(\text{PMe}_3)_4(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\text{H}]$ с ДБТ дает соединение $[\text{W}(\kappa^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\text{PMe}_3)]-(\mu\text{-S})(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\mu\text{-PMe}_2)[\text{W}(\text{PMe}_3)_3]$ с дибензометаллациклопентадиеновым фрагментом [83]. Буква κ — греческая буква “каппа”.

Важно знать энергии адсорбции для всех промежуточных продуктов реакции, так как они определяют термодинамику реакции. Поэтому в работе [84] рассчитали энергии адсорбции для 12 различных серосодержащих молекул, координированных по типу η^1 на 5 различных структурах Co/MoS_2 .

Показано, что *анса*-молибденоценовые гидриды $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{H}_2]$, в молекулах которых атомы в *n*-положениях ароматического кольца связаны цепью атомов $-(\text{CH}_2)_n-$, и $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}(\text{Ph})\text{H}]$ расщепляют связи C—S в T и БТ [78] в отличие от незамещенных молибденоценов Cr_2MoH_2 [85]. Ключевая роль в осуществлении этой реакции принадлежит *анса*-мостику SiMe_2 , связывающему два цикlopentadiенильных кольца. По предварительным расчетам, продукты разрыва связи C—S термодинамически более выгодны для *анса*-молибденоценовой системы, чем продукты активации связей C—H для цикlopentadiенильной системы. Увеличение стабильности продукта расщепления связи C—S, как считают авторы [78], является следствием смещения к η^3, η^3 -координации цикlopentadiенильных колец, чему способствует мостик SiMe_2 . Количество электронов у атома молибдена в $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}\eta^2(\text{C}, \text{S})(\text{T})]$ меньше 18, и будет формально 14 в предельном случае, если цикlopentadiенильные лиганды будут η^3 -координированы в чистом виде. В таком случае донирование неподеленной электронной пары атома серы обеспечит дополнительную возможность стабилизации продукта расщепления связи C—S.

В конкурирующей реакции между T и БТ при действии $[\text{Mo}\{\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}(\text{Ph})\text{H}]$ БТ кинетически более восприимчив к разрыву связи C—S (селективность 3 : 1). ДБТ дает только аддукт $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}(\eta^1\text{-ДБТ})]$ [78] (рис. 7).

