

УДК 541.49

ИОДИД-НИТРИД-СУЛЬФИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ ЛАНТАНОИДОВ

© 2022 г. А. А. Фагин¹, О. В. Кузнецова¹, *, Р. В. Румянцев¹, Е. В. Баранов¹,
Г. К. Фукин¹, М. Н. Бочкарев¹, **

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: olga@iomc.ras.ru

**e-mail: mboch@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 17.06.2021 г.

После доработки 20.07.2021 г.

Принята к публикации 22.07.2021 г.

Реакция $[(\text{NdI})_3\text{N}_2]$ (I) с Cr_3Er в присутствии серы в ТГФ приводит к образованию $\text{CrNdI}_2(\text{THF})$, $\text{NdI}(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})$ и не идентифицированного соединения эрбия. Аналогичная реакция $[(\text{DyI})_3\text{N}_2]$ дает $\text{CrDyI}_2(\text{THF})$ и $\text{ErI}(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})$. При взаимодействии I с ErCl_3 получены кластеры $[\text{Nd}_2\text{ErClI}_4(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_7]$ и $[\text{Nd}_2\text{ErCl}_2\text{I}_3(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_7]$ с выходом 33–34%. Из смеси продуктов реакции $[(\text{DyI})_3\text{N}_2]$ с серой и NdI_3 удалось выделить с небольшим выходом и идентифицировать только $[\text{Nd}_2\text{DyI}_3(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_7]$. Диiodид европия EuI_2 в реакцию с комплексом I и серой в принятых условиях практически не вовлекается. Из реакционной смеси выделены исходный EuI_2 (50%) и ранее охарактеризованный кластер $[\text{Nd}_3\text{I}_5(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_9]$.

Ключевые слова: кластеры, редкоземельные элементы, реакционная способность, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22020025

Благодаря многообразию молекулярного строения, люминесцентных и магнитных свойств нитрид-халькогенид-галогенидные кластеры лантаноидов привлекают большое внимание физиков и химиков как объекты для изучения структурных особенностей соединений 4f-элементов и как перспективные материалы для оптоэлектроники, биомедицины и как молекулярные магнетики [1–5]. Однако число таких соединений, особенно четырехэлементных, невелико, что связано с трудностями их синтеза. Недавно реакциями иодид-нитридов $[(\text{LnI})_3\text{N}_2]_x$ с серой мы получили и структурно охарактеризовали трехъядерные кластеры неодима и диспрозия $[\text{Ln}_3\text{I}_5(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_{10}]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) [6, 7]. Аналогичный синтез с участием других лантаноидов осуществить не удастся из-за недостаточно высокой активности стартовых диiodидов LnI_2 . Однако при подробном исследовании процесса образования кластеров было установлено, что реакция имеет обратимый характер. В обратной стадии принимают участие три компонента – $[(\text{LnI})_3\text{N}_2]$, сера и образующийся на первой стадии триiodид NdI_3 или DyI_3 . Используя в “обратной” реакции иодид-нитрида неодима (I) с серой триiodиды тербия, тулия, иттербия или диспрозия, удалось синтезировать изоструктурные гетерометаллические кластеры $[\text{Nd}_2\text{LnI}_3(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Yb}$) (схема 1) [8, 9].

Было установлено, что атом Ln из триiodида в образующемся трехъядерном каркасе всегда занимает положение 3, независимо от природы металла. В комплексах, содержащих Dy и Tb, при возбуждении УФ-излучением обнаружена интенсивная люминесценция соответствующего иона Ln^{3+} . В поиске путей расширения линейки иодид-нитрид-сульфидных кластеров и для более глубокого понимания механизма синтеза нами проведены реакции I с серой в присутствии ErCl_3 , EuI_2 , Cr_3Er и иодид-нитрида диспрозия $[(\text{DyI})_3\text{N}_2]$ с NdI_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка. ТГФ очищали бензофенон-кетилем натрия, гексан перерегоняли над натрием, ацетонитрил сушили P_2O_5 и выдерживали над K_2CO_3 . Элементный анализ на C, H, N, S выполняли на анализаторе Vario El cube (Германия), на лантаноиды – комплексометрически, на иод – методом аргентометрии. Магнитные измерения проводили при комнатной температуре как описано ранее [10].

