

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.271

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ  
[NiL<sub>n</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (L = DMF, H<sub>2</sub>O, n = 6; L = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n = 3): ОБРАЗОВАНИЕ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ni<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>

© 2020 г. Е. А. Малинина<sup>а</sup>, Л. В. Гоева<sup>а</sup>, Г. А. Бузанов<sup>а</sup>, В. М. Ретивов<sup>б</sup>,  
В. В. Авдеева<sup>а</sup>, \*, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ НИИЦ “Курчатовский институт”,  
ул. Богородский вал, 3, Москва, 107076 Россия

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

Поступила в редакцию 19.07.2019 г.

После доработки 05.08.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Синтезированы и исследованы комплексы никеля(II) состава [NiL<sub>n</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (L = DMF, H<sub>2</sub>O, n = 6; L = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n = 3). Изучено термическое восстановление комплексов на воздухе и в инертной атмосфере в диапазоне температур 20–800°C. Комплексы-прекурсоры и продукты их восстановления идентифицированы методами элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии. В результате физико-химического исследования продукта термолитиза комплекса [Ni(DMF)<sub>6</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] установлено образование малоизученных твердых растворов состава Ni<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>.

*Ключевые слова:* кластерные анионы бора, бориды, комплексообразование, никель

DOI: 10.31857/S0044457X20010110

## ВВЕДЕНИЕ

Многообразие областей практического применения боридов металлов в промышленности и технике в первую очередь обусловлено природой металла, входящего в их состав. Так, высокая жаропрочность некоторых боридов, например диборида циркония [1–5], делает их перспективными компонентами жаропрочных сплавов, особенно композиционных материалов, армированных боридными волокнами или дисперсно-упрочненных боридами. Бориды лантаноидов широко используются в электронике (особенно гексаборид лантана) благодаря их низкой работе выхода электронов, высокой плотности снимаемых токов и стойкости против ионной бомбардировки. Высокая твердость позволяет применять бориды как абразивные материалы, обеспечивающие при обработке пластичных металлов и сплавов более высокую чистоту поверхности, чем шлифование синтетическим алмазом. Высокие абразивные характеристики боридов TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, NiB<sub>2</sub> и W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> сочетаются с их устойчивостью к взаимодействию с обрабатываемыми материалами.

Одной из областей применения боридов металлов, которая активно развивается в последнее время, является получение высокодисперсных составляющих для создания ультравысокотемпе-

ратурных керамических композиционных материалов на основе борида гафния [6–10].

Никель является одним из самых активных металлов-катализаторов. Его каталитическая активность зависит от степени дисперсности порошка, его чистоты и метода получения. Бориды никеля успешно используются в качестве катализаторов в процессах гидрирования и иных реакциях органического синтеза, в том числе при парциальном (частичном) гидрировании ацетиленов.

В литературе известны различные способы получения боридов металлов: синтез из элементарных металлов и бора, элемент-термическое восстановление (карботермическое, борокарботермическое или магнийтермическое), осаждение из газовой фазы, электролиз расплавленных сред [11].

Наша научная группа проводит многолетние опыты по изучению координационной способности кластерных анионов бора в присутствии металлов различной природы [12–14]. Помимо традиционных областей применения кластерных анионов бора, которые включают их использование для целей борнейтронозахватной терапии [15, 16], их также используют для создания термически стабильных полимеров [17]. Современные направления использования кластерных анионов бора в экстракции радионуклидов, радионуклид-

ной диагностике и терапии, получении нейтронозащитных покрытий и в качестве модуляторов биологически активных соединений описаны в работах [18–21].

Установлена возможность получения комплексных соединений никеля(II) с лигандами  $[\text{NiL}_3][\text{B}_n\text{H}_n]$  ( $L = \text{Bipy}, \text{Phen}, \text{BPA}, \text{DAB}$  [22, 23]) и производными бензимидазола [24]. Для комплексов кобальта(II)  $[\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  ( $\text{solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}$ ) показана возможность термического отжига с образованием борид-оксидной и боридной фаз [25, 26]. В работе [27] описан синтез аналогичных комплексов никеля(II)  $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  ( $\text{solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}$ ).