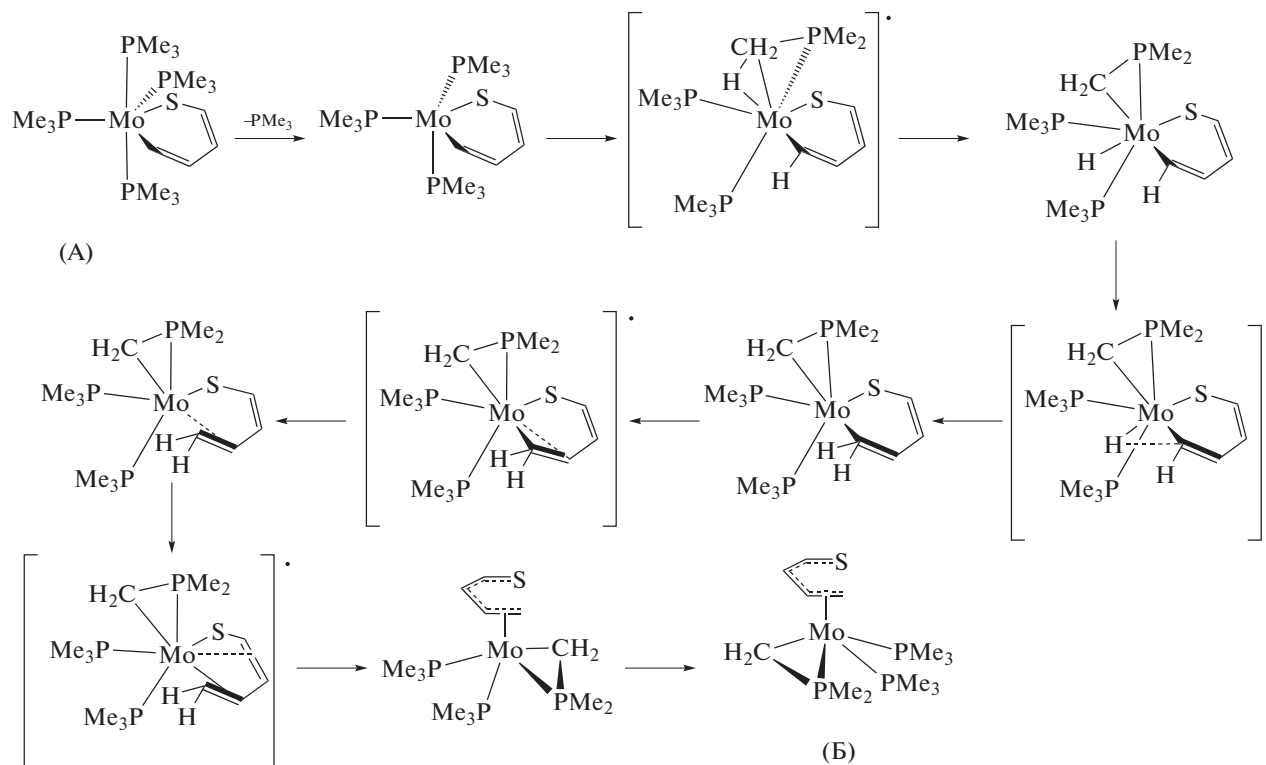


Рис. 8. Вероятная схема превращения комплекса $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_4(\kappa^2\text{-C}^2, \text{S}\text{-тиофен})]$ (А) в бутадientiолатный комплекс $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})(\text{PMe}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)]$ (Б) [86].

Авторы постулируют, что возникает интермедиат $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}]$, первоначально присоединяющий тиофеновое соединение по типу $\eta^1(\text{S})$. Затем в Т и БТ $\eta^1(\text{S})$ -интермедиатах металл внедряется в связь С–S, в то время как в ДБТ $\eta^1(\text{S})$ -комплексе это не происходит. Показано, что ДБТ-лиганд в комплексе $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}(\eta^1\text{-ДБТ})]$ довольно слабо связан с молибденом: так, он легко замещается водородом и бензолом, Т и БТ. Тем не менее, удалось выполнить рентгеноструктурный анализ не только соединения $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}\eta^2(\text{C}, \text{S})(\text{T})]$, но и аддукта $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}(\eta^1\text{-ДБТ})]$ [78]. По сравнению с другими η^1 -тиофеновыми комплексами угол θ (M–S – центр тиофенового ядра) в $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}(\eta^1\text{-ДБТ})]$ меньше и составляет 26° , в то время как в других η^1 -тиофеновых комплексах величина этого угла находится в пределах $37\text{--}61^\circ$.

В отличие от молибденовых комплексов $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}\eta^2(\text{C}, \text{S})(\text{T})]$ и $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}\eta^2(\text{C}, \text{S})(\text{БТ})]$ вольфрамовый родственник $[\text{W}(\text{Cp}_2)\eta^2(\text{C}, \text{S})(\text{T})]$ реагирует с бензолом, давая $[\text{W}(\text{Cp}_2)(\text{Ph})\text{H}]$ [85].