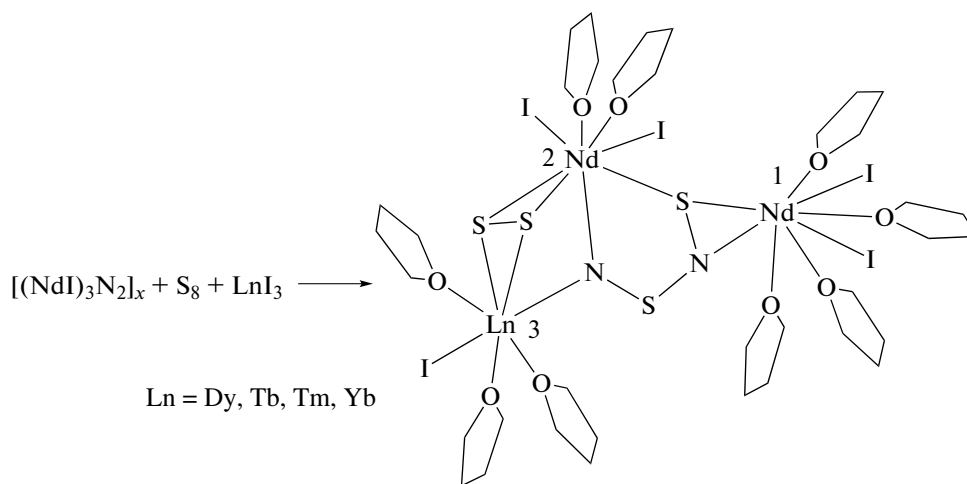


Схема 1.

Реакция $[(NdI)_3N_2(THF)_6]$ с $ErCl_3$ и серой. К комплексу $[(NdI)_3N_2(THF)_6]$ (0.234 г, 0.184 ммоль) добавляли $ErCl_3$ (0.050 г, 0.183 ммоль) и раствор серы (0.023 г, 0.735 ммоль) в 20 мл ТГФ. Смесь перемешивали 6 ч при 55°C. Раствор окрашивался в желто-коричневый цвет. Осадок отделяли декантацией от раствора после центрифугирования смеси. Маточный раствор концентрировали до 10 мл и охлаждали до 0°C. Образовавшиеся через 12 ч мелкие желтые кристаллы $[Nd_2ErClI_4(S_2)(N_2S_2)(THF)_7]$ отделяли декантацией и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Выход продукта 0.080 г (34%). Эффективный магнитный момент ($\mu_{эфф}$) 5.9 μ_B . ИК-спектр: (ν , cm^{-1}): 1345 $\nu(C-H)$, 1010 $\nu(C-O)$, 960 $\nu(C-O)$, 860 $\nu(C-O)$.

Найдено, %: C 20.70; H 3.34; Cl 2.36; I 30.12;
N 1.40; Nd 17.29; Er 9.71; S 7.45.

Для $C_{28}H_{56}N_2O_7S_4Cl_4Nd_2Er$

вычислено, %: C 20.26; H 3.40; Cl 2.14; I 30.58;
N 1.69; Nd 17.38; Er 10.08; S 7.73.

После отделения кристаллов $[Nd_2ErClI_4(S_2)(N_2S_2)(THF)_7]$, маточный раствор медленно концентрировали при комнатной температуре. Через 12 ч из раствора выпадали желтые мелкие кристаллы $[Nd_2ErClI_3(S_2)(N_2S_2)(THF)_9]$, которые промыли холодным ТГФ и высушивали при пониженном давлении. Выход кристаллов 0.105 г (32.8%).