В настоящей работе в продолжение исследований проведено термическое восстановление комплексов-прекурсоров состава  $[\text{NiL}_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ , где  $L = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}, n = 6$ ;  $L = \text{N}_2\text{H}_4, n = 3$ , с целью получения бинарных боридов никеля(II). Прекурсоры и продукты их восстановления идентифицированы методами элементного анализа, РФА и ИК-спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Декагидро-клозо-декаборат триэтиламмония  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  синтезировали из декаборана-14 через стадию образования 1,6-бис(триэтиламин)декаборана согласно методике [28]. Клозо-декабораты щелочных металлов получали кипячением  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  в водном растворе соответствующего гидроксида металла до полного удаления триэтиламина. Из клозо-боратов щелочных металлов путем катионного обмена на сильнокислотном катионите КУ-2 синтезировали кислоту  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (20%).

**Синтез  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (I).** К 20%-ному водному раствору  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (50 мл) приливали раствор гидроксида никеля(II) в воде. Полученную смесь перемешивали до полного растворения гидроксида, при этом контролировали pH реакции. Затем нейтральный прозрачный реакционный раствор упаривали на ротонном испарителе при 40°C досуха. Выход конечно продукта близок к количественному.

**Синтез  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (II).**  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (3 ммоль) растворяли в 3 молях 65%-ного водного раствора гидразин гидрата (9 ммоль). В результате изотермического упаривания на воздухе из прозрачного реакционного раствора формировался поликристаллический осадок голубого цвета.

**Синтез  $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (III)** проводили по методике, описанной в [27]. Данные физико-химических методов анализа (РФА, ИК-спектр,

элементный анализ) совпадают с данными, представленными в [27].

	H	N	B	Ni
Найдено для I, %:	8.09;	30.75;	39.56;	21.44.
Вычислено для $\text{H}_{22}\text{N}_6\text{B}_{10}\text{Ni}$ , %:	8.12;	30.78;	39.60;	21.50.

	H	B	Ni
Найдено для II, %:	7.71;	37.88;	58.89.
Вычислено для $\text{H}_{22}\text{O}_6\text{B}_{10}\text{Ni}$ , %:	7.78;	37.94;	20.60.

	C	H	N	B	Ni
Найдено для III, %:	35.09;	8.43;	13.59;	17.51;	9.49.
Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_6\text{B}_{10}\text{Co}$ , %:	35.13;	8.52;	13.66;	17.57;	9.54.

**Элементный анализ** проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Содержание бора и никеля определяли методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Для проведения анализа образцы высушивали до постоянной массы.

**ИК-спектры** исходных соединений и продуктов термолиты записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП "Люмекс", Россия); суспензия в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl, область 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , разрешение 1  $\text{cm}^{-1}$ . Отнесение колебательных частот в ИК-спектрах конечных продуктов приведено в табл. 1.

**Рентгенофазовый анализ** образцов выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов  $2\theta$  5°–80° с шагом 0.01125°.

**Термогравиметрический анализ** образцов осуществляли методом ДСК–ТГА. Образцы прогревали в алуновдых тиглях объемом 40–100 мкл в токе аргона высокой чистоты (расход 100 мл/мин); температурный диапазон 20–400, 20–800°C, скорость нагрева образцов 10 град/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Синтез  $[\text{NiL}_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$   
( $L = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}, n = 6$ ;  $L = \text{N}_2\text{H}_4, n = 3$ )*

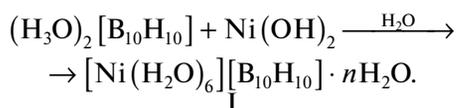
В продолжение исследований по получению бинарных боридов из координационных соединений переходных металлов с легко уходящими лигандами [25–27] нами были синтезированы и изучены комплексы состава  $[\text{NiL}_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ , где  $L = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}, n = 6$ ;  $L = \text{N}_2\text{H}_4, n = 3$ .