Реакция Т с $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ изучена методом DFT [86]. Сравнение различных возможных путей реакции выявило, что наиболее каталитиче-

ски активные частицы – пяти- и четырехкоординированные фрагменты, возникающие при последовательной диссоциации двух групп PMe_3 от $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$. Авторы полагают, что частица $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_4]$ с Т первоначально дает $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_4(\eta^1(\text{S})\text{T})]$, перестраивающийся в $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_4(\eta^2\text{-(C}^2, \text{S})\text{T})]$. Затем происходит разрыв связи С–S тиофена и возникает интермедиат $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_4(\kappa^2\text{-C}^2, \text{S})(\text{T})]$ (А). Бутадientiолатный комплекс $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})(\text{PMe}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)]$ (Б) может получаться путем ухода одной группы PMe_3 , переноса водорода и структурных преобразований (рис. 8). Аддукт $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\eta^5\text{-T})]$ может получаться из $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_4(\eta^2(\text{C}^2, \text{C}^3)\text{T})]$ в результате удаления одной группы PMe_3 и изменения η^2 -координации в η^5 -координацию. По сравнению с $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\eta^5\text{-T})]$ бутадientiолатный комплекс Б более стабилен на 3.5 ккал/моль. Вычислены энергетические барьеры образования $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\eta^5\text{-T})]$ и $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})(\text{PMe}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)]$, которые составляют 20 и 10.4 ккал/моль, соответственно. Такие барьеры легко преодолеваются, так что эти два интермедиата могут экспериментально наблюдаться. Таким образом, по результатам расчетов превращение интермедиата А в бутадientiо-

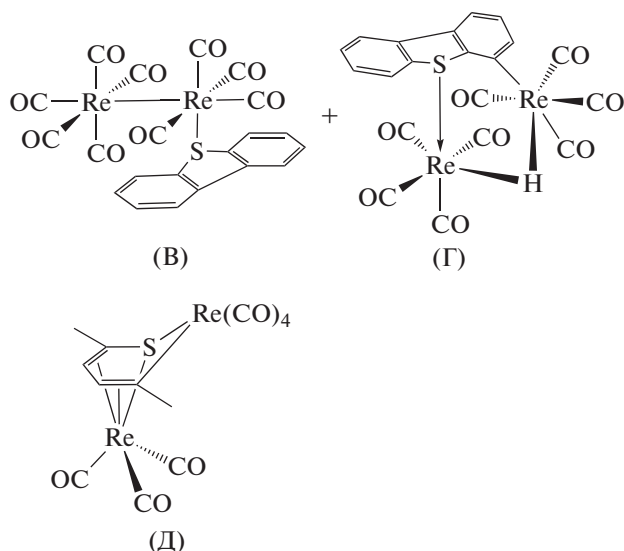


Рис. 9. Продукты реакции $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ с ДБТ (В, Г) и 2,5- Me_2T (Д) [90].

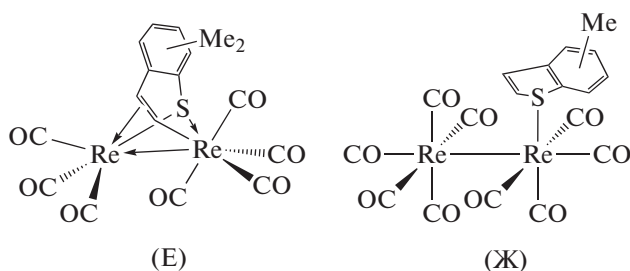


Рис. 10. Продукты реакции БТ и его метильных производных с $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ [91].

латный комплекс Б термодинамически и кинетически может происходить очень легко.

Т, как показано *in situ* методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и подтверждено расчетами [87], может адсорбироваться на поверхности сульфидированного катализатора $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ различными способами: через координацию по атому серы, по двойной связи $\text{C}=\text{C}$ либо по связи $\text{C}-\text{C}$ с ненасыщенными центрами Mo^{d+} , расположенными по краям граней структур MoS_2 . Большая энтальпия образования комплекса с координацией по η^2 -типу свидетельствует о предпочтительности координации Т с Mo -катализатором по двойной связи $\text{C}=\text{C}$. В координированном Т уменьшается ароматичность и ослабляется связь $\text{C}-\text{S}$.

МАРГАНЕЦ И РЕНИЙ

Комплекс $[\text{Re}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{BT}]$ существует в виде равновесной смеси изомеров, в которой БТ

координируется с рением по двойной связи (η^2 -2,3) или по атому серы (η^1 -S) [88, 89].

