

УДК 547.1'13:547.732

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

© 2020 г. А. Л. Максимов<sup>1,2, \*</sup>, А. И. Нехаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Московский 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-Ме<sub>2</sub>ДБТ 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<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в присутствии ионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> 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].

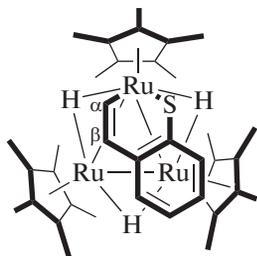


Рис. 1. Интермедиат из реакции  $\{(h^5-C_5Me_5)Ru\}_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2$  с БТ [29] – рутенатаициклогексадиеновый комплекс.

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 –  $\mu_3$ -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 рутенатаициклогексадиеновый 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  $-30^\circ\text{C}$  и охарактеризован спектрами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР.

Однако в реакции с ДБТ никаких интермедиатов выделить не удалось, только конечные продукты –  $\mu_3$ -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  $100^\circ\text{C}$ , 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  $\eta^4$ -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 ( $80^\circ\text{C}$ , 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  $\eta^4$ -бис- и  $\eta^4$ -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  $\alpha$ -углерода к металлу. Кроме того,  $\eta^2$ -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-Ме<sub>2</sub>- и 4,6-Et<sub>2</sub>ДБТ не расщепляется. Получаются лишь лабильные комплексы со связью М–S.

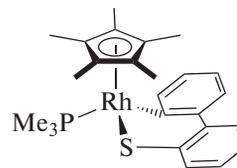


Рис. 2. Структура комплекса родия с ДБТ [46].

Выполненные через 11 лет расчеты по методу DFT взаимодействия фрагмента [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(PMe<sub>3</sub>)] с тиофеном [47] изменили ранее предложенный механизм, по которому координация η<sup>1</sup>(S) приводит непосредственно к активации связей С–S. Авторы пришли к выводу, что как η<sup>1</sup>(S)-координация, так и η<sup>2</sup>(C,C)-координация приводит к интермедиату η<sup>2</sup>(C, S) который непосредственно предшествует расщеплению связи С–S. Расчетная энергия связывания η<sup>1</sup>-интермедиата, определенная в более ранней работе [49], на 15.5 ккал/моль меньше, чем для η<sup>2</sup>-интермедиата.

Интересно, что переходное состояние, найденное для [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(PMe<sub>3</sub>)], похоже на таковое для комплекса Pt [50] двумя свойствами. Во-первых, интермедиат η<sup>2</sup>(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 [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(PMe<sub>3</sub>)] 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 [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(PMe<sub>3</sub>)] привлекла внимание и авторов работы [51], которые для расчетов применили гибридный метод ИМОММ, 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)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> на ДБТ с пиридинным заместителем первоначально возникает моноядерный комплекс родия (I) *cis*-[RhCl(CO)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>(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-κ<sup>3</sup>-N,C,S)}(μ-Cl)<sub>2</sub>{Rh(CO)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> — продуктом расщепления связи С–S в ДБТ [33]

Димерный комплекс родия [RhP(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P(μ-H)]<sub>2</sub> при обработке ДБТ (100°C, 10 дней), 4-МеДБТ (135°C, 7 дней) и 4,6-Ме<sub>2</sub>ДБТ (135°C, 8.5 дней) дает продукты расщепления связи С–S с мостиковым атомом серы [52]. В случае 4,6-Ме<sub>2</sub>ДБТ это [Rh<sub>2</sub>{P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P}<sub>2</sub>(μ-SMe<sub>2</sub>-ДБТ)(μ-H)]. Однако первоначально в качестве основного продукта образуется [Rh<sub>2</sub>{P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P}<sub>2</sub>(μ-SH)(μ-H)], но, когда исходный комплекс полностью расходуется, соотношение продуктов составляет 50 : 50. В фенокситине, содержащем два фрагмента *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 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)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]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 <sup>1</sup>H ЯМР подтверждает ароматичность ири-

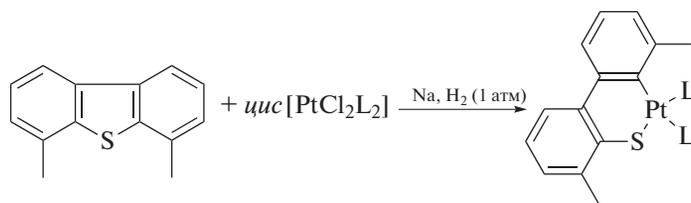


Рис. 3. Продукт внедрения платины по связи С–S в 4,6-диметил-ДБТ с образованием:  $cis$ -[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>5</sub>S-C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>S)] [66].

