

УДК 541.49 + 546.719 + 546.16 + 546.19 + 548.736

ЗАМЕЩЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ЛИГАНДА AsO^{3-} В КОМПЛЕКСЕ $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$

© 2025 г. А. С. Пронин^{1,*}, Ю. В. Миронов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: pronin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.06.2024 г.

После доработки 26.07.2024 г.

Принята к публикации 26.07.2024 г.

Исследована реакция арсенидного тетраэдрического кластерного комплекса рения $\text{K}_8[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]$ в реакции с расплавом $\text{KF} \cdot \text{HF}$. В результате реакции выделен комплекс состава $\text{K}_6[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}\}(\text{CN})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KF}$ (I) и показано, что в ходе данного взаимодействия происходит замещение одного лиганда $(\mu_3\text{-AsO})^{3-}$ на $\mu_3\text{-F}^-$, при этом оставшиеся внутренние лиганды не затрагиваются. Фазовая чистота полученного соединения и отсутствие примесей с другим составом подтверждены с помощью РФА и масс-спектрометрии. Строение комплекса I установлено с помощью РСА (CCDC № 2362544).

Ключевые слова: рений, тетраэдрические кластерные комплексы, мышьяк, фтор, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X25020049, EDN: MEGKSW

Несмотря на то что кластерные комплексы рения известны уже несколько десятилетий, интерес к их изучению не угасает и в настоящее время благодаря уникальным физико-химическим свойствам этих соединений, таким как рентгеновская контрастность [1, 2], люминесценция [3–6] и способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода [7, 8]. В совокупности с их высокой стабильностью они могут быть использованы в различных биомедицинских областях, таких как томография, ангиография, клеточный биоимиджинг и фотодинамическая терапия [9]. Кроме того, некоторые рениевые комплексы обладают парамагнетизмом и способностью к обратимым окислительно-восстановительным процессам, что делает их перспективными строительными блоками для создания новых функциональных материалов [10, 11].

Реакционная способность кластерных комплексов в основном заключается в замещении терминальных лигандов [5, 12–15], в то время как внутренние лиганды более прочно связаны с металлоостовом и не подвергаются реакциям замещения. Однако именно внутренние лиганды в большей степени определяют электронную структуру и физические свойства кластерных со-

единений. В качестве характерных примеров такого влияния можно привести халькогенидные и галогенидные кластеры молибдена и вольфрама с ядрами M_6Q_8 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) [16, 17] или M_6X_8 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [18, 19], которые проявляют совершенно разные оптические, химические и электрохимические свойства.

Недавно нами была продемонстрирована возможность модификации внутреннего лигандного окружения в тетраэдрических кластерных комплексах рения без модификации внешнего лигандного окружения. Было показано, что в зависимости от состава исходных кластерных комплексов возможно окисление или замещение внутренних лигандов. Так, взаимодействие водных растворов комплексов $\text{K}_8[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]$ и $\text{K}_7[\{\text{Re}_4\text{As}_3\text{Q}\}(\text{CN})_{12}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) с водным пероксидом водорода приводит к окислению арсенидных лигандов до AsO^{3-} [20, 21]. В то же время аналогичные реакции для $\text{K}_6[\{\text{Re}_4\text{As}_2\text{S}_2\}(\text{CN})_{12}]$ и $\text{K}_5[\{\text{Re}_4\text{Q}_3\text{X}\}(\text{CN})_{12}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$) приводят к замещению пниктогенидных лигандов на O^{2-} [21].

В продолжение наших исследований в данной работе мы изучили взаимодействие кластерного комплекса $\text{K}_8[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]$ с расплавом

гидрофторида калия. В результате этого взаимодействия один внутренний лиганд ($\mu_3\text{-AsO}$)³⁻ был замещен на $\mu_3\text{-F}^-$ и был выделен комплекс с ядром $\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}\}$ в виде соли $\text{K}_6\{\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}\}(\text{CN})_{12}\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KF}$. Кристаллическая структура полученного соединения определена методом рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. $\text{K}_8\{\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ получали из ReI_3 рения по известной методике [20]. Остальные реактивы и растворители использовали в коммерчески доступной форме квалификации не ниже ч.д.а.