**Таблица 1.** Отнесение колебательных частот ( $\nu$ ,  $\delta$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах комплексов  $[\text{NiL}_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ , где  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DMF}$ ,  $n = 6$ ;  $\text{L} = \text{N}_2\text{H}_4$ ,  $n = 3$

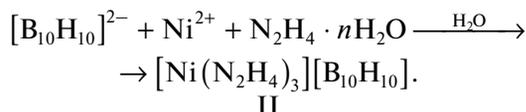
Соединение	$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{НОН})$	$\delta(\text{HNN})$	$\delta(\text{ВВН})$
I	3600–3100	–	2480	–	1648, 1597	–	1038
I <sup>110</sup>	3600–3300, ~3214	–	2525, 2463	–	1630, 1607	–	$\nu(\text{BO})$ 1110*
II	~3550	3288, 3232	2467	–	1650	1606, 1569	980
III	–	–	2538, 2533, 2521, 2504, 2431	1645	–	–	1020

\* Полоса  $\nu(\text{BO})$  перекрывает полосу  $\delta(\text{ВВН})$ .

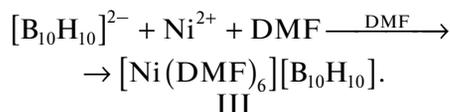
Гексааквакомплекс никеля(II)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (I) получали нейтрализацией 20%-ного водного раствора  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  гидроксидом никеля(II).



Координационное соединение  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (II) образуется при взаимодействии  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  с 65%-ным раствором гидрата гидразина (схема 1).



Комплекс состава  $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  получали в результате взаимодействия солей *клозо*-декаборатного аниона с  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в DMF [27].



Соединения-прекурсоры I–III идентифицировали методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Были записаны и изучены термограммы прекурсоров на воздухе и в инертной атмосфере в диапазоне температур 20–800°C.

В ИК-спектре комплекса I (табл. 1) в интервале 3600–3100  $\text{см}^{-1}$  присутствует интенсивная широкая полоса валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  и полоса деформационных колебаний  $\delta(\text{НОН})$ , расщепленная на два максимума, что указывает на наличие в соединении ассоциированных и координированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, в спектре наблюдаются полосы валентных  $\nu(\text{BH})$  и деформационных колебаний  $\delta(\text{ВВН})$ , что соответствует внешнесферному расположению аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ . В свою очередь, уширение полосы  $\nu(\text{BH})$  свидетельствует о наличии специфических взаимодействий (В)Н...Н(О) между ВН-группами

аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и ассоциированными или координированными молекулами воды.

На основании ИК-спектра комплекса II можно полагать, что внутренняя координационная сфера атома металла образована бидентатно-координированными молекулами гидразина. В спектре соединения II полосы валентных колебаний связей N–H аминогрупп лежат ниже 3300  $\text{см}^{-1}$  (табл. 1), что характерно для бидентатно-циклической координации молекул гидразина. Подтверждением  $\text{NH}_2\text{--NH}_2$  координации является наличие в спектре полосы валентных колебаний  $\nu(\text{NN})$  средней интенсивности около 960  $\text{см}^{-1}$ , которая отсутствует в спектре некоординированных или мономерных молекул гидразина. Анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  находится во внешней сфере, однако заметно влияние координированных молекул гидразина или ассоциированных молекул воды на его состояние, поскольку в спектре наблюдается одна уширенная полоса  $\nu(\text{BH})$  при 2450  $\text{см}^{-1}$  (табл. 1).

ИК-спектр и строение комплекса III подробно описаны в работах [23, 26].