В соединении $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ при ультрафиолетовом фотолизе в гексане в присутствии избытка 2,5- Me_2T , БТ или ДБТ один из карбонильных лигандов замещается на тиофеновый. Из тиофеновых продуктов только ДБТ-производное $[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\eta^1(\text{S})\text{-ДБТ})]$ более устойчиво и существует несколько дней, что позволило получить для него структурные характеристики [75]. Структура этого соединения подобна определенной для комплекса иридия $[\text{IrCpMe}_5\text{Cl}_2(\eta^1\text{S-ДБТ})]$ [77] с *син*-ориентацией ДБТ-лиганда относительно цикlopentadiенильного кольца.

Угол θ между связью $\text{M}-\text{S}$ и вектором от атома серы к центроиду тиофенового фрагмента в комплексе $[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\eta^1(\text{S})\text{-ДБТ})]$ составляет 125.6° , что сравнимо с вышеупомянутым соединением иридия (128°), но выше, чем в ДБТ-производных хрома (121.8°), вольфрама (118.8°) [75] и железа (119.4°) [76]. На основе расчетов по методу молекулярных орбиталей полагают, что величина угла θ увеличивается с ростом электронной плотности на металле и усилением за счет этого обратного π -связывания с тиофеном [79, 80].

Взаимодействие $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ с тиофеновыми соединениями в условиях ультрафиолетового фотолиза протекает по-разному [90, 91]: ДБТ дает два вещества — $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\eta^1(\text{S})\text{-ДБТ})]$ (В) и $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_{12}\text{H}_7\text{S})(\mu\text{-H})]$ (Г), а 2,5- Me_2T — продукт внедрения металла по связи $\text{C}-\text{S}$ — $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-2,5-Me}_2\text{T})]$ (Д) (рис. 9) [90]. В таких же условиях БТ и его метильные производные образуют комплексы $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-Me}_x\text{BT})]$ (Е) (рис. 10) [91], в которых сохраняется связь $\text{Re}-\text{Re}$. Соединения $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu^1(\text{S})\text{MeBT})]$ (Ж) (рис. 10) получают из $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{ТГФ})]$ и БТ и его метильных замещенных при комнатной температуре. Под действием УФ-излучения комплексы (Ж) легко и с выходами 40–60% превращаются в (Е). Фотолиз 3,5- Me_2BT и $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в атмосфере водорода дает вещество (Е) и комплекс с частично гидрированным тиофеновым кольцом $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-3,5-Me}_2\text{BT-H})(\mu\text{-H})]$. В соединении (В) угол θ довольно мал (113°). Механизм реакции включает как отрыв CO , так и гомолитический распад связи $\text{Re}-\text{Re}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексообразование тиофеновых соединений с переходными металлами может происходить как за счет координации с π -системой Т или атомом серы (рис. 11), так и в результате внедрения атома металла в тиофеновое кольцо с разрывом связи $\text{C}-\text{S}$.

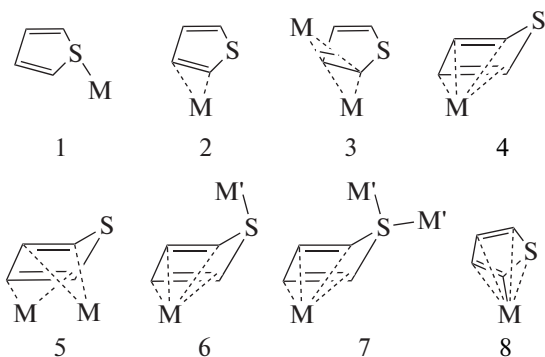


Рис. 11. Возможные способы связывания Т с переходным металлом [28]: 1 – $M[\eta^1(S)]$; 2 – $M(\eta^2-T)$; 3 – $M_2(\eta^2-T)$; 4 – $M(\eta^4-T)$; 5 – $M(\eta^2-T)M(\eta^2-T)$, 6 – $M(\eta^4-T)M[\eta^1(S)]$, 7 – $M(\eta^4-T)M'_2[\eta^1(S)]$, 8 – $M(\eta^5-T)$.