Найдено, %: C 24.86; H 4.03; Cl 4.40; I 22.51;
N 1.49; Nd 16.76; Er 10.12; S 7.33.

Для $C_{36}H_{72}N_2O_9S_4Cl_3I_3Nd_2Er$

вычислено, %: C 25.25; H 4.24; Cl 4.14; I 22.23;
N 1.64; Nd 16.84; Er 9.77; S 7.49.

Реакция $[(DyI)_3N_2(THF)_6]$ с Cr_3Er и серой. К комплексу $[(DyI)_3N_2(THF)_6]$ (0.203 г, 0.153 ммоль) добавляли Cr_3Er (0.056 г, 0.153 ммоль) и раствор серы (0.020 г, 0.620 ммоль) в 15 мл ТГФ. Смесь перемешивали 3 ч при 45°C в ультразвуковой бане. Образовавшийся осадок отделяли декантацией от раствора после центрифугирования смеси. После отделения осадка маточный раствор концентрировали до 7 мл, через 8 ч выделились бесцветные кристаллы $CrDyI_2(THF)$, которые промывали ТГФ и высушивали при пониженном давлении. Выход 0.021 г (24%).

Найдено, %: C 19.5; H 2.42; I 46.11; Dy 29.24.

Для $C_9H_{13}OI_2Dy$

вычислено, %: C 19.53; H 2.37; I 45.85; Dy 29.36.

Один из кристаллов был использован для проведения РСА.

Темно-коричневый маточный раствор медленно концентрировали при комнатной температуре, при этом выпадали мелкие розовые кристаллы иодида $[Er(N_2S_2)I(THF)_4]$, которые промывали ТГФ и высушивали при пониженном давлении. Выход 0.031 г (30%). $\mu_{эфф} = 9.5 \mu_B$ (для Er^{3+} 9.6 μ_B [11]).

Найдено, %: C 27.99; H 4.46; I 18.66; Er 29.24; S 9.16.

Для $C_9H_{13}OI_2Er$

вычислено, %: C 28.48; H 4.78; I 18.81; Er 25.01; S 9.50.

Реакцию $[(NdI)_3N_2(THF)_6]$ с Cr_3Er и серой проводили аналогично реакции $[(DyI)_3N_2(THF)_6]$ с Cr_3Er и серой. Из $[(NdI)_3N_2(THF)_6]$ (0.124 г, 0.097 ммоль), Cr_3Er (0.035 г, 0.097 ммоль) и раствор серы (0.08 г, 0.222 ммоль) в 13 мл ТГФ получили соединение

$\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ в виде светло-голубых кристаллов. Выход 0.010 г (19.3%).

Найдено, %: C 20.45; H 2.66; I 47.85; Nd 26.58.
Для $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{OI}_2\text{Nd}$
вычислено, %: C 20.20; H 2.45; I 47.42; Nd 26.95.

Один из кристаллов был использован для проведения PCA.

Коричневый маточный раствор медленно концентрировали при комнатной температуре, при этом выпадали мелкие розовые кристаллы $[\text{Nd}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{I}(\text{THF})_4]$, которые промывали ТГФ и высушивали при пониженном давлении. Выход 0.016 г (25.8%). $\mu_{\text{эфф}} = 3.8 \mu_{\text{В}}$ (для Nd^{3+} $3.68 \mu_{\text{В}}$ [11]).

Найдено, %: C 29.34; H 4.87; I 20.03; Nd 22.12; S 9.52.
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{INd}$
вычислено, %: C 29.49; H 4.95; I 19.47; Nd 22.13; S 9.84.

Оставшийся после выделения комплексов $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ и $[\text{Nd}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{I}(\text{THF})_4]$ маточный раствор медленно концентрировали при 4°C , при этом из раствора выпадает коричневый осадок $[(\text{CpErI})_2(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{THF})_2]$, который промывали ТГФ и высушивали при пониженном давлении. Выход 0.0162 г (17.7%). $\mu_{\text{эфф}} = 9.2 \mu_{\text{В}}$.

