

ВЗАИМОЗАМЕЩЕНИЕ ЛИГАНДОВ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ(II) С *κ*-ОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

© 2023 г. В. В. Авдеева¹ *, А. С. Кубасов¹, С. Е. Никифорова¹,
Л. В. Гоева¹, Е. А. Малинина¹, Н. Т. Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 13.01.2023 г.

Изучена реакция комплексообразования никеля(II) с *κ*-озо-декаборатным анионом в воде и ацетонитриле. Выделены комплексы состава $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$ (I) или CH_3CN (II)). Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Из системы ацетонитрил–вода выделен комплекс $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]_{0.75}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.25}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (III). Структура комплекса III определена методом РСА (CCDC № 2224702). Предложен механизм взаимозамещения лигандов в реакции комплексообразования никеля(II).

Ключевые слова: кластерные анионы бора, РСА, аквакомплексы, ацетонитрил

DOI: 10.31857/S0132344X22600576, **EDN:** UQYARU

Кластерные анионы бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6–12$) [1–4] привлекают внимание исследователей благодаря своему строению и свойствам. Трехмерная ароматичность данных систем [5–8] объясняет их высокую химическую и термическую стабильность, что обуславливает области их практического применения [9–16]. Кластерные анионы бора способны участвовать в реакциях замещения экзо-полиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы с образованием большого числа замещенных производных [17–22]. В то же время они могут являться лигандами в комплексообразовании металлов–мягких кислот по Пирсону [23–25].

С металлами M(II), которые относятся к кислотам промежуточной группы по Пирсону, кластерные анионы бора в основном образуют катионно-анионные соединения [26–28]. Полученные соединения, как правило, состоят из катионного комплекса металла с лигандами $[\text{ML}_x]^{2+}$ и кластерных анионов бора в качестве противоионов.

В последнее время активно начинает развиваться новое направление в материаловедении, связанное с синтезом боридов металлов с использованием комплексных соединений с кластерными анионами бора. Энергоемкость кластерных анио-

нов бора позволяет снижать температуру синтеза боридов, что облегчает процесс синтеза и снижает энергозатраты. В частности, термическая обработка ряда комплексов никеля и кобальта привела к синтезу бор-оксидной, бор-нитридной и боридной фаз различного состава [29–31]. Для комплекса никеля $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ установлена возможность получения твердых растворов $\text{Ni}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$ при термической обработке при 600°C [30].

Ряд комплексов никеля(II) с органическими лигандами и кластерными анионами бора в качестве противоионов описан в литературе. Синтезированы аквакомплекс никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и смешанокатионный аквакомплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [32, 33], *трис*-хелатные комплексы с органическими лигандами состава $[\text{NiL}_3][\text{B}_n\text{H}_n]$ ($n = 10, 12$) ($\text{L} =$ бензоилгидразин, *мета*-нитробензоилгидразин [34]; 2,2'-бипиридил (**Bipy**), 1,10-фенантролин (**Phen**) [35–38]; этилендиамин [39]; производные бензимидазола [40, 41]), комплексы с молекулами растворителей в качестве лигандов $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{L} = \text{DMF}$, DMSO [30, 42, 43]) и смешанолигандные комплексы никеля(II) $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_n\text{H}_n]$ ($n = 10, 12$; $\text{L} = \text{В}^{\text{ру}}$ или 1,2-диаминобензол (**DAB**)) [36]. *Трис*-хелатные комплексы никеля(II) описаны для

ОН-замещенного производного *клозо*-декаборатного аниона $[\text{NiL}_3][\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]$ ($\text{L} = \text{Bipy}, \text{Phen}, 2,2'$ -бипиридиламин (**БРА**) или **DAB**) [44], димерного кластера $[\text{NiL}_3][\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ ($\text{L} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) [45]. Для пергалогенированных кластерных анионов бора выделены комплексы $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{DMF}, \text{DMSO}$) [46], $[\text{NiL}_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ($\text{L} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) [46], $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{12}\text{Hal}_{12}]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) [47]. Строение большинства описанных соединений определено методом РСА.