Полуколичественный элементный анализ на тяжелые элементы для всех соединений проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3000 на оборудовании Bruker QUANTAX 70 EDS. Количественный анализ на C, H, N, S выполняли на анализаторе Euro EA3000. Порошковые дифрактограммы регистрировали в интервалах углов 2θ 5°–60° на автоматическом дифрактометре Philips PW 1700 с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), графитового монохроматора и внутреннего кремниевого стандарта. Расчет теоретической дифрактограммы осуществляли при помощи бесплатного программного обеспечения Powder Cell for Windows v.2.4 (PCW). ИК-спектры в диапазоне 4000–400 cm^{-1} записывали для образцов, приготовленных в виде таблеток с бромидом калия, на спектрометре Bruker VERTEX 80. Электронные спектры поглощения (ЭСП) в диапазоне 200–800 нм регистрировали для водных растворов соединений на спектрометре Agilent Cary 60. Электроспрей-ионизационная масс-спектрометрия (ESI-MS) проводилась на квадруполь-времяпролетном электроспрейном масс-спектрометре сверхвысокого разрешения maXis 4G, Bruker Daltonik GmbH с хроматографом UltiMate3000RS, Dionex с автосэмплером и УФ-детектором DAD (МТЦ СО РАН).

Синтез $\text{K}_6\{\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}\}(\text{CN})_{12}\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KF}$ (I). 100 мг (0.052 ммоль) $\text{K}_8\{\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 100 мг $\text{KF} \cdot \text{HF}$ (1.283 ммоль) перетирали в ступке и загружали в стеклоуглеродный тигель. Тигель помещали в печь, нагретую до 300°C, выдерживали при этой температуре в течение 3 ч, затем доставали из печи и охлаждали при ком-

натной температуре. Избыток $\text{KF} \cdot \text{HF}$ отмывали смесью $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ (9 : 1 по объему). Продукт реакции растворяли в воде, перемешивали при нагревании на плитке ($T = 120^\circ\text{C}$) в течение 10 мин и отфильтровывали. Раствор упаривали до объема 3 мл и охлаждали до комнатной температуры. Кристаллизация проводилась путем диффузии паров MeOH в водный раствор кластерного комплекса и приводила к образованию коричневых пластинчатых кристаллов, которые использовали для рентгеноструктурного анализа. Выход 0.079 г (92%).

ЭДС: K : Re : As : F = 7.1 : 4.0 : 2.8 : 1.7. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 747 $\nu(\text{AsO})$, 1614 $\delta(\text{OH})$, 2090 $\nu(\text{CN})$, 3546 $\nu(\text{OH})$. ЭСП (H_2O): λ , нм (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 238 (40540), 349 (6600), 474 (3100).

Найдено, %: C 8.6; H 0.6; N 10.0.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_3\text{F}_2\text{As}_3\text{K}_7\text{Re}_4$ вычислено, %: C 8.7; H 0.4; N 10.2.

РСА для монокристаллов проведен в ЦКП ИХХ СО РАН на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{I}\mu\text{S 3.0}$ (MoK_α -излучение ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), фокусирующие зеркала Монтеля) при 150 К. Поглощение учтено полуэмпирически по интенсивностям эквивалентных рефлексов (SADABS) [22]. Кристаллические структуры решены с помощью SHELXT [23] и уточнены с помощью программ SHELXL [24]. Параметры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Атомы водорода сольватных молекул воды не локализованы. Кристаллографические данные для соединения I приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2362544; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжение наших исследований в данной работе мы изучили возможность замещения внутренних лигандов в полученном ранее арсенидном тетраэдрическом комплексе рения состава $\text{K}_8\{\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ на фторид-ионы, для чего нами было исследовано взаимодействие данного комплекса с расплавом $\text{KF} \cdot \text{HF}$. Реакция при температу-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры соединения I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{12}H_6N_{12}O_3F_2As_3K_7Re_4$
M	1647.55
Пр. группа	$Cmc2_1$
$a, \text{Å}$	18.5508(8)
$b, \text{Å}$	15.4228(7)
$c, \text{Å}$	11.8189(6)
$V, \text{Å}^3$	3381.4(3)
Z	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	3.224
$\mu, \text{мм}^{-1}$	18.097
$F(000)$	2920
Размеры кристалла, мм	$0.124 \times 0.122 \times 0.068$
Диапазон сбора данных по 2θ , град	2.43–30.51
Диапазоны h, k, l	$-26 \leq h \leq 26, -21 \leq k \leq 22,$ $-16 \leq l \leq 16$
Число измеренных рефлексов	20614
Число независимых рефлексов (R_{int}, R_σ)	5212 (0.0462, 0.0467)
Число ограничений/уточняемых параметров	7/242
GOOF по F^2	1.091
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0364, wR_2 = 0.0816$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0.0431, wR_2 = 0.0844$
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, \text{e/Å}^3$	2.401/–1.664