Комплексы типа $\eta^1(S)$ образуют рутений $[RuH_2(\eta^2-H_2)\{\eta^1(S)-C_{12}H_8S\}(PCy_3)_2]$ [36], $[Cr-Ru(CO)_2\{\mu_2-\eta^1(S):\eta^6-ДБТ\}RuC_5Me_5]^{2+}$ [39], иридий $[IrH_2(\eta^1(S)T^*)_2(PPh_3)_2]PF_6$, где $T^* = T$, БТ или ДБТ [60], $[IrCpMe_5Cl_2(\eta^1S-DBT)]$ [77], хром, молибден и вольфрам $[\eta^1(S)T^*M(CO)_5]$ [75], $[Mo\{Me_2Si(C_5Me_4)_2\}(\eta^1-ДБТ)]$ [78], марганец $[MnCp(CO)_2(\eta^1(S)-ДБТ)]$ [75], рений (рис. 9, 10) [90, 91].

Координация по двойной связи тиофенового кольца наблюдается в комплексе $[W(NO)(PMe_3)\{\text{гидридотрис(пиразолил)борат}\}(\eta^2-T)]$ [82], в $[Re(C_5Me_5)(CO)_2БТ]$, который существует в виде равновесной смеси $\eta^2(C_2=C_3)$ - и $\eta^1(S)$ -изомеров [88, 89]. С двойной связью и атомом серы тиофенового цикла связывается рений и в комплексе (E) [91] (рис. 10). Известен комплекс 2,5- Me_2T , содержащий два атома рения, один из которых координирован по типу η^5 , а другой – по типу $\eta^2(C,S)$ [90] (рис. 9, Д). η^4 -Тиоаллильная координация Т обнаружена в $[RuH(\eta^4(S,C)-SC_4H_5)(PCy_3)_2]$ [36].

Устойчивость $\eta^1(S)$ -комплексов невелика. В комплексе $[Mo\{Me_2Si(C_5Me_4)_2\}(\eta^1-ДБТ)]$ ДБТ-лиганд легко замещается водородом и бензолом, а также Т и БТ [78]. Соединение $[MnCp(CO)_2(\eta^1(S)-ДБТ)]$ существует несколько дней, время жизни подобных комплексов других тиофеновых производных еще меньше [75]. Комплексы типа η^1-S тиофенового лиганда с фрагментом $M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$) (рис. 6 а) малоустойчивы [75].

Начальная η^2 -координация Т через двойные связи $C=C$ энергетически более выгодна, чем координация через атом серы [50, 87]. η^2 -Тиофеновые комплексы обычно неустойчивы. Стабильность тиофеновых комплексов возрастает в ряду: кобальт < никель < железо [42]. Бис(η^2 -тиофено-

вые) комплексы никеля склонны к распаду на монотиофеновое соединение и свободный тиофен [42].

По сравнению с $[Mo(PMe_3)_3(\eta^5-T)]$ бугадиентнолатный комплекс более стабилен на 3.5 ккал/моль. Энергетический барьер образования $[Mo(PMe_3)_3(\eta^5-T)]$ составляет 20 ккал/моль [86].

Установлено, что как $\eta^1(S)$ -координация, так и $\eta^2(C,C)$ -координация приводит к интермедиату $\eta^2(C,S)$ который непосредственно предшествует расщеплению связи $C-S$, поскольку в координированном Т уменьшается ароматичность и ослабляется связь $C-S$.

Никель, палладий и платина весьма активно взаимодействуют с тиофеновыми соединениями, что обычно приводит к внедрению металла по связи $C-S$ и последующему разрушению тиофенового цикла.

Реакция тиофеновых соединений с комплексами металлов является в целом экзотермической.