Согласно данным физико-химических методов анализа, включая метод РСА, во всех указанных соединениях комплексные катионы никеля(II) $[\text{NiL}_3]^{2+}$ или $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ имеют форму октаэдра, а кластерные анионы $[\text{An}]^{2-}$ расположены во внешней координационной сфере. Комплексы никеля(II) с окружением металла(II), отличным от октаэдрического, в литературе не описаны. Отметим, что для комплекса никеля(II) с этилендиаминном и замещенным производным *клозо*-декаборатного аниона с пентадентной NH_2 -группой, отделенной от борного кластера алкоксильным спейсером, выделены изомеры $[\text{Ni}(\text{En})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{En})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]]$ с координированным замещенным производным кластерного аниона бора и различным расположением молекулы воды (координированной и сольватной) [48]. Комплексы различаются дентатностью монозамещенного производного: анион $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]^{2-}$ выступает в роли тетрадентатного и тридентатного лиганда соответственно.

В настоящей работе изучена реакция комплексобразования никеля(II) с *клозо*-декаборатным анионом в воде, ацетонитриле и в системе ацетонитрил–вода. Предложен механизм процесса взаимозамещения лигандов в реакционном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид никеля (99%, Aldrich), карбонат никеля(II) (98%, Химмед), ацетонитрил (HPLC, Aldrich) использовали без предварительной очистки. Декагидро-*клозо*-декаборат триэтиламмония $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ синтезировали из декаборана-14 через стадию образования 6,9-*бис*(триэтиламин)декаборана согласно методике [49]. *Клозо*-декаборат калия получали кипячением $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в водном растворе КОН до полного удаления триэтиламина. Путем катионного обмена на сильно-кислотном катионите КУ-2 синтезировали кислоту $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (20%).

Синтез $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (I). К раствору кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (3 ммоль) в воде (10 мл) добавляли раствор оксида или карбоната никеля(II) (3 ммоль) в воде (10 мл). Через несколько суток

наблюдали образование поликристаллического осадка цвета зеленого яблока. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход I 76%.

Найдено, %: Н 7.71; В 37.66; Ni 20.72.

Для $\text{H}_{22}\text{O}_6\text{B}_{10}\text{Ni}$

вычислено, %: Н 7.78; В 37.94; Ni 20.60.

ИК (NaCl ; ν , cm^{-1}): 3500–3200 $\nu(\text{OH})$; 2493, 2447 $\nu(\text{BH})$; 1648 $\delta(\text{HOH})$; 1040 $\delta(\text{BBH})$.

Синтез $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (II). К раствору соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (3 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли твердый хлорид никеля(II) (3 ммоль) при перемешивании; наблюдали постепенное растворение хлорида металла с образованием раствора цвета морской волны и постепенное образование поликристаллического осадка голубого цвета. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход II 89%.

Найдено, %: С 33.88; Н 6.54; N 19.79; В 25.46; Ni 13.83.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{B}_{10}\text{Ni}$

вычислено, %: С 34.06; Н 6.67; N 19.86; В 25.55; Ni 13.87.

ИК (NaCl ; ν , cm^{-1}): 2532, 2440 $\nu(\text{BH})$; 2326, 2291 $\nu(\text{CN})$; 1015 $\delta(\text{BBH})$.

Синтез $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]_{0.75}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.25}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). К раствору соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (3 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли твердый хлорид никеля(II) (3 ммоль) при перемешивании. Наблюдали постепенное растворение хлорида металла с образованием раствора цвета морской волны и постепенное образование поликристаллического осадка голубого. К полученной смеси добавляли 2 мл воды, что приводило к мгновенному растворению осадка и образованию прозрачного раствора ярко-голубого цвета. Спустя сутки из реакционного раствора выпадали кристаллы голубого цвета, пригодные для РСА. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 69%.

Найдено, %: С, 28.89; Н, 6.75; N, 16.79; В, 26.92; Ni, 14.69.

Для $\text{C}_{38}\text{H}_{107}\text{N}_{19}\text{O}_5\text{B}_{40}\text{Ni}_4$

Вычислено, %: С, 28.93; Н, 6.84; N, 16.87; В, 27.41; Ni, 14.88.

ИК (NaCl ; ν , cm^{-1}): 3499, 3435 $\nu(\text{OH})$; 2480 $\nu(\text{BH})$; 2327, 2289 $\nu(\text{CN})$; 1612 $\delta(\text{HOH})$; 1017 $\delta(\text{BBH})$.