дятибензольного фрагмента. Кроме того, его “хрупкой” ароматичности оказывается достаточно для замещения *n*-ксилола с “крепкой” ароматичностью в комплексе [Mo(η<sup>6</sup>-*n*-ксилол)(CO)<sub>3</sub>] [54, 57].

Гидридный комплекс иридия [Ir(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(μ-H)Cl]<sub>2</sub> в атмосфере водорода не только разрывает обе связи С–S в 2,5-Me<sub>2</sub>T, 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-Me<sub>2</sub>T и возникает необычное соединение [Ir(Cl)(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(μ-H){μ-(η<sup>1</sup>:η<sup>3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>S)}(IrC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)] [59], в котором имеется η<sup>3</sup>-аллильное взаимодействие бывшего 2,5-Me<sub>2</sub>T с одним из атомов иридия за счет атомов С<sup>2</sup> и С<sup>3</sup> 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 С<sup>3</sup> тиофенового ядра.

При гидрировании [Ir(циклооктадиен)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> в присутствии Т, БТ или ДБТ с высокими выходами образуются комплексы [IrH<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>(S)T\*)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, 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(η<sup>4</sup>-Т) и Co(η<sup>2</sup>-Т)<sub>2</sub> [42], которые показали, что тиофеновые комплексы кобальта должны иметь заметное поглощение в ИК-области при 155.8 см<sup>-1</sup> и менее устойчивы, чем комплексы железа и никеля.

## НИКЕЛЬ, ПАЛЛАДИЙ И ПЛАТИНА

В литературе имеются примеры активации связи С–S в 4,6-Me<sub>2</sub>ДБТ. В частности, на это способны гидридофосфиновые комплексы никеля (90°C, 21 ч, 1 атм H<sub>2</sub>) 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-Me<sub>2</sub>ДБТ [66]. Взаимодействие [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] с 4,6-Me<sub>2</sub>ДБТ высокой чистоты вместо активации связи С–S активирует связь С–Н предположительно в положении 3 бензольного кольца. Лишь обработка 4,6-Me<sub>2</sub>ДБТ комплексом  $cis$ -[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 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)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, FeCp<sup>+</sup>, RuCp<sup>+</sup>, [Ru(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup>, Cr(CO)<sub>3</sub> [67–69] (рис. 4).

Так, реакция мягкого нуклеофила Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) с комплексами алкилированных БТ и ДБТ, содержащими фрагмент [Mn(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, координированный с карбоциклическим кольцом, приводит при комнатной температуре к быстрому внедрению платины в связи С–S с образованием металлациклических комплексов [69]. Для сравнения, [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] 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<sub>(винил)</sub>–S. Когда в этих положениях есть заместитель, образование η<sup>2</sup>-(C=C)-интермедиата блокируется, скорость реакции замедляется, и внедрение в связь С<sub>(арил)</sub>–S

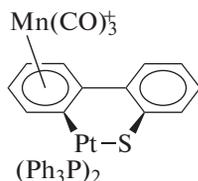


Рис. 4. Продукт внедрения платины в активированный ДБТ [68].

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- $\text{Me}_2$ 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  $\text{HBF}_4$  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  $\text{HBF}_4$  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  $\eta^2$ -тиофеновые комплексы. Так, селективная активация связи С–Н в тиофеновом фрагменте, а также появление  $\eta^2$ -

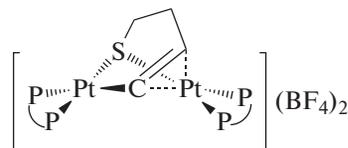


Рис. 5. Структура комплекса  $[\text{Pt}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}_2(\mu-\text{SC}_4\text{H}_6)](\text{BF}_4)_2$  [70].

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  $\eta^2$ -тиофеновые комплексы с сэндвичевой структурой [72].