ре 300°C привела к образованию темно-коричневого водорастворимого расплава. После перекристаллизации продукта реакции из воды был выделен новый тетраэдрический кластерный комплекс с анионом $[\{Re_4As_2(AsO)F\}(CN)_{12}]^{6-}$ (рис. 1) в виде калиевой соли $K_6[\{Re_4As_2(AsO)F\}(CN)_{12}] \cdot 3H_2O \cdot KF$ (I). Таким образом, в ходе реакции происходило замещение одного внутреннего лиганда $(AsO)^{3-}$ на F^- , при этом три остальных лиганда оставались нетронутыми (рис. 2). Увеличение времени реакции, вплоть до 24 ч, не приводило к дальнейшему замещению внутренних лигандов и во всех синтезах был выделен комплекс с одинаковым составом. Увеличение температуры реакции выше 300°C приводило к разрушению продукта и выделению черного нерастворимого аморфного продукта.

В литературе можно найти только два примера соединений со связью μ_3-F-Re — $[NEt_4]_2$

$[Re_3H_2(CO)_9BF_4]$ [25] и $[Re(CO)_3F]_4 \cdot H_2O$ [26]. В первом соединении атом фтора относится к лиганду BF_4^- , во втором — отсутствуют контакты $Re-Re$, и четыре атома фтора просто связывают четыре фрагмента $Re(CO)_3$. Таким образом, соединение I является первым примером кластерных комплексов рения с внутренним фторидным лигандом, координированным по μ_3 -типу.

Для подтверждения состава и фазовой чистоты полученного комплекса $K_6[\{Re_4As_2(AsO)F\}(CN)_{12}] \cdot 3H_2O \cdot KF$ была записана порошковая дифрактограмма в интервалах углов 2θ 5°–60°. Согласно данным РФА, соединение I является однофазным, что говорит об отсутствии кристаллических примесей (рис. 3). В ИК-спектрах полученного и исходного комплексов (рис. 4) наблюдается небольшое уменьшение интенсивности полосы колебаний AsO по отношению

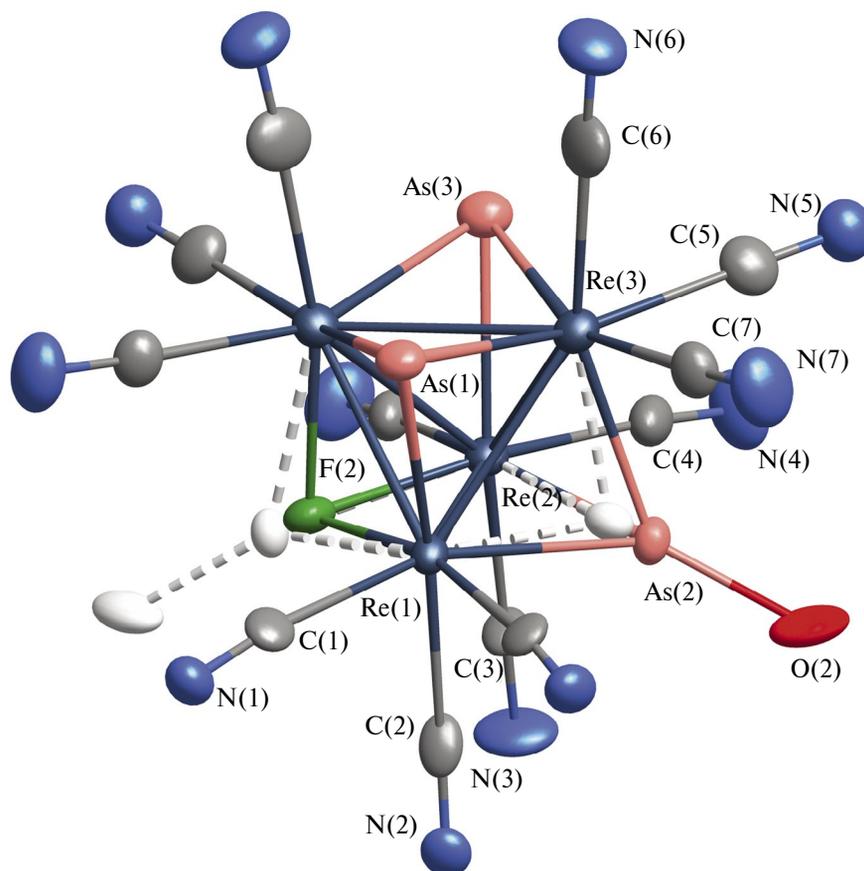


Рис. 1. Строение аниона $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\}]^{6-}$. Атомы симметрически независимой части пронумерованы. Приведены тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности.