Элементный анализ проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение содержания бора и никеля методом ICP MS выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Для

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры III · 0.5H₂O

Параметр	Значение
Брутто-формула	C _{9.5} H _{27.75} B ₁₀ N _{4.75} O _{1.75} Ni
<i>M</i>	403.42
<i>T</i> , К	150.15
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	8.5172(7)
<i>b</i> , Å	14.9767(13)
<i>c</i> , Å	16.9977(15)
β, град	92.149(2)
<i>V</i> , Å ³	2166.7(3)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), г/см ³	1.237
μ, мм ⁻¹	0.907
<i>F</i> (000)	840.0
Область сбора данных по θ, град	4.234–60.06
Собрано отражений	18 502
Число независимых отражений	4465 ((<i>R</i> _{int} = 0.0548), <i>R</i> _{sigma} = 0.0487)
GOOF	1.021
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> _o	<i>R</i> ₁ = 0.0499, <i>wR</i> ₂ = 0.1250
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	<i>R</i> ₁ = 0.0789, <i>wR</i> ₂ = 0.1401
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1.31/–0.29

проведения анализа образцы высушивали до постоянной массы.

ИК-спектры исходных соединений и продуктов термолитиза записывали на ИК Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс” Россия); суспензия в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl, область 4000–400 см⁻¹, разрешение 1 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2θ 5°–80° с шагом 0.0125°.

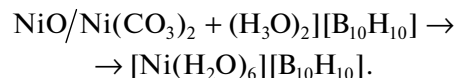
РСА. Набор дифракционных отражений для кристалла III получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 (MoK_α-излучение, λ = 0.71073, графитовый монохроматор, ω–φ-сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [50]. Применена поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [51]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами *U*_{изо} =

= 1.2*U*_{эkv}(*U*_{изо}) соответствующего неводородного атома (1.5*U*_{изо} для СН₃-групп). Все расчеты проведены с использованием программы SHELXTL [52]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [53]. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2224702; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

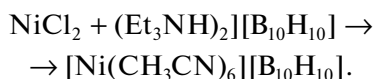
Аквакомплекс никеля [Ni(H₂O)₆][B₁₀H₁₀] ранее был получен при взаимодействии кислоты (H₃O)₂[B₁₀H₁₀] и гидроксида никеля(II) [30]. В настоящей работе использована методика получения аквакомплекса никеля(II) исходя из оксида или карбоната никеля.



Комплекс [Ni(H₂O)₆][B₁₀H₁₀] (I) охарактеризован методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре соединения присутствуют полосы валентных колебаний ВН-связей ν(ВН)

около 2500 см^{-1} и широкая полоса в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ молекул воды. Уширение данной полосы объясняется многочисленными водородными связями, которые образуются в структуре соединения.

При проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле образуется аналогичный комплекс никеля, содержащий молекулы ацетонитрила в качестве лиганда.



Соединение $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (II) выпадает в виде поликристаллического осадка голубого цвета. С поверхности кристаллов быстро вывет-

ривается растворитель, так что полученные кристаллы не подходят для проведения РСА исследований. В ИК-спектре комплекса II присутствует полоса поглощения в области около 2300 см^{-1} , характерная для колебаний $\nu(\text{CN})$ молекул растворителя, а также широкая интенсивная полоса с двумя максимумами при 2532 и 2440 см^{-1} , соответствующая колебаниям $\nu(\text{BH})$.

При добавлении в реакционный раствор, содержащий комплекс II в ацетонитриле, небольшого количества воды (примерно 1 : 5 объемн.), наблюдается мгновенное растворение кристаллов и образование ярко-голубого раствора, из которого образовывались кристаллы комплекса $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]_{0.75}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.25}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) голубого цвета.