Методом DFT изучено превращение ДБТ в дифенил и  $\text{H}_2\text{S}$  при действии  $\text{H}_2$  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( $\eta^2$ -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  $383\text{ см}^{-1}$ , а валентных колебаний Ni – тиофен в  $\text{Ni}(\eta^5\text{-тиофен}) – 150\text{ см}^{-1}$  [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  $\eta^2$ -координация Т через двойные связи С=C энергетически более выгодна, чем координация через атом серы ( $\Delta G$  9.3 ккал/моль). В присутствии ТГФ величина  $\Delta G$  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- $\text{Me}_2$ 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

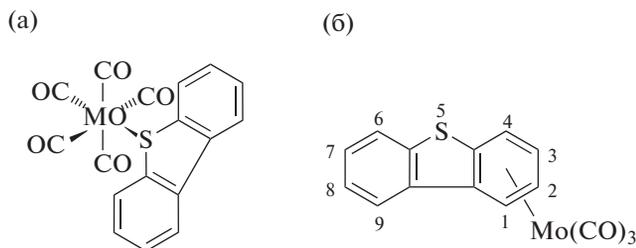


Рис. 6. Комплексы  $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\eta^1(\text{S})\text{ДБТ})]$  (а) и  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-ДБТ})]$  (б) [75].

или 2,5- $\text{Me}_2\text{T}$ , что было показано ранее для рутения в работах [40, 41]. С ДБТ и карбонилем молибдена наряду с вышеуказанным получается  $\pi$ -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  $\eta^1$ -тиофеновых комплексах (рис. 7). Пирамидальная геометрия серы в  $\eta^1$ -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  $\theta$  между связью M—S и вектором от атома серы к середине расстояния между атомами  $\text{C}^6$  и  $\text{C}^7$  бензольного кольца ДБТ для вольфрамового комплекса чуть меньше, чем для хромового ( $118.8^\circ$  и  $121.8^\circ$  соответственно). На основе расчетов по методу молекулярных орбиталей [79, 80] полагают, что величина угла  $\theta$  в комплексах металл-тиофен зависит от способности металла к обратному  $\pi$ -допированию на тиофеновый лиганд. Чем больше электронная плотность на металле, тем сильнее обратное  $\pi$ -связывание с тиофеном и тем больше угол  $\theta$ .

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-

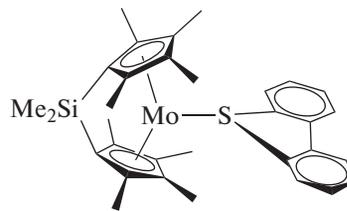


Рис. 7. Комплекс  $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}(\eta^1\text{-ДБТ})]$  [78].

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  $[\text{W}(\kappa^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\text{PMe}_3)]\text{-}(\mu\text{-S})(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\mu\text{-PMe}_2)[\text{W}(\text{PMe}_3)_3]$  с дибензолметаллациклопентадиеновым фрагментом [83]. Буква  $\kappa$  — 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  $\eta^1$  на 5 различных структурах  $\text{Co}/\text{MoS}_2$ .

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  $\text{-(CH}_2)_n\text{-}$ , 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  $\text{Cr}_2\text{MoH}_2$  [85]. Ключевая роль в осуществлении этой реакции принадлежит *анса*-мостику  $\text{SiMe}_2$ , связывающему два циклопентадиенильные кольца. По предварительным расчетам, продукты разрыва связи C—S термодинамически более выгодны для *анса*-молибденоценовой системы, чем продукты активации связей C—H для циклопентадиенильной системы. Увеличение стабильности продукта расщепления связи C—S, как считают авторы [78], является следствием смещения к  $\eta^3, \eta^3$ -координации циклопентадиенильных колец, чему способствует мостик  $\text{SiMe}_2$ . 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 циклопентадиенильные лиганды будут  $\eta^3$ -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).