Для проведения дальнейших исследований образец I высушивали при  $t = 110^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (образец I<sup>110</sup>). В ИК-спектре полученного образца обнаружены заметные изменения как валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  молекул воды, так и валентных колебаний  $\nu(\text{BH})$  аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ . В частности, наблюдается снижение интенсивности полосы  $\nu(\text{OH})$ , и в спектре можно выделить две полосы  $\nu(\text{OH})$  в интервале 3600–3300  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям ассоциированных и координированных молекул воды (табл. 1). Указанные изменения в спектре соответствуют частичному удалению ассоциированной воды при 110°C с сохранением *клозо*-декаборатного аниона. Следует отметить, что частичное удаление воды из прогретого образца выводит из участия в межмолекулярных контактах анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ . В спектре I<sup>110</sup> проявляется интенсивная полоса валентных колебаний связей бор–водород с четкими максимумами  $\nu_{\text{ан}}(\text{BH})$  и  $\nu_{\text{экр}}(\text{BH})$ , характерная для некоординированного *клозо*-декаборатного аниона.

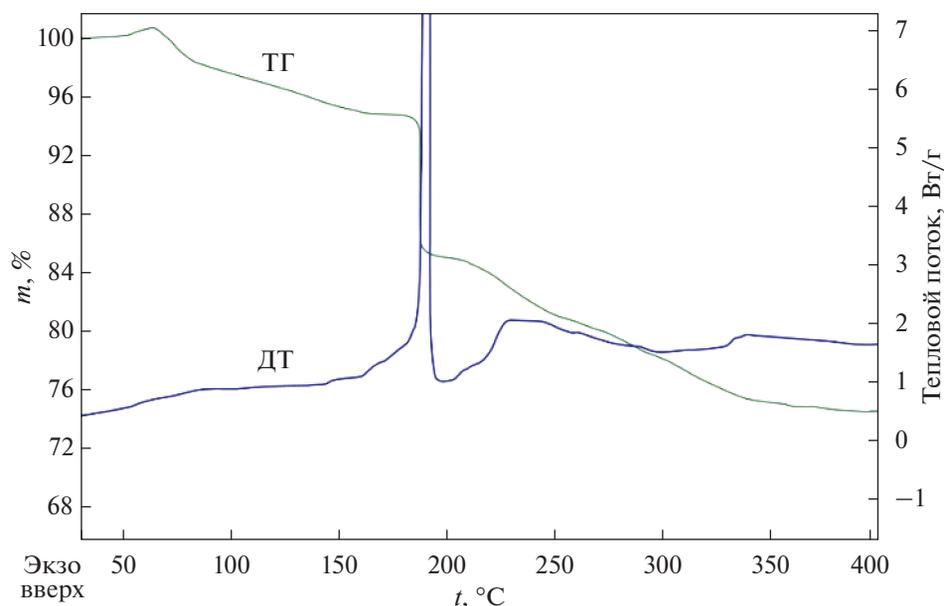


Рис. 1. Термограмма комплекса II.

*Термические свойства синтезированных соединений*

Как видно из рис. 1, на воздухе безводный комплекс II устойчив до 160°C. При нагревании образца до 200°C фиксируется сильный экзотермический эффект, сопровождаемый значительным уменьшением массы образца. Нагревание выше 200°C приводит к термоокислительной деструкции соединения с образованием сложной смеси продуктов окисления. Следует отметить, что термическое разложение Co(II)-содержащего аналога, комплекса  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ , на воздухе происходит иначе [26]. При 120°C на термограмме наблюдается небольшая потеря массы образца, сопровождаемая эндотермическим эффектом и отвечающая удалению ассоциированных молекул воды. Нагревание образца выше 160°C приводит к неконтролируемому выбросу образца в газовую фазу [26]. Сопоставляя полученные данные, можно говорить о том, что формирование борид-нитридной фазы в случае Ni(II)-содержащего прекурсора II будет проходить при более высоких температурах.