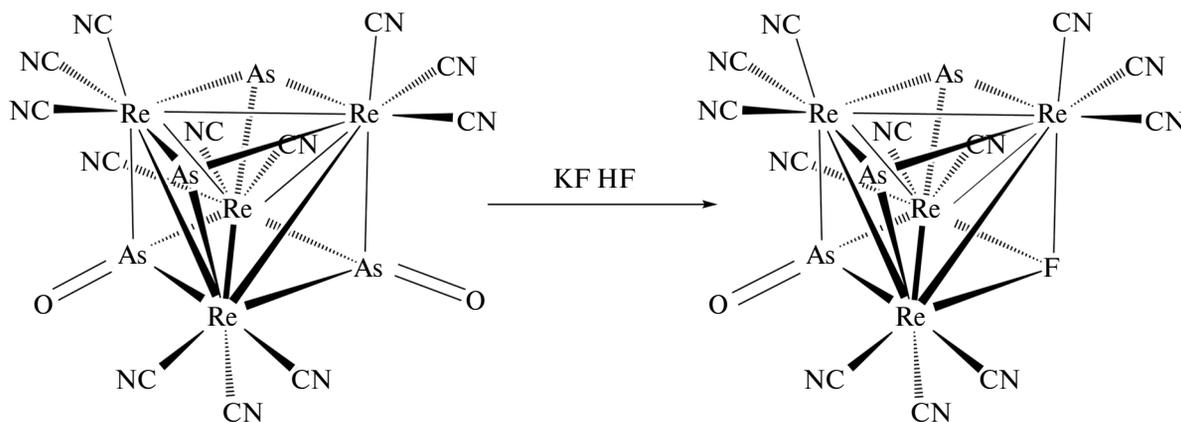


Рис. 2. Схема реакции замещения одного внутреннего лиганда $(\text{AsO})^{3-}$ на F^- в анионе $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\}]^{6-}$.

к полосе CN, что также косвенно подтверждает замещение одного лиганда $(\text{AsO})^{3-}$ на F^- .

Данные масс-спектров ESI-MS для водного раствора комплекса I показали отсутствие каких-либо примесей с другим соотношением

внутренних лигандов в кластерном ядре. Наиболее интенсивные сигналы, наблюдаемые в масс-спектре, приведены в табл. 2 и на рис. 5. Сигналы полностью совпадают с соответствующими рассчитанными изотопными распределениями.