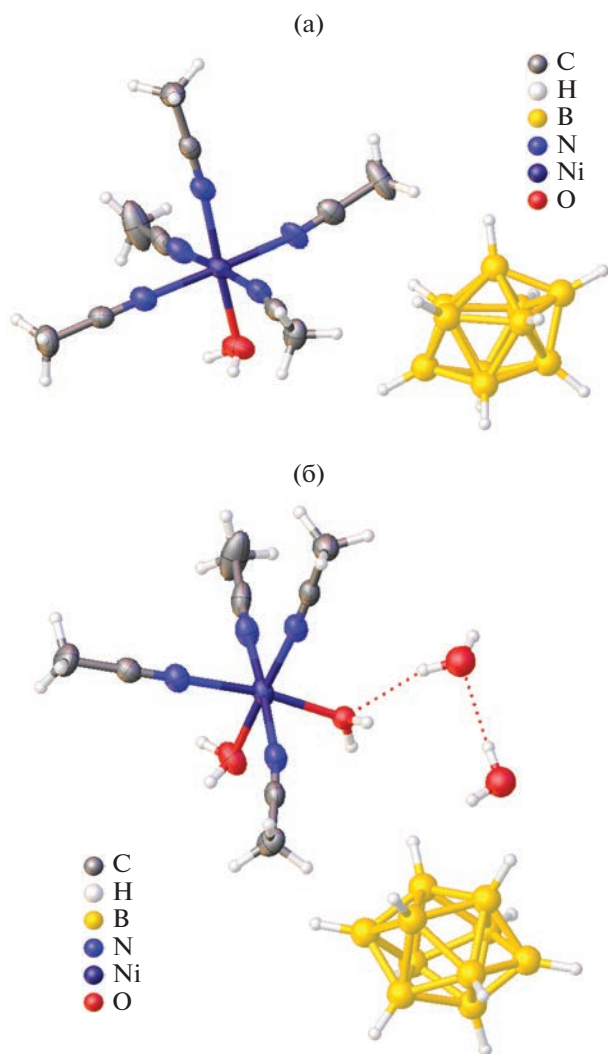


Рис. 1. Строение катионов $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (а) и $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (б), сокристаллизующихся в соединении III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

В ИК-спектре соединения III наблюдаются широкая интенсивная полоса при 2480 см^{-1} , отвечающая колебаниям $\nu(\text{BH})$, а также полосы в областях $3500\text{--}3200$ и $\sim 2290\text{--}2320\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{CN})$ координированных молекул воды и ацетонитрила соответственно.

Согласно данным РСА (рис. 1), комплекс III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ состоит из двух комплексов состава $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 0.75 : 0.25. Аналогично разупорядоченности катионной части комплекса анион разупорядочен на две позиции с соответствующей заселенностью. Окружение атома металла в комплексных катионах искаженно-октаэдрическое, длины связи $\text{Ni}\text{--}\text{N}$ в комплексах лежат в диапазоне $2.046(3)\text{--}2.099(6)\text{ \AA}$, а длины связи $\text{Ni}\text{--}\text{O}$ составляют $2.086(2)\text{ \AA}$ для связи $\text{Ni}\text{--}\text{O}(1)$ и $1.988(17)\text{ \AA}$ для связи $\text{Ni}\text{--}\text{O}(2)$, что соответствует средним значениям длин связи для ацетонитрильных комплексов никеля [54–57] и аквакомплексов [58–60] никеля.

В кристалле комплексные катионы образуют димерные пары, которые связаны водородными связями через молекулы воды аквакомплекса, в комплексе $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ катионы дополнительно связаны водородными связями сольватными молекулами воды (рис. 2). Димерные пары образуют стопки, параллельные оси a , которые, в свою очередь, образуют слои параллельные плоскости ab . Анионы $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ расположены между слоями катионов и связывают их между собой слабыми взаимодействиями $\text{BH}\cdots\text{CN}$.

Соединение III можно рассматривать как интермедиат реакции замещения лигандов в ходе комплексообразования никеля(II) в присутствии *клиззо*-декаборатного аниона. Полученные данные позволяют предположить механизм ступенчатого процесса взаимозамещения молекул растворителя