Согласно термограмме комплекса I (рис. 2), основная потеря массы образца с соответствующими эндотермическими эффектами при ~49 и 102°C соответствует удалению ассоциированных и частично координированных молекул воды. При дальнейшем нагревании образца I в интервале 200–400°C на термограмме наблюдается широкий эндотермический эффект с соответствующей постепенной потерей массы на кривой ТГ, что указывает на постепенное удаление оставшихся внутрисферных молекул воды. Дальнейшее повышение

температуры в интервале 382–750°C вызывает постепенную деструкцию аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ , чему соответствует широкий экзотермический эффект с максимумом при 607°C и потерей массы вплоть до 800°C. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что сохранение и постепенное удаление молекул воды при термолитическом разложении соединения I вплоть до 400°C при отжиге образца, вероятно, будет препятствовать образованию боридной фазы в чистом виде. В ходе отжига образца в инертной атмосфере следует ожидать формирования бинарных борид-оксидных фаз, близких по составу изученной ранее и образующейся при отжиге в инертной атмосфере комплексов  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  и  $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  [25, 26].

Ввиду низкой термической стабильности комплекса III на воздухе целесообразно записать термограмму комплекса, записанную в аргоне. В аргоне соединение устойчиво до 145°C; при этой температуре на термограмме появляется экзотермический эффект, сопровождаемый приростом массы образца, соответствующий началу горения органической части комплекса. Незначительное повышение температуры до 180°C приводит к дальнейшему разрушению органической части комплекса. Следует отметить, что к этой температуре образец теряет 50% своей массы. Нагревание образца продолжали до 600°C (рис. 3). По окончании эксперимента продукт пиролиза был исследован методами РФА и ИК-спектроскопии.

Визуально продукт термолитического разложения  $\text{III}_{\text{аргон}}^{600}$  представляет собой черный порошок, не претерпевающий превращений на воздухе. По данным РФА, образец представляет собой двухфазную смесь

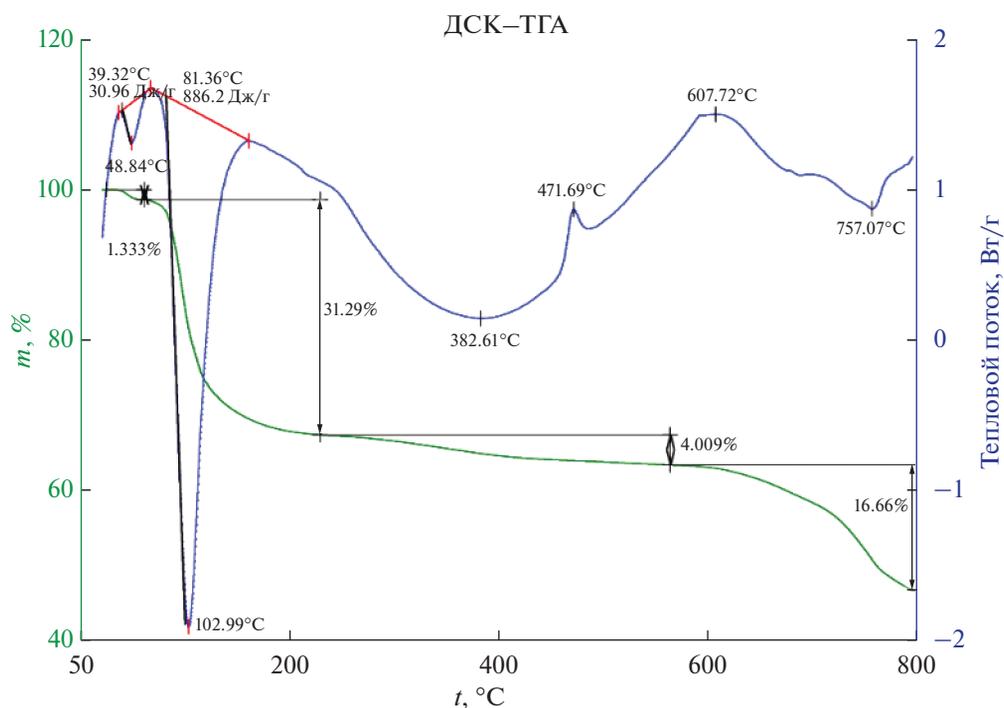


Рис. 2. Термограмма комплекса I<sup>10</sup>.