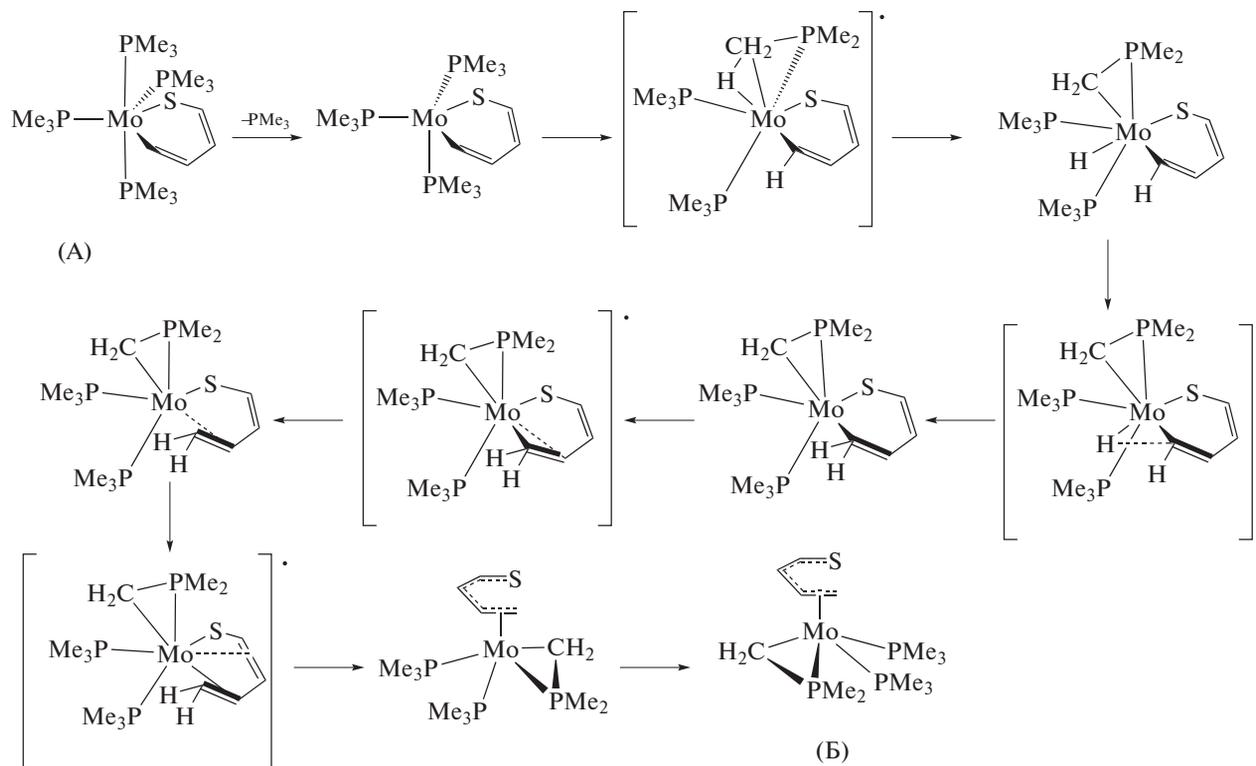


Рис. 8. Вероятная схема превращения комплекса  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_4(\kappa^2\text{-C}^2, \text{S}\text{-тиофен})]$  (А) в бутадиентиолатный комплекс  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})(\text{PMe}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)]$  (Б) [86].

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  $\eta^1$ -тиофеновыми комплексами угол  $\theta$  (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  $26^\circ$ , в то время как в других  $\eta^1$ -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  $\text{PMe}_3$  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). Бутадиентиолатный 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  $\text{PMe}_3$ , 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  $\text{PMe}_3$  и изменения  $\eta^2$ -координации в  $\eta^5$ -координацию. По сравнению с  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\eta^5\text{-T})]$  бутадиентиолатный 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 бутадиентио-

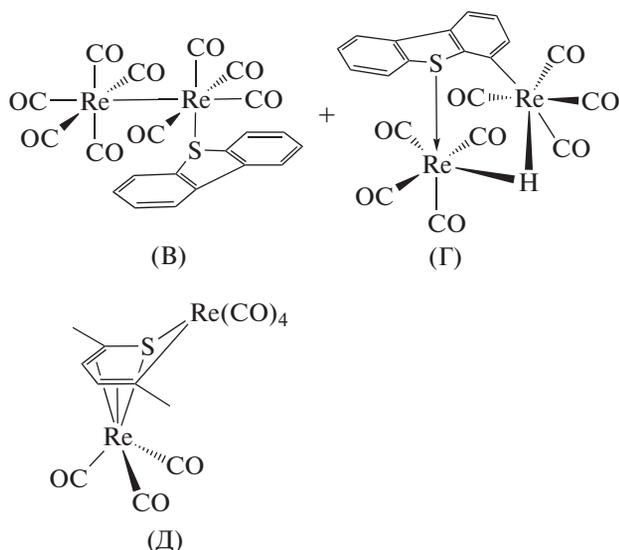


Рис. 9. Продукты реакции  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  с ДБТ (В, Г) и 2,5- $\text{Me}_2\text{T}$  (Д) [90].