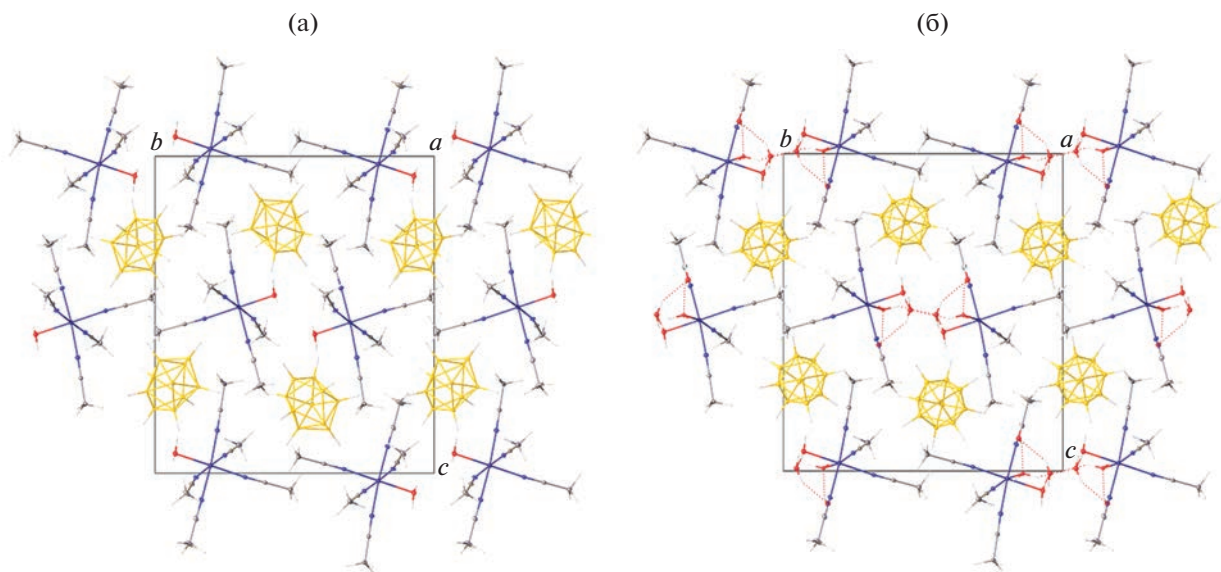


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплексов $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (а) и $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б), сокристаллизующихся в соединении III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

как лигандов в системе $\text{solv}_1/\text{solv}_2$ в ходе реакции комплексообразования никеля(II) в присутствии

κлозо-декаборатного аниона, который в идеальном случае протекает согласно схеме 1.