Найдено, %: C 22.50; H 2.42; I 26.90; Er 35.41; N 2.58; S 6.81.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{I}_2\text{Er}_2$
вычислено, %: C 22.64; H 2.74; I 26.58; Er 35.03; N 2.93; S 6.72.

Серый осадок, образовавшийся в ходе реакции после отделения коричневого раствора сушили при пониженном давлении. Масса сухого осадка 0.022 г. $\mu_{\text{эфф}} = 9.7 \mu_{\text{В}}$.

Реакция $[(\text{DyI})_3\text{N}_2(\text{THF})_6]$ с $\text{NdI}_3(\text{THF})_3$ и серой. К комплексу $[(\text{DyI})_3\text{N}_2(\text{THF})_6]$ (0.428 г, 0.322 ммоль) добавляли $\text{NdI}_3(\text{THF})_3$ (0.226 г, 0.304 ммоль) и раствор серы (0.22 г, 0.69 ммоль) в 20 мл ТГФ. Смесь перемешивали 6 ч при 60°C . Образовавшийся осадок отделяли декантацией от раствора после центрифугирования смеси, промывали ТГФ и высушивали при комнатной температуре. Выделенный в виде желтовато-коричневых кристаллов продукт (0.023 г, 8%) по элементному составу и ИК-спектру соответствовал ранее полученному комплексу $[(\text{Nd}_2\text{DyI}_5(\text{S}_2)(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{THF})_9)]$ [8]. Выход 0.023 г (8%).

Реакция $[(\text{NdI})_3\text{N}_2(\text{THF})_6]$ с $\text{EuI}_2(\text{THF})_4$ и серой. К комплексу $[(\text{NdI})_3\text{N}_2(\text{THF})_6]$ (0.420 г, 0.330 ммоль) добавляли $\text{EuI}_2(\text{THF})_4$ (0.069 г, 0.110 ммоль) и раствор серы (0.043 г, 1.340 ммоль) в 20 мл ТГФ. Смесь перемешивали 4 ч при 60°C . Осадок отделяли

декантацией от раствора после центрифугирования смеси. После отделения осадка маточный раствор концентрировали до 15 мл и охлаждали до 0°C . Через 12 ч выделились мелкие желтые и бесцветные кристаллы. Смесь кристаллов промывали холодным ТГФ до полного растворения бесцветных кристаллов. Оставшиеся в растворе желтые кристаллы высушивали при пониженном давлении и идентифицировали по элементному анализу и ИК-спектру как $[\text{Nd}_3\text{I}_5(\text{S}_2)(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{THF})_9]$. Выход 0.105 г (51%).

PCA комплексов $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ и $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ϕ - и ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы SAINT [12]. Программа TWINABS [13] использовалась для введения поправок на поглощение. Структуры расшифрованы методом "dual-space" с использованием программы SHELXT [14]. Все неводородные атомы в комплексах $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ и $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ уточнены полномаатричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [15]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$). Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ и $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ приведены в табл. 1. Оба кристалла $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ и $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ представляли собой немероздрические двойники. Многочисленные попытки выбора монокристалла из массы не принесли успеха в обоих случаях. Финальное уточнение структуры комплексов $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ и $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ проведено с использованием файла данных формата HKLF5. Соотношение доменов составляет 0.498 : 0.502 и 0.460 : 0.540 для $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ и $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ соответственно. Инструкции EADP и ISOR использовали при уточнении для ограничения анизотропных параметров некоторых атомов углерода и кислорода.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2082930 ($\text{CpNdI}_2(\text{THF})$) и 2082931 ($\text{CpDyI}_2(\text{THF})$); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее по реакции иодид-нитрида неодима (I) с серой в присутствии DyI_3 был синтезирован кластер с каркасом Nd-Nd-Dy [8]. Ожидалось, что аналогичная реакция $[(\text{DyI})_3\text{N}_2(\text{THF})_6]$ с серой в присутствии NdI_3 приведет к образованию соединения с каркасом Dy-Dy-Nd. Однако из реакционной смеси в этом случае неожиданно был