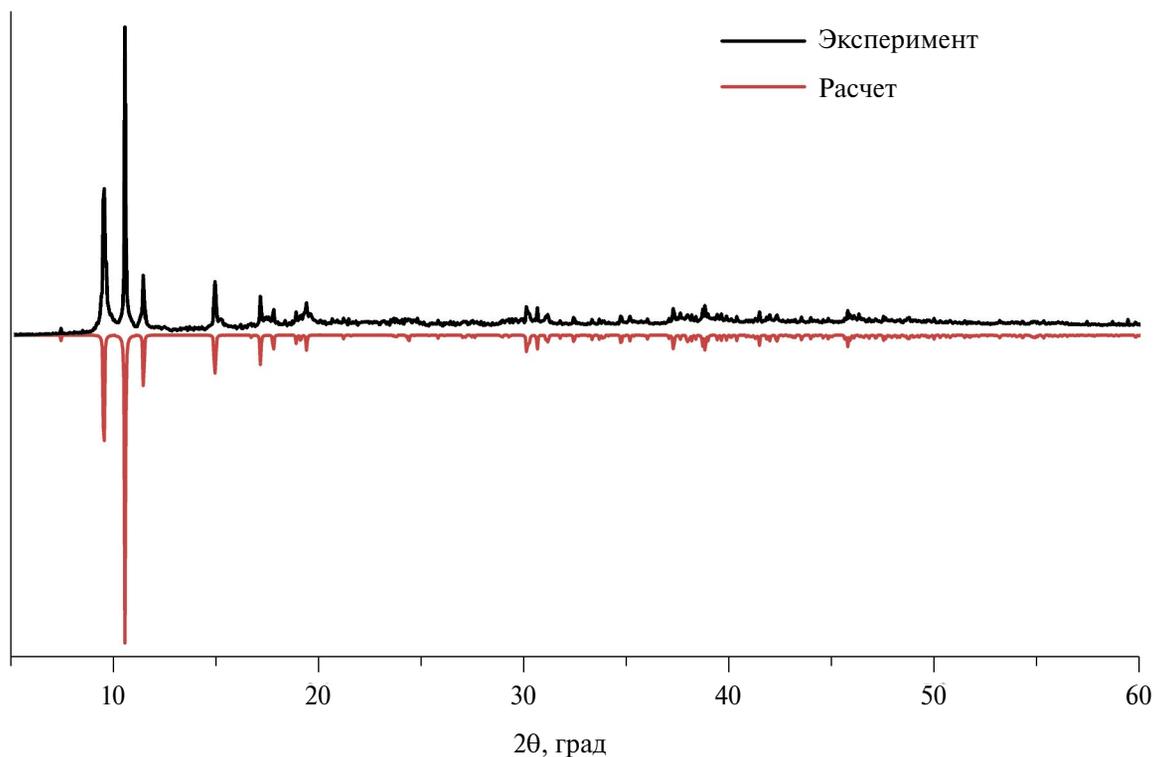


Рис. 3. Схема реакции замещения одного внутреннего лиганда $(AsO)^{3-}$ на F^- в анионе $[{Re}_4As_2(AsO)F(CN)_{12}]^{6-}$.

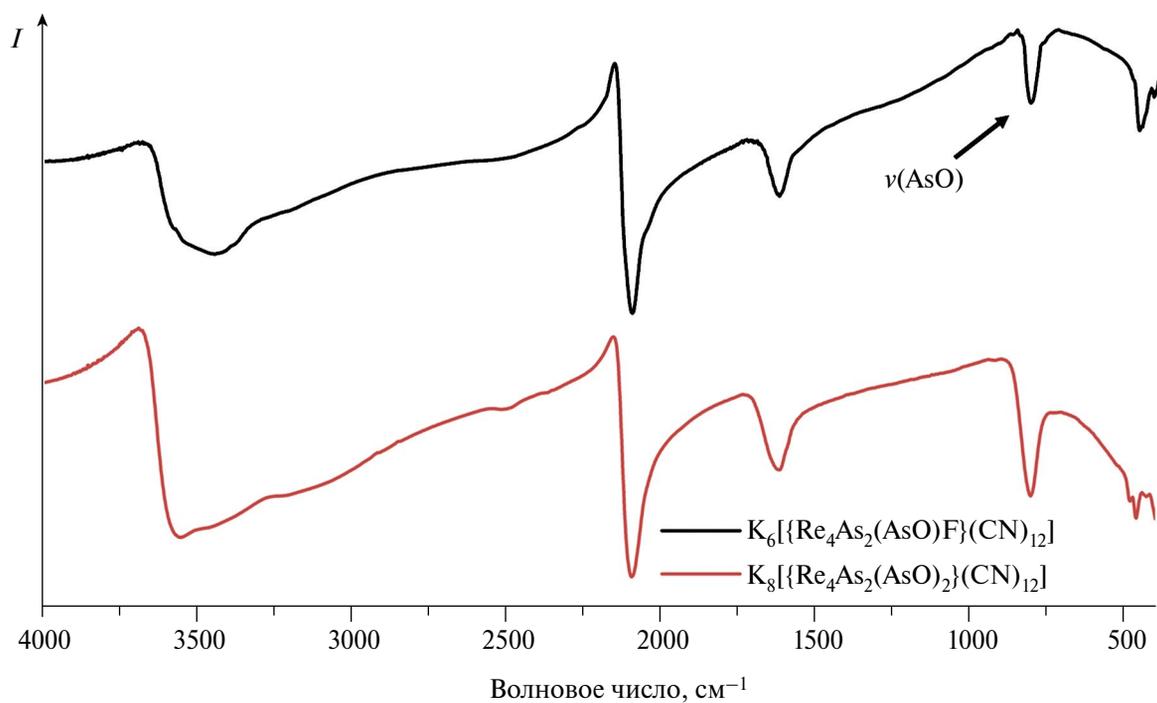


Рис. 4. ИК-спектры соединения I (черная линия) и исходного комплекса $K_8[Re_4As_2(AsO)_2(CN)_{12}] \cdot 12H_2O$ (красная линия).