Электронное влияние заместителей в тиофеновых производных незначительно, а стерические эффекты велики. Так, например, связь $C-S$ в Me_4T , 4,6- Me_2 - и 4,6- Et_2 ДБТ не расщепляется. Получаются лишь лабильные комплексы со связью $M-S$.

Для расщепления связи $C-S$ в БТ металл-координационно ненасыщенных нуклеофильных фрагментов, как правило, внедряется в связь $C_{(винил)}-S$, а не в более сильную связь $C_{(арил)}-S$ свободного БТ.

η^6 -Координация БТ и ДБТ на промышленных сульфидных Mo/Co -катализаторах гидрообессеривания может быть действенным механизмом активации связей $C-S$ до внедрения металла и последующего гидрирования.

Сравнение соединений со связями $C-S$ и $C-O$ в конкурирующих условиях показывает, что расщепляются только связи $C-S$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала "Нефтехимия".

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Максимов Антон Львович, доктор химических наук, член-корр. РАН, директор ИХХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Нехаев Андрей Иванович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИНХС РАН, ORCID <https://orcid.org/0000-0003-0511-582X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pawelec B., Navarro R.M., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. P. 23.
2. Srivastava V.C. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 759.
3. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // Catal. Today. 2010. V. 1. P. 1.
4. Wang L., He W., Yu Z. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 599.
5. Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Klimov O.V., Chesalov Yu.A., Litvak G.S., Noskov A.S. // Catal. Today. 2010. V. 149. № 1–2. P. 19.
6. Klimov O.V., Pashigreva A.V., Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Yu.A., Bukhtiyarova G. A., Noskov A.S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 322. № 1–2. P. 80.
7. Pashigreva A.V., Klimov O.V., Bukhtiyarova G.A., Kochubey D.I., Prosvirin I.P., Chesalov Yu.A., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 164.
8. Leonova K.A., Klimov O.V., Gerasimov E.Yu., Dik P.P., Pereyema V.Yu., Budukva S.V., Noskov A.S. // Adsorption. 2013. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9500-0>
9. Shih S.S., Mizahi S., Green L.A., Sarli M.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P. 1232.
10. Topsøe H., Gates B.C. // Polyhedron. 1997. V. 16. P. 3212.
11. Houalla M., Broderic D.H., Sapre A.V., Nag N.K., de Beer V.H.J., Gates B.C., Kwart H. // J. Catal. 1980. V. 61. P. 523.
12. Ma X., Sakanishi K. Mochida I. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 748.
13. Старцев А.Н., Захаров И.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 579.
14. Su J.-C., Chang J.-H., Huang J.-W., Chen P.P.-Y., Chen K.-F., Tseng P.-H., Shiau C.-W. // Chem.-Biol. Interactions. 2015. V. 228. P. 108.
15. Mobin S.M., Tauqeer M., Mohammad A., Mishra V., Kumari P. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. P. 2015.
16. He Y., Liu Q., Liu F., Huang C., Peng C., Yang Q., Wang H., Hu J., Liu H. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 233. P. 10.
17. Hammud H.H., El Shazly S., Sonji G., Sonji N., Bouhadir K.H. // Spectrochim. Acta. Part A. 2015. V. 150. P. 94.