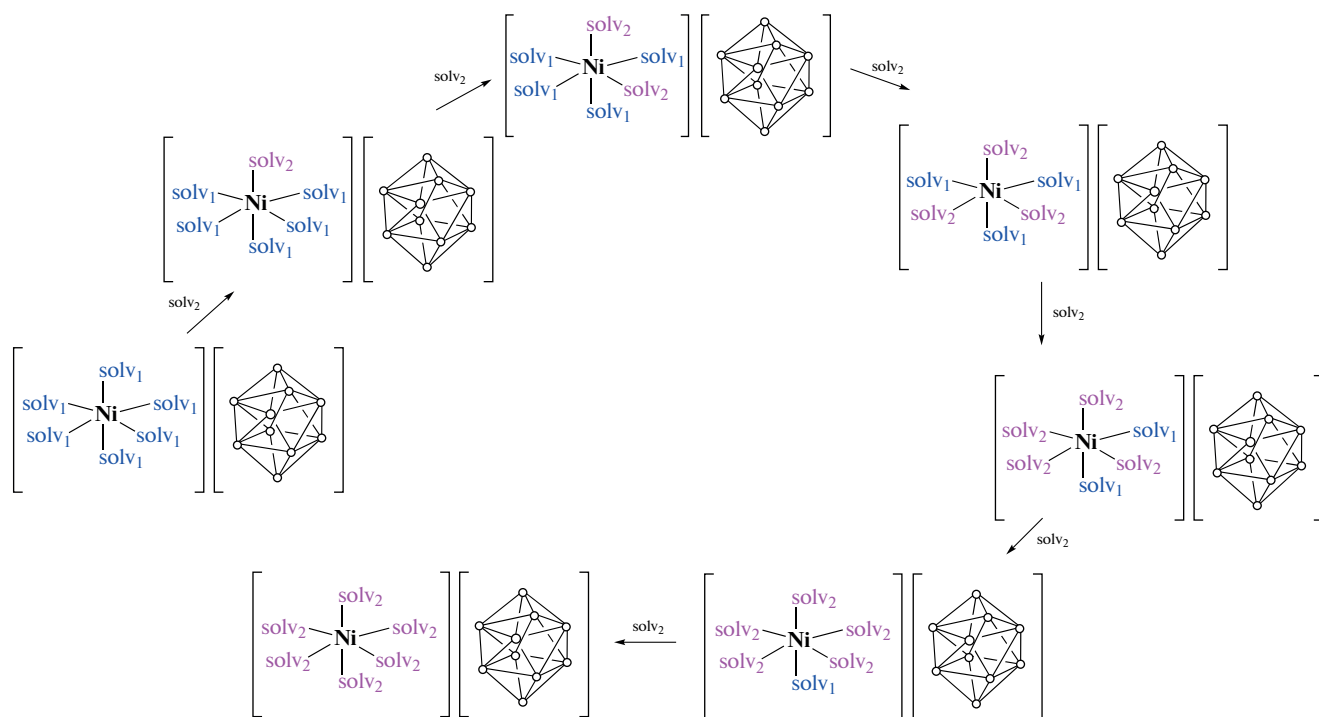


Схема 1.

Фактически при проведении реакции в смеси ацетонитрил–вода в зависимости от соотношения растворителей в реакционном растворе, по-видимому, присутствуют несколько возможных

катионов с близким соотношением растворителей (о чем свидетельствует сокристаллизация двух катионов никеля с различным содержанием воды и ацетонитрила). При этом из реакционного

раствора выпадает наименее растворимое соединение. В случае проведения реакции комплексообразования в одном растворителе, образуется соединение, содержащее шесть молекул соответствующего растворителя $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$ или CH_3CN). Данный механизм можно распространить на любую пару растворителей $\text{solv}_1/\text{solv}_2$; если комплекс $[\text{Ni}(\text{solv}_1)_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ растворяется в растворителе solv_2 , можно предполагать протекание процесса взаимозамещения лигандов $\text{solv}_1 \rightarrow \text{solv}_2$.

Механизм процесса взаимозамещения лигандов ранее изучен для стартового комплекса $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ при проведении реакции комплексообразования меди(I) с трифенилфосфином в ацетонитриле с образованием конечного соединения $[\text{Cu}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$, при этом были выделены интермедиаты процесса $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_{4-x}(\text{Ph}_3\text{P})_x[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ ($x = 3, 2, 1$) [61], которые охарактеризованы в том числе методом РСА. Селективное образование интермедиатов определенного состава с различным содержанием органического лиганда и молекул ацетонитрила наблюдалось при варьировании содержания лиганда Ph_3P по отношению к содержанию меди(I) в реакционном растворе.

Принимая во внимание вышеописанную возможность использования комплексов вида $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$) в синтезе боридов и карбидов, очевидно, что полученные в работе комплексы также могут быть в дальнейшем использованы в качестве прекурсоров для получения боридов, так как молекулы ацетонитрила при термоллизе удаляются из комплексов при более низкой температуре в неизменном виде и тем самым не загрязняют полученный продукт.

Таким образом, в данной работе изучен процесс взаимозамещения лигандов в ходе реакции комплексообразования никеля(II) в присутствии *κ*-озо-декаборатного аниона в системе ацетонитрил–вода. Выделены и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии и элементного анализа комплексы $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$ или CH_3CN). Методом РСА установлена структура интермедиата $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]_{0.75}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.25}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Предложен механизм процесса взаимозамещения лигандов в ходе реакции комплексообразования никеля(II).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997. 1364 p.
2. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2012.
3. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine / Eds. Hey-Hawkins E., Viñas Teixidor C. John Wiley & Sons Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1002/9781119275602>
4. Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2020. № 12. С. 1643 (Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1854). <https://doi.org/10.1134/S0036023620120165>
5. King R.B. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1119. <https://doi.org/10.1021/cr000442t>
6. Chen Z., King R.B. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3613. <https://doi.org/10.1021/cr0300892>
7. Ren L., Han Y., Hou X., Wu J. // Chem. 2021. V. 7. P. 3442. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.11.003>
8. Klyukin I.N., Vlasova Yu.S., Novikov A.S. et al. // Symmetry. 2021. V. 13. P. 464. <https://doi.org/10.3390/sym13030464>
9. Núñez R., Romero I., Teixidor F., Viñas C. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 5147. <https://doi.org/10.1039/C6CS00159A>
10. Knapp C. // Comprehensive Inorganic Chemistry II / Eds. Reedijk J., Poeppelmeier K. Elsevier, 2013. P. 651. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00125-X>
11. Plešek J. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 269.
12. Teixidor F., Vinas C., Demonceau A., Núñez R. // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. P. 1305.
13. Goswami L.N., Ma L., Chakravarty Sh. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 1694.
14. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. P. 1362.
15. Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 33 (Avdeeva V.V., Garaev, T.M. Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 28). <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
16. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 1433.
17. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
18. Zhao X., Yang Z., Chen H. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
19. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
20. Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Y. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. P. 238. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
21. Клюкин И.Н., Колбунова А.В., Селиванов Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 1679 (Klyukin I.N.,