Таблица 2. Экспериментально наблюдаемые на масс-спектре максимумы изотопных распределений для аддуктов аниона $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\}]^{6-}$ в сравнении с рассчитанными значениями

Анион	m/z	
	эксперимент	расчет
$\text{K}_4[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\}]^{2-}$	736.73	736.73
$\text{K}_4[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\} \cdot \text{H}_2\text{O}^{2-}$	745.74	745.74
$\text{K}_4[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}^{2-}$	755.73	755.74
$\text{K}_4[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\} \cdot \text{KOH}^{2-}$	764.71	764.72
$\text{K}_4[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{KOH}^{2-}$	773.71	773.72
$\text{K}_4[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{KOH}^{2-}$	782.72	782.73
$\text{K}_4[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\} \cdot (\text{KOH})_2^{2-}$	792.70	792.70
$\text{K}_4[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{KOH} \cdot \text{KF}^{2-}$	802.69	802.70

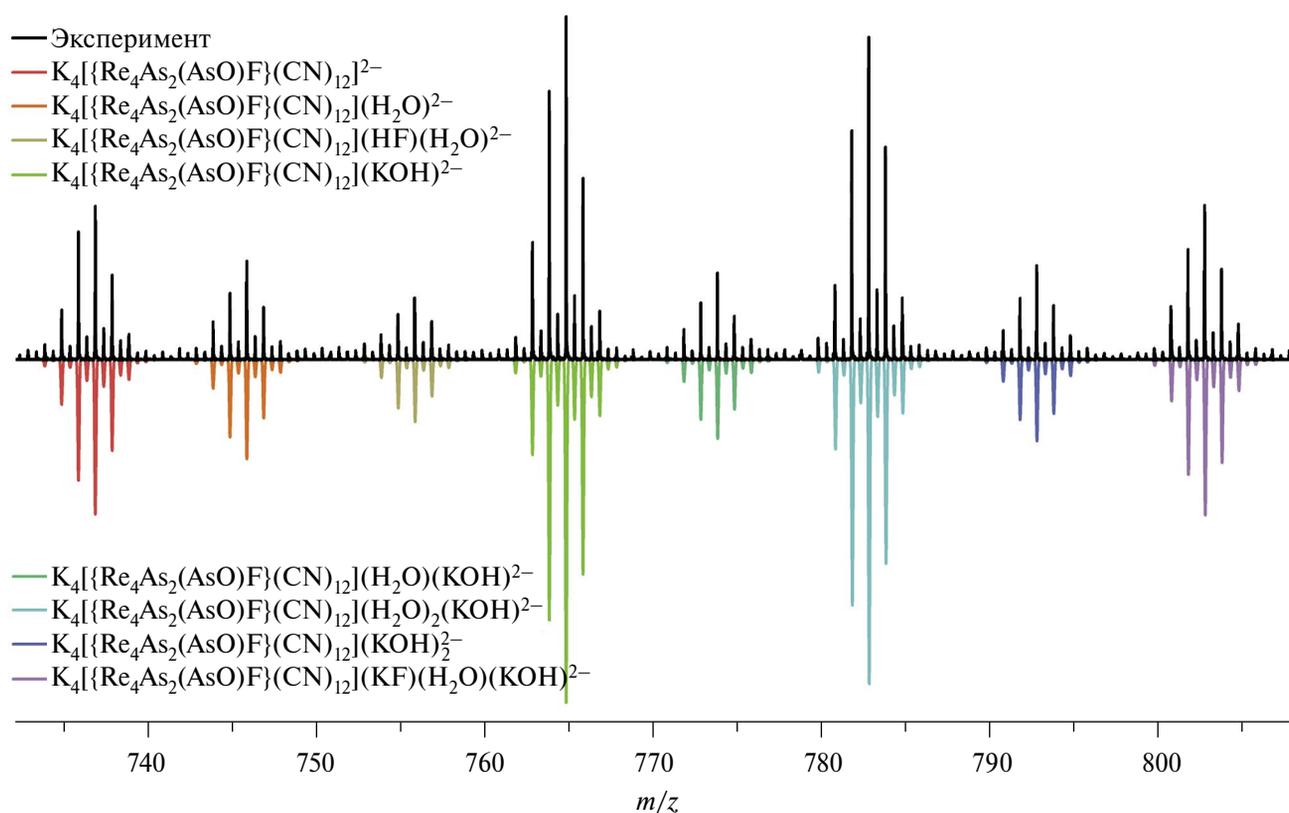


Рис. 5. Фрагмент масс-спектра водного раствора комплекса I.