18. González B., del Valle M.A., Díaz F.R., Espinosa-Bustos C., Ramírez A.M.R., Hernández L.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. P. 43547.
19. Angelici R.J. // Coord. Chem. Rev. 1990. V. 105. P. 61.
20. Rauchfuss T.B. The coordination chemistry of thiophenes // In: Progress in Inorganic Chemistry. V. 39. Ed. Lippard S.J. Ch. 5. Hoboken, NJ, USA: J. Wiley & Sons, Inc., 1991. P. 259.
21. Sánchez-Delgado R. A. // J. Mol. Catal. 1994. V. 86. № 1. P. 287.
22. Angelici R.J. // Bull. Soc. Chim. Belges. 1995. V. 104. № 4–5. P. 265.
23. Angelici R.J. // Polyhedron. 1997. V. 16. № 18. P. 3073.
24. Harris S. // Polyhedron. 1997. V.16. № 18. P. 3219.
25. Angelici R.J. // In: Transition Metal Sulphides. NATO ASI Series. Springer Netherlands.1998. V. 60. P. 89.
26. Angelici R.J. // Organometallics. 2001. V. 20. № 7. P. 1259.
27. Sánchez-Delgado R.A. // In: Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions. Catalysis by Metal Complexes. Springer Netherlands. 2002. V. 24. P. 95.
28. Wang L., He W., Yu Z. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 599.
29. Matsubara K., Okamura R., Tanaka M., Suzuki H. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 5. P. 1108.
30. King R.B., Treichel P.M., Stone F.G.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3600.
31. Hübener P., Weiss E. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 129. P. 105.
32. Ogilvy A.E., Draganjac M., Rauchfuss T.B., Wilson S.R. // Organometallics. 1988. V. 7. P. 1171.
33. Shibue M., Hirotsu M., Nishioka T., Kinoshita I. // Organometallics. 2008. V. 27. № 17. P. 4475.
34. Hirotsu M., Tsuboi C., Nishioka T., Kinoshita I. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 785.
35. Hirotsu M., Santo K., Hashimoto H., Kinoshita I. // Organometallics. 2012. V. 31. № 21. P. 7548.
36. Borowski A F., Sabo-Etienne S., Donnadiou B., Chaudret B. // Organometallics. 2003. V. 22. № 23. P. 4803.
37. McKinley S.G., Angelici R.J. // Energy & Fuels. 2003. V. 17. № 6. P. 1480.
38. Urban S., Beiring B., Ortega N., Paul D., Glorius F. // J. Amer. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 37. P. 1524.
39. Vecchi P.A., Ellern A., Angelici R.J. // Organometallics. 2005. V. 24. № 15. P. 3725.
40. Benson J.W., Angelici R.J. // Organometallics. 1992. V. 11. P. 922.
41. Benson J. W., Angelici R. J. // Organometallics. 1992. V. 12. P. 680.
42. Ding Y., He M., Niu Y., Wang D., Cui Y., Feng S. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 38. P. 10291.
43. Jones W.D., Dong L. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 2. P. 559.
44. Dong L., Duckett S.B., Ohman K.F., Jones W.D. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 1. P. 151.
45. Jones W.D., Chin R.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 1. P. 198.
46. Jones W.D., Vicic D.A., Chin R.M., Roache J.H., Myers A.W. // Polyhedron. 1997. V. 16. № 18. P. 3115.
47. Ateşin T.A., Jones W.D. // Organometallics. 2008. V. 27. № 15. P. 3666.
48. Ateşin T.A., Jones W.D. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 23. P. 10889.
49. Sargent A.L., Titus E.P. // Organometallics. 1998. V. 17. № 1. P. 65.
50. Ateşin T.A., Jones W.D. // Organometallics. 2008. V. 27. № 1. P. 53.
51. Maresca O., Maseras F., Lledós A. // New. J. Chem. 2004. V. 28. P. 625.