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ и $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$

Параметр	Значение	
	$\text{CpNdI}_2(\text{THF})$	$\text{CpDyI}_2(\text{THF})$
Брутто-формула	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{I}_2\text{Nd}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{I}_2\text{Dy}$
M	679.44	697.70
Температура, К	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	Pc	Pc
a , Å	8.2184(5)	8.1750(3)
b , Å	13.5722(8)	13.4699(4)
c , Å	19.0712(10)	18.9473(6)
α , град	90	90
β , град	92.2101(16)	91.8946(11)
γ , град	90	90
V , Å ³	2125.7(2)	2085.27(12)
Z	4	4
ρ (выч.), мг/м ³	2.123	2.222
μ , мм ⁻¹	5.358	6.555
Размер кристалла, мм	$0.21 \times 0.09 \times 0.05$	$0.22 \times 0.12 \times 0.05$
$F(000)$	1284	1308
θ , град	2.480–28.360	2.493–30.631
Число отражений собранных/независимых	5288/5288	6336/6336
R_{int}	0.0850	0.0962
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0367, 0.0910	0.0462, 0.1265
R_1, wR_2 (по всем данным)	0.0407, 0.0930	0.0539, 0.1324
Абсолютный структурный параметр	0.051(19)	0.065(15)
S	1.043	1.060
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	1.498/–1.282	2.117/–2.121

выделен уже известный динеодимовый кластер $[(\text{Nd}_2\text{DyI}_5(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_9)]$ [8], состав которого установлен по данным РСА и магнитных измерений. При этом ион Dy^{3+} в гетерометаллическом каркасе тоже занимает положение 3. К сожалению, оставшаяся смесь реакционных продуктов не поддается разделению, что не позволяет предложить адекватную схему процесса.

С целью установления возможности получения хлорсодержащих кластеров, подобных ранее полученным иодидным комплексам $[\text{Ln}_3\text{I}_5(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_{10}]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) [6], была проведена реакция I с серой в присутствии хлорида ErCl_3 . Соединение эрбия, имеющего высокое значение $\mu_{\text{эфф}}$, выбрано с целью облегчения последующей идентификации продуктов с использованием

магнитных измерений. После нагревания смеси в течение 6 ч при 55°C из образовавшегося раствора дробной кристаллизацией были выделены два кристаллических дигалогенидных кластера с выходами 34 и 32%. Качество кристаллов не позволило выполнить РСА продуктов, но на основании данных элементного анализа можно заключить, что один из них содержит хлор и иод в соотношении 1 : 4 – $[\text{Nd}_2\text{ErI}_4\text{Cl}(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_7]$, а другой – в соотношении 2 : 3 – $[\text{Nd}_2\text{ErI}_3\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_9]$. Соотношение металлов в комплексах подтверждается магнитными измерениями: в обоих случаях найден магнитный момент 5.9 μ_B , что соответствует смеси $2\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ $\mu_{\text{эфф}}$ 5.6 μ_B .

При использовании в синтезе вместо хлорида циклопентадиенильного комплекса Cp_3Er поли-