Согласно структурным данным, соединение I кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $\text{Smc}2_1$, $Z = 4$. Кристаллическая структура I включает в себя кластерный анион $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\}]^{6-}$ (рис. 1), семь катионов K^+ , один анион F^- и три молекулы некоординированной воды. Строение аниона $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}(\text{CN})_{12}\}]^{6-}$ наиболее близко

напоминает строение тетраэдрических халькоген- и пниктогенсодержащих представителей цианокластерных комплексов типа $[\{\text{Re}_4\text{X}_4\}(\text{CN})_{12}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{PO}^{3-}, \text{PO}_2^{3-}, \text{As}^{3-}, \text{AsO}^{3-}, \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}$) [20, 27–30]. Это типичный 12-электронный кластерный комплекс, имеющий шесть двух-электронных связей металл–металл. К граням тетраэдра Re_4 координированы тригонально-

пирамидальным образом μ_3 -мостиковые лиганды F^- , AsO^{3-} и два лиганда As^{3-} .

В табл. 3 приведены основные расстояния для фрагментов $\{Re_4X_4\}$ комплекса I в сравнении с известными литературными данными для арсенидных комплексов $K_8[\{Re_4As_2(AsO)_2\}(CN)_{12}] \cdot 12H_2O$ и $K_8[\{Re_4(AsO)_4\}(CN)_{12}] \cdot 13H_2O$ [20] и смешаннолигандных комплексов $K_7[\{Re_4As_3Q\}(CN)_{12}] \cdot nH_2O$ ($Q = S, Se$) [27]. Из приведенных данных можно видеть, что длина связи $Re-Re$ зависит от типа внутренних лигандов. Так как это расстояние увеличивается в ряду $S-Se-As-AsO$, то можно сделать вывод, что чем выше заряд и размер лиганда, тем длиннее связь $Re-Re$. Таким образом, можно ожидать, что при замещении одного лиганда AsO^{3-} на F^- это расстояние будет уменьшаться. Действительно, в данном случае происходит укорочение связи металл–металл с 2.868 до 2.771 Å. Расстояния $Re-As$ в комплексе I чуть длиннее, чем $Re-AsO$, что согласуется с соответствующими длинами связей, найденными в ядрах $\{Re_4As_2(AsO)_2\}$ и $\{Re_4(AsO)_4\}$. Также наблюдается небольшое удлинение связи $As-O$ по сравнению с ранее описанными соединениями, на что может влиять более низкий заряд кластерного ядра, либо разупорядочение AsO/F . Кроме того, в табл. 3 приведены значения длины связи $Re-F$ для единственного известного кластерного комплекса рения $[Net_4]_2[Re_3H_2(CO)_9BF_4]$ [25], в котором фтор координирован к трем атомам рения по μ_3 -типу. Данное значение (2.142 Å) хорошо согласуется с расстояниями, найденными для комплекса I (2.127 Å), несмотря на различие в строении этих двух соединений. Также в литературе описано соединение $[Re(CO)_3F]_4 \cdot H_2O$ [26], в котором фторидные лиганды связаны с тремя атомами рения. Но поскольку в нем нет связей металл–металл, то расстояния $Re-F$ на 0.07 Å длиннее таковых в кластерном комплексе I.

Таким образом, в данной работе мы продемонстрировали еще один способ модификации внутреннего лигандного окружения для арсенидного тетраэдрического кластерного комплекса рения $K_8[\{Re_4As_2(AsO)_2\}(CN)_{12}]$. Показано, что при взаимодействии данного соединения с расплавом $KF \cdot HF$ в течение 2 ч происходит замещение одного внутреннего лиганда $(\mu_3-AsO)^{3-}$ на μ_3-F^- и образуется комплекс $K_6[\{Re_4As_2(AsO)F\}(CN)_{12}]$. Кристаллическая структура полученного соединения была определена методом рентгеноструктурного анализа, а состав и фазовая чистота выделенного продукта были подтверждены масс-спектрометрией, элементным и рентгенофазовым анализами. Кроме того, установлено, что увеличение времени синтеза не приводит к дальнейшему замещению оставшихся лигандов, а при повышении температуры кластерный комплекс разрушается.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации. Авторы признательны Т.С. Сухих за предоставление данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН, и В.В. Яньшолу — за проведение измерений ESI-MS (ЦКП “Масс-спектрометрические исследования” СО РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00081; <https://rscf.ru/project/23-13-00081/>).