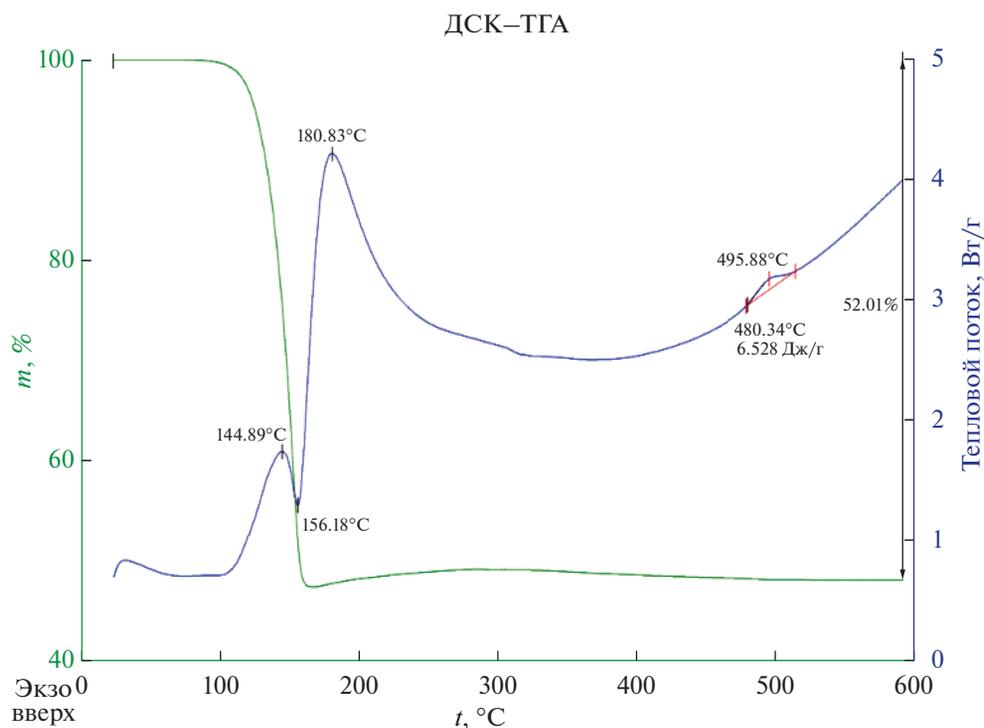
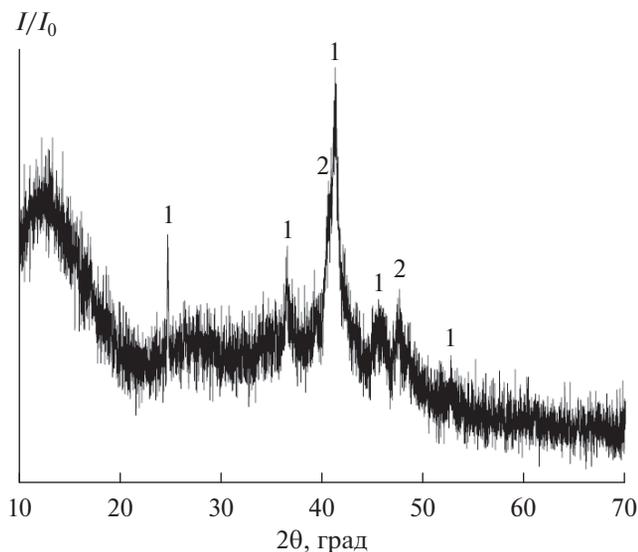


Рис. 3. Термограмма комплекса III.