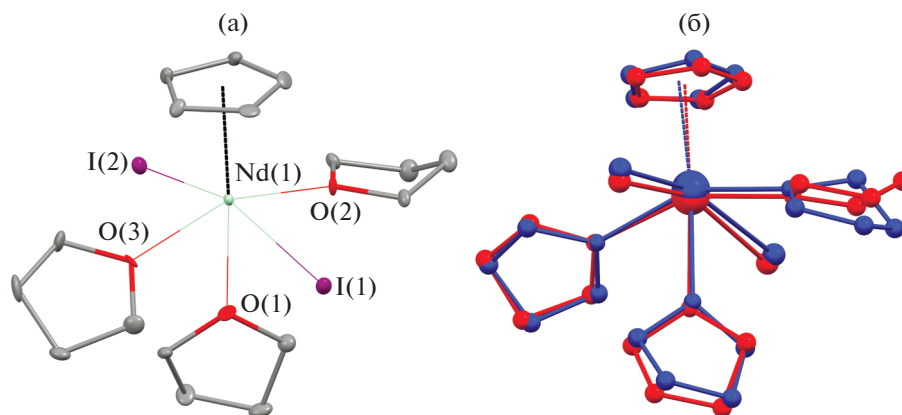


Рис. 1. Молекулярное строение независимой молекулы А комплекса $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ (а), наложение двух независимых молекул А (красная) и В (синяя) комплекса $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ (б). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности.

ядерные продукты не образуются. В растворе ТГФ при температуре 45°C реакция заканчивается за несколько часов и дает циклопентадиенильный комплекс неодима $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ с выходом 19% и иодид-дйтиадинитрид неодима $[\text{Nd}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{I}(\text{THF})_4]$ с выходом 26%. В аналогичной реакции иоднитрида диспрозия с Cp_3Er и серой образуются циклопентадиенильный комплекс диспрозия $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ с выходом 24% и иодид-дйтиадинитрид эрбия $[\text{Er}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{I}(\text{THF})_4]$ с выходом 30%. Рентгеноструктурный анализ показал, что комплексы $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ и $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ изоструктурны. Интересно отметить, что ранее сообщалось о комплексах тулия [16] и самария [17], имеющих аналогичное молекулярное строение, однако кристаллизующихся в ромбической сингонии (пространственная группа $Pna2_1$). Следует отметить, что угол β в комплексах $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ и $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ значительно отличается от 90° . Попытка решения структуры в пространственной группе $Pna2_1$ приводит к значительному ухудшению основных параметров уточнения.

В кристаллической структуре обоих исследованных комплексов содержатся две независимые молекулы А и В. Каждый ион лантаноида связан с одним циклопентадиенильным анионом (Ср), двумя атомами иода, а также тремя молекулами ТГФ. Молекулярное строение независимой молекулы А комплекса $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ приведено на рис. 1а. За исключением атомов углерода одной координированной молекулы ТГФ строение независимых молекул А и В находится в отличном согласии (рис. 1б). Среднее отклонение неводородных атомов в этих молекулах после применения инверсии для одной из молекул составляет 0.367 \AA . Строение молекул А и В комплекса $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ находится в отличном согласии с соответствующими молекулами комплекса $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ (рис. 2).

Все расстояния в координационной сфере атома лантаноида в комплексе $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ систематически короче, чем в комплексе $\text{CpNdI}_2(\text{THF})$ (табл. 2), в строгом соответствии с изменением ионных радиусов диспрозия и неодима [18].

Низкое качество кристаллов иодид-дйтиадинитрида эрбия $[\text{Er}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{I}(\text{THF})_4]$ не позволило выполнить РСА, но данные элементного анализа, ИК-спектроскопии и магнитных измерений подтверждают предлагаемую формулу. Взаимодействие Cp_3Er с $[(\text{DyI})_3\text{N}_2(\text{THF})_6]$ протекает аналогично и дает $\text{CpDyI}_2(\text{THF})$ и $[\text{Er}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{I}(\text{THF})_4]$. Образование указанных продуктов свидетельствует о сложном механизме реакций с участием Cp_3Er , существенно отличающимся от реакций с трииодидами лантаноидов LnI_3 .

Все приведенные выше и ранее выполненные синтезы трехъядерных кластеров проводили с участием соединений трехвалентных лантаноидов. В настоящем исследовании в реакции с I и серой в качестве галогенида лантаноида мы использовали диодид европия $\text{EuI}_2(\text{THF})_4$. Установлено, что реакция протекает в сопоставимых условиях и дает с выходом более 50% неодимовый кластер $[\text{Nd}_3\text{I}_5(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_9]$. Кроме того, из реакционной смеси были выделены кристаллы исходного диодид европия, что указывает на протекание процесса по ранее установленной схеме прямого синтеза [6], при этом соль европия в реакцию не вовлекается.