Таблица 3. Сравнение основных длин связей в кластерном комплексе I с таковыми для других соединений с мышьяк- и фтор-содержащими лигандами

Соединение	Re–Re, Å	Re–F, Å	Re–As, Å	Re–AsO, Å	As–O, Å	Литература
I	2.771	2.127	2.499	2.463	1.850	Настоящая работа
$K_7[\{Re_4As_3S\}(CN)_{12}]$	2.808		2.489			[27]
$K_7[\{Re_4As_3Se\}(CN)_{12}]$	2.818		2.487			[27]
$K_8[\{Re_4As_2(AsO)_2\}(CN)_{12}]$	2.868		2.501	2.442	1.672	[20]
$K_8[\{Re_4(AsO)_4\}(CN)_{12}]$	2.953			2.445	1.677	[20]
$[Net_4]_2[Re_3H_2(CO)_9BF_4]$	2.990	2.142				[25]
$[Re(CO)_3F]_4$		2.200				[26]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 144. P. 13.
- Krasilnikova A.A., Solovieva A.O., Ivanov A.A. et al. // Toxicol. Res. 2017. V. 6. № 4. P. 554.
- Cordier S., Molard Y., Brylev K.A. et al. // J. Clust. Sci. 2015. V. 26. № 1. P. 53.
- Kitamura N., Ueda Y., Ishizaka S. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 18. P. 6308.
- Kononov D.I., Ivanov A.A., Vorotnikov Y.A. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 19. P. 14687.
- Бардин В.А., Иванов А.А., Коновалов Д.И. и др. // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 10. С. 1709 (Bardin V.A., Ivanov A.A., Kononov D.I. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 10. P. 1624.) doi 10.1134/S0022476620100157
- Solovieva A.O., Kirakci K., Ivanov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 21. P. 13491.
- Gao L., Peay M.A., Gray T.G. // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 23. P. 6240.
- Kirakci K., Shestopalov M.A., Lang K. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 481. P. 215048.
- Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Kovalenko K.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 4. P. 2072.
- Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 10. P. 1297.
- Marchuk M.V., Vorotnikov Y.A., Ivanov A.A. et al. // Symmetry. 2022. V. 14. № 10. P. 2117.
- Seyboldt A., Enseling D., Justel T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 45. P. 5387.
- Přibyl T., Rumlová M., Mikyšková R. et al. // Inorg. Chem. 2024. V. 63. № 9. P. 4419.
- Kononov D.I., Novikova E.D., Ivanov A.A. et al. // Polyhedron. 2024. V. 251. P. 116874.
- Gassan A.D., Ivanov A.A., Eltsov I.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. № 30. P. 2896.
- Novikova E.D., Gassan A.D., Ivanov A.A. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. № 5. P. 2218.
- Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. // Coord. Chem. Rev. 2024. V. 500. P. 215543.
- Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 39–40. P. 4181.
- Pronin A.S., Smolentsev A.I., Kozlova S.G. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 11. P. 7368.
- Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Sukhikh T.S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 49. P. 19756.
- Bruker Apex3 software suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- Yang C.S., Horng H.C., Liao F.L. et al. // Chem. Commun. 1994. № 14. P. 1637.
- Horn E., Snow M. // Aust. J. Chem. 1981. V. 34. № 4. P. 737.
- Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I. et al. // J. Clust. Sci. 2019. V. 30. № 5. P. 1253.
- Пронин А.С., Яровой С.С., Смоленцев А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 68. № 4. С. 777 (Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 4. P. 777). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2485-4>
- Пронин А.С., Яровой С.С., Смоленцев А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 11. С. 2129 (Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 11. P. 2129). <https://doi.org/10.1007/s11172-020-3010-5>
- Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 2006. № 13. P. 2533.

Substitution of the Internal AsO^{3-} Ligand in Complex $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$

A. S. Pronin^{a,*} and Yu. V. Mironov^a

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

*e-mail: pronin@niic.nsc.ru

The reaction of the tetrahedral rhenium arsenide cluster $\text{K}_8[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]$ with molten $\text{KF} \cdot \text{HF}$ is studied. The reaction affords complex $\text{K}_6[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})\text{F}\}(\text{CN})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KF}$ (I). The substitution of one $(\mu_3\text{-AsO})^{3-}$ ligand by $\mu_3\text{-F}^-$ is shown to occur during the reaction, and the remained internal ligands are not involved in the reaction. The phase purity of the synthesized compound and the absence of impurities of different compositions are confirmed by phase X-ray diffraction (XRD) and mass spectrometry. The structure of complex I is determined by single-crystal XRD (CIF file CCDC no. 2362544).

Keywords: rhenium, tetrahedral clusters, arsenic, fluorine, crystal structure