- Kolbunova A.V., Selivanov N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1798).
<https://doi.org/10.1134/S003602362112007X>
22. *Zhao X., Yang Z., Chen H. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
23. *Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.* // Журн. неорган. химии. 2020. 65. № 3. С. 224 (*Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 335).
<https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
24. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Korolenko S.E. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 223. P. 115932.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115932>
25. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 469. P. 214636.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
26. *Авдеева В.В., Кубасов А.С., Корленко С.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 582 (*Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 628).
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
27. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Kubasov A.S. et al.* // Inorganics. 2022. V. 10. P. 99.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10070099>
28. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 546.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040105>
29. *Авдеева В.В., Полякова И.Н., Вологжанина А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1182 (*Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1125).
<https://doi.org/10.1134/S0036023616090023>
30. *Малинина Е.А., Гоева Л.В., Бузанов Г.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 124 (*Malinina E.A., Goeva L.V., Buzanov G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 126).
<https://doi.org/10.1134/S0036023620010118>
31. *Малинина Е.А., Гоева Л.В., Бузанов Г.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1136 (*Malinina E.A., Goeva L.V., Buzanov G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1325).
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110123>
32. *Tiritiris I., Van Ng.-D., Schleid Th.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 1763.
33. *Van N.-D.* New Salt-Like Dodecahydro-closo-Dodecaborates and Efforts for the Partial Hydroxylation of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ Anions. PhD Thesis. Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart. 2009.
34. *Каюмов А., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 1771.
35. *Каюмов А.Д., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т. и др.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 8. С. 1936.
36. *Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 318 (*Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 302).
<https://doi.org/10.1134/S0036023616030037>
37. *Zhao X., Yao C., Chen H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 20945.
<https://doi.org/10.1039/C9TA06573C>
38. *Fu Z., Cai Z., Pan K., Zhang L.* // Chin. J. Struct. Chem. 1984. V. 3. P. 231.
39. *Kayumov A., Solntsev K.A., Goeva L.V., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1990. V. 35. P. 1729.
40. *Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 901 (*Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 817).
<https://doi.org/10.1134/S0036023615070037>
41. *Zhang Z., Zhang Y., Li Zh. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 8. P. 981.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701206>
42. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 451. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.07.016>
43. *Гоева Л.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др.* // Журн. неорган. химии. Т. 63. № 8. С. 1015 (*Goeva L.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1050).
<https://doi.org/10.1134/S0036023618080089>
44. *Матвеев Е.Ю., Новиков И.В., Кубасов А.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 187 (*Matveev E.Yu., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 187).
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020121>
45. *Avdeeva V.V., Kubasov A., Korolenko S.E. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 217. P. 115740.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115740>
46. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Ugolkova E.A. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. V. 296. P. 121989.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.121989>
47. *Zakharova I.A., Kuznetsov N.T., Gaft Yu.L.* // Inorg. Chem. Acta. 1978. V. 28. P. 271.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87446-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87446-0)
48. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Retinov V.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. P. 187.
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
49. *Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C. et al.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 159.
50. SAINT, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
51. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
52. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
53. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
54. *Cook T.D., Tyler S.F., McGuire C.M. et al.* // ACS Omega. 2017. V. 2. P. 3966.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00714>
55. *Pegis M.L., Roberts J.A.S., Wasylenko D.J. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 11883.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139465>

56. *Matsia S., Kaoulla A., Menelaoua M. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 212. P. 115577.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115577>
57. *Prabha D., Singh D., Kumar P., Gupta R.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 17889.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02479>
58. *He Y., Gorden J.D., Goldsmith C.R.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 12651.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120526>
59. *Benmansour S., Setifi F., Triki S., Gómez-García C.J.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 2359.
<https://doi.org/10.1021/ic202361p>
60. *Begum A., Seewald O., Flörke U., Henkel G.* // ChemSelect. 2022. V. 1. P. 2257.
<https://doi.org/10.1002/slct.201600505>
61. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Churakov A.V. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 169. P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.05.018>