Проведенное расширенное исследование реакций иодид-нитридов лантаноидов $[(\text{LnI})_3\text{N}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) с галогенидами лантаноидов и циклопентадиенидом эрбия в присутствии серы показали их существенное отличие от реакций с участием NdI_3 и DyI_3 (схема 2).

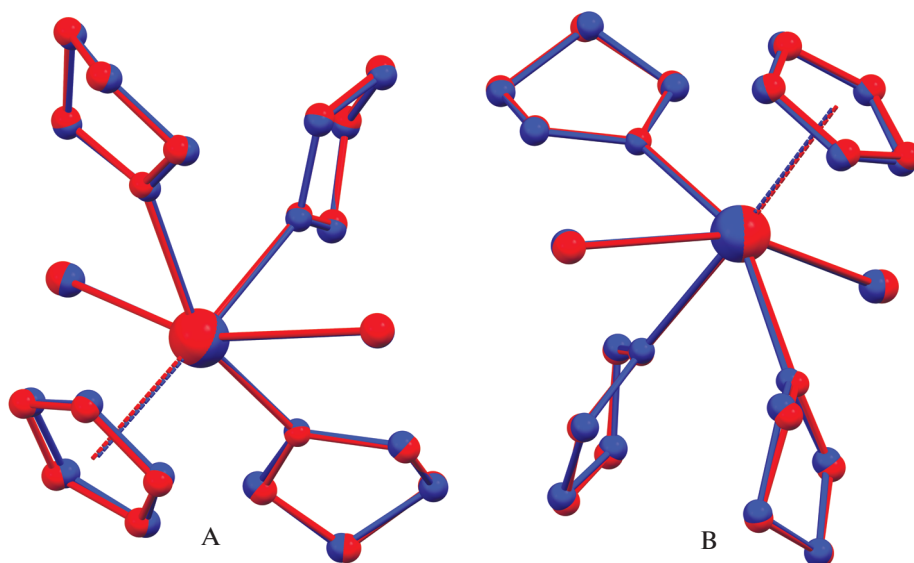


Рис. 2. Наложение независимых молекул А и В комплексов $CpNdI_2(THF)$ (красные) и $CpDyI_2(THF)$ (синие). Атомы водорода не показаны для наглядности.

Таблица 2. Основные расстояния (Å) и углы (град) в комплексах $CpNdI_2(THF)$ и $CpDyI_2(THF)$

Расстояния (Å)	$CpNdI_2(THF)$; Ln = Nd		$CpDyI_2(THF)$; Ln = Dy	
	A	B	A	B
Ln(1)–I(1)	3.1306(11)	3.1419(12)	3.0757(14)	3.0928(14)
Ln(1)–I(2)	3.1688(11)	3.1670(12)	3.1215(14)	3.1192(14)
Ln(1)–O(1)	2.493(11)	2.491(10)	2.420(14)	2.413(12)
Ln(1)–O(2)	2.474(10)	2.433(10)	2.417(13)	2.370(13)
Ln(1)–O(3)	2.400(10)	2.433(10)	2.350(12)	2.403(13)
Ln(1)–Cp _{центр}	2.428	2.440	2.360	2.386
Углы	$CpNdI_2(THF)$; Ln = Nd		$CpDyI_2(THF)$; Ln = Dy	
	A	B	A	B
ω, град				
I(1)Ln(1)I(2)	158.06(3)	160.03(4)	157.58(4)	159.81(4)
O(1)Ln(1)I(1)	81.3(3)	81.2(3)	80.6(3)	80.8(3)
O(2)Ln(1)I(1)	86.6(2)	85.7(3)	86.5(3)	85.3(3)
O(3)Ln(1)I(1)	87.5(3)	88.3(3)	87.9(3)	88.4(3)
O(1)Ln(1)I(2)	76.9(3)	79.5(2)	77.1(3)	79.5(3)
O(2)Ln(1)I(2)	86.9(2)	85.3(3)	86.6(3)	85.8(3)
O(3)Ln(1)I(2)	89.7(2)	91.5(3)	89.0(3)	91.0(3)
O(1)Ln(1)O(2)	79.6(4)	78.5(4)	78.0(5)	77.0(4)
O(1)Ln(1)O(3)	75.7(4)	74.1(3)	75.9(4)	74.8(4)
O(2)Ln(1)O(3)	155.2(4)	152.5(4)	154.0(5)	151.7(5)