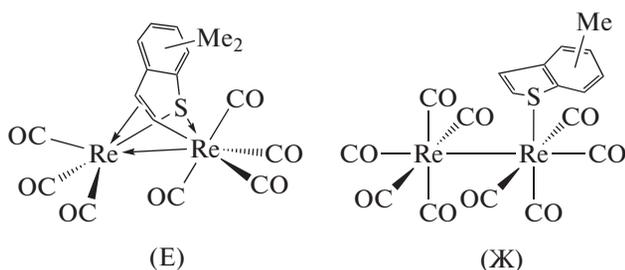


Рис. 10. Продукты реакции БТ и его метильных производных с  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  [91].

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  $\text{Mo}^{d+}$ , расположенными по краям граней структур  $\text{MoS}_2$ . Большая энтальпия образования комплекса с координацией по  $\eta^2$ -типу свидетельствует о предпочтительности координации Т с  $\text{Mo}$ -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 ( $\eta^2$ -2,3) или по атому серы ( $\eta^1$ -S) [88, 89].

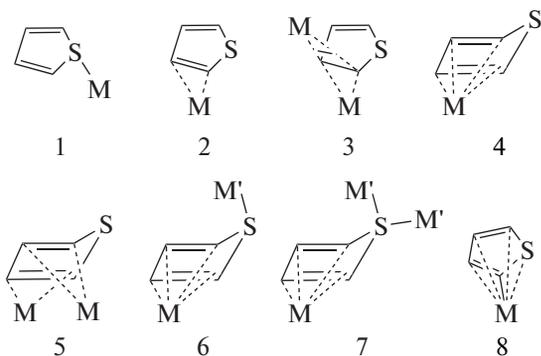
В соединении  $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$  при ультрафиолетовом фотолизе в гексане в присутствии избытка 2,5- $\text{Me}_2\text{T}$ , БТ или ДБТ один из карбонильных лигандов замещается на тиофеновый. Из тиофеновых продуктов только ДБТ-производное  $[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\eta^1(\text{S})\text{-ДБТ})]$  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  $\theta$  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  $125.6^\circ$ , что сравнимо с вышеупомянутым соединением иридия ( $128^\circ$ ), но выше, чем в ДБТ-производных хрома ( $121.8^\circ$ ), вольфрама ( $118.8^\circ$ ) [75] и железа ( $119.4^\circ$ ) [76]. На основе расчетов по методу молекулярных орбиталей полагают, что величина угла  $\theta$  увеличивается с ростом электронной плотности на металле и усилением за счет этого обратного  $\pi$ -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- $\text{Me}_2\text{T}$  — 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- $\text{Me}_2\text{BT}$  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  $\theta$  довольно мал ( $113^\circ$ ). Механизм реакции включает как отрыв  $\text{CO}$ , так и гомолитический распад связи  $\text{Re}-\text{Re}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексообразование тиофеновых соединений с переходными металлами может происходить как за счет координации с  $\pi$ -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],  $[Cr-Ru(CO)_2\{\mu_2-\eta^1(S):\eta^6-DBT\}RuC_5Me_5]^{2+}$  [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],  $[Mo\{Me_2Si(C_5Me_4)_2\}(\eta^1-DBT)]$  [78], марганец  $[MnCp(CO)_2(\eta^1(S)-DBT)]$  [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  $[Re(C_5Me_5)(CO)_2BT]$ , 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  $\eta^5$ , а другой – по типу  $\eta^2(C,S)$  [90] (рис. 9, Д).  $\eta^4$ -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  $[Mo\{Me_2Si(C_5Me_4)_2\}(\eta^1-DBT)]$  ДБТ-лиганд легко замещается водородом и бензолом, а также Т и БТ [78]. Соединение  $[MnCp(CO)_2(\eta^1(S)-DBT)]$  существует несколько дней, время жизни подобных комплексов других тиофеновых производных еще меньше [75]. Комплексы типа  $\eta^1-S$  тиофенового лиганда с фрагментом  $M(CO)_5$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) (рис. 6 а) малоустойчивы [75].

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

$\eta^6$ -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., Vivic 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.