52. Oster S.S., Grochowski M.R., Lachicotte R.J., Brennessel W.W., Jones W.D. // *Organometallics*. 2010. V. 29. № 21. P. 4923.
53. Grieb A.L., Merola J.S. // *J. Organomet. Chem.* 2012. V. 713. P. 163.
54. Bleeke J.R., Hinkle P.V. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 3. P. 595.
55. Bleeke J.R., Hinkle P.V., Shokeen M., Rath N.P. // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 17. P. 4139.
56. Welch W.R.W., Harris S. // *Inorg. Chim. Acta*. 2008. V. 361. P. 3012.
57. Bleeke J.R. // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. № 10. P. 1035.
58. Grochowski M.R., Brennessel W.W., Jones W.D. // *Organometallics*. 2009. V. 28. P. 2661.
59. Grochowski M.R., Brennessel W.W., Jones W.D. // *J. Chem. Crystallogr.* 2011. 1007/s10870-011-0006-x
60. Sánchez-Delgado R.A., Herrera V., Bianchini C., Masi D., Mealli C. // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. № 17. P. 3766.
61. Vicic D.A., Jones W.D. // *Organometallics*. 1998. V. 17. P. 3411.
62. Vicic D.A., Jones W.D. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 10855.
63. Grochowski M.R., Li T., Brennessel W.W., Jones W.D. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 35. P. 12412.
64. Arévalo A., García J. J. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. № 26. P. 4063.
65. Garcia J.J., Mann B.E., Adams H., Bailey N.A., Maitlis P.M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 8. P. 2179.
66. Arévalo A., Bernés S., García J.J., Maitlis P.M. // *Organometallics*. 1999. V. 18. № 9. P. 1680.
67. Dullaghan C.A., Zhang X., Greene D.L., Carpenter G.B., Sweigart D.A., Camiletti C., Rajaseelan E. // *Organometallics*. 1998. V. 17. P. 3316.
68. Li H., Carpenter G.B., Sweigart D.A. // *Organometallics*. 2000. V. 19. P. 1823.
69. Yu K., Li H., Watson E.J., Virkaitis K.L., Carpenter G.B., Sweigart D.A. // *Organometallics*. 2001. V. 20. № 16. P. 3550.
70. Nova A., Novio F., González-Duarte P., Lledós A., Mas-Ballesté R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. № 36. P. 5707.
71. Tan R., Song D. // *Organometallics*. 2011. V. 30. № 6. P. 1637.
72. Tan R., Song D. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 5. P. 2026.
73. Weber T., van Veen J.A.R. // *Catal. Today*. 2008. V. 130. P. 170.
74. Ateşin T.A., Oster S.S., Skugrud K., Jones W.D. // *Inorg. Chim. Acta*. 2006. V. 359. P. 2798.
75. Reynolds M.A., Guzei I.A., Logsdon B.C., Thomas L.M., Jacobson R.A., Angelici R.J. // *Organometallics*. 1999. V. 18. № 20. P. 4075.
76. Goodrich J. D., Nickias P.N., Selegue J.P. // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 3426.
77. Rao K.M., Day C.L., Jacobson R.A., Angelici R.J. // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. P. 5046.
78. Churchill D.G., Bridgewater B.M., Parkin G. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 1. P. 178.
79. Harris S. // *Organometallics*. 1994. V. 13. P. 2628.
80. Harris S. // *Polyhedron*. 1997. V. 16. P. 3219.
81. Schultz R.H. // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 19. P. 4349.
82. Delafuente D.A., Myers W.H., Sabat M., Harman W.D. // *Organometallics*. 2005. V. 24. № 8. P. 1876.
83. Sattler A., Parkin G. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 11. P. 3748.
84. Joshi Y.V., Ghosh P., Venkataraman P.S., Delgass W.N., Thomson K.T. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 22. P. 9698.
85. Jones W.D., Chin R.M., Crane T.W., Baruch D.M. // *Organometallics*. 1994. V. 13. P. 4448.
86. Liao C., Wang J., Li B. // *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 749. P. 275.
87. Liu D., Li Z., Sun Q., Kong X., Zhao A., Wang Z. // *Fuel*. 2012. V. 92. № 1. P. 77.
88. Choi M.G., Angelici R.J. // *Organometallics*. 1992. V. 11. № 10. P. 3328.
89. Rudd J. A. II, Angelici R.J. // *Inorg. Chim. Acta*. 1995. V. 240. № 1–2. P. 393.
90. Reynolds M.A., Guzei I.A., Angelici R.J. // *Organometallics*. 2001. V. 20. № 6. P. 1071.
91. Reynolds M.A., Guzei I.A., Angelici R.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 8. P. 1689.