$\text{Ni}_3\text{C}$  и  $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ , в которой каждая из фаз слабо окристаллизована. Это может быть вызвано как непродолжительным временем отжига, так и присутствием в твердой фазе аморфного бора, яв-

ляющегося пространственным препятствием для роста кристаллитов обеих фаз. Рефлексы фаз  $\text{Ni}_3\text{C}$  и  $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$  сдвинуты в сторону меньших значений углов  $2\theta$  по сравнению с референсными

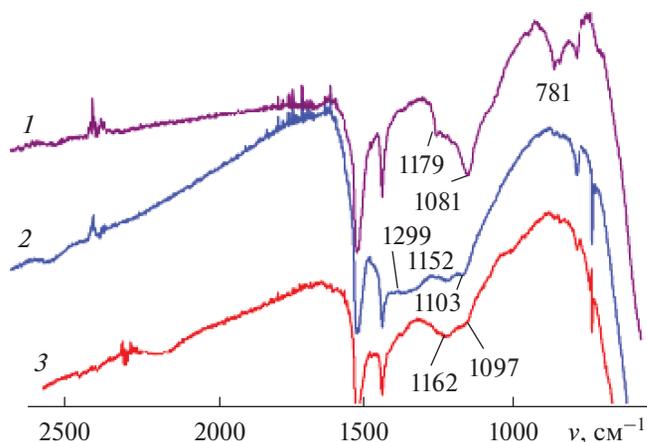


**Рис. 4.** Рентгенограмма продукта пиролиза  $\text{III}_{\text{аргон}}^{600}$ .  
1 – фаза  $\text{Ni}_3\text{C}$ , 2 – фаза  $\text{Ni}_{0,98}\text{C}_{0,02}$ .

значениями (рис. 4). Этот факт может служить косвенным доказательством образования твердых растворов  $\text{Ni}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$ , которые практически не изучены. Борид-карбидные фазы для  $\text{III}_{\text{аргон}}^{600}$  не обнаружены. Отметим, что пиролиз аналогичного кобальтсодержащего комплекса  $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  практически в тех же условиях (аргон,  $650^\circ\text{C}$ ) приводит к формированию структурированной борид-оксидной фазы [26].

Согласно данным ИК-спектроскопии, продукт термоллиза  $\text{III}_{\text{аргон}}^{600}$  (рис. 5, кривая 3) содержит смешанную металл-оксидную и металл-боридную фазу. В спектре присутствует широкая интенсивная полоса в интервале  $1450\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  с максимумом около  $1400\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям  $\nu(\text{BO})$  тетраборатных групп. В пользу этого заключения свидетельствует наличие в спектре полосы валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  молекул воды около  $3223\text{ см}^{-1}$ , которые легко ассоциируются продуктом термоллиза при наличии в нем  $\text{BO}_4$ -групп. Кроме того, в спектре отсутствует полоса  $\nu(\text{BO})$  при  $850\text{ см}^{-1}$ , характерная для оксидов бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ . В области валентных колебаний связей  $\nu(\text{BB})$  присутствуют два максимума при  $1162$  и  $1097\text{ см}^{-1}$ , что соответствует наличию боридной фазы в образце. Аналогичные полосы поглощения наблюдаются в спектрах продуктов термоллиза соединений кобальта, где установлено наличие борид-оксидной фазы [26] (рис. 5, кривая 2), и в спектре борид гафния (рис. 5, кривая 1).

Наличие фаз карбидов никеля в образце  $\text{III}_{\text{аргон}}^{600}$ , которые были обнаружены методом РФА,



**Рис. 5.** ИК-спектры  $\text{HfB}_2$  (1) и продуктов термоллиза: образца  $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