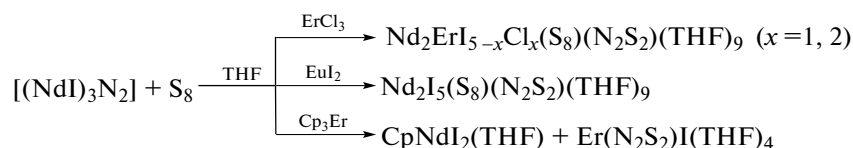


Схема 2.

Новые трехъядерные гетерометаллические кластеры $[\text{Nd}_2\text{ErI}_{5-x}\text{Cl}_x(\text{S}_2)(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{THF})_7]$ ($x = 1, 2$) были получены только в реакциях с ErCl_3 . Соотношение иода и хлора в продуктах носит случайный характер и определяется условиями их выделения. Установлено, что в реакции $[(\text{DyI})_3\text{N}_2(\text{THF})_6]$ с эквимольным количеством NdI_3 образуется кластер с каркасом Nd-Nd-Dy, аналогичный кластеру, синтезированному ранее реакцией иодид нитрида I с DyI_3 . Полученный результат можно объяснить более высокой реакционной способностью неодимовых интермедиагов. Использование в реакциях с нитридом I и серой комплекса с органическими лигандами Cp_3Er показало, что в этом случае полиядерных группировок не образуется, но протекает обмен лигандов и формирование дитиадинитрида, координированного на ион эрбия.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовано оборудование центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, соглашение № 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-520002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lissner F., Meyer M., Schleid T.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996. V. 622. P. 275.
2. *Schleid T., Lissner F.* // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 451. P. 610.
3. *Lissner F., Meyer M., Kremer R.K., Schleida T.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. P. 1995.
4. *Huebner L., Kornienko A., Emge T.J., Brennan J.G.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 5118.
5. *Zhou J.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 315. P. 112.
6. *Fagin A.A., Fukin G.K., Cherkasov A.V. et al.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 4558.
7. *Фажин А.А., Кузьяев Д.М., Бурин М.А. и др.* // *Коорд. химия.* 2018. Т. 44. № 1. С. 39 (*Fagin A.A., Kuzyaev D.M., Burin M.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 2. P. 127).
<https://doi.org/10.1134/S1070328418020045>
8. *Fagin A.A., Kuznetsova O.V., Baranov E.V. et al.* // *J. Clust. Sci.* 2019. V. 30. P. 1277.
9. *Fagin A.A., Kuzyaev D.M., Maleev A.A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 490. P. 200.
10. *Бочкарев М.Н., Протченко А.В.* // *Приборы и техника эксперимента.* 1990. Т. 1. С. 194.
11. *Gysling H., Tsutsui M.* // *Adv. Organometal. Chem.* 1970. V. 9. P. 361.
12. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2014.
13. *Sheldrick G.M.* // *TWINABS.* V. 2012/1. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program for Twinned Crystals. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2012.
14. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
15. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
16. *Khoroshen'kov G.V., Fagin A.A., Bochkarev M.N. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2003. V. 52. 1715.
17. *Stellfeldt D., Meyer G., Deacon G.B.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999. V. 625. P. 1252.
18. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr. A.* 1976. V. 32. P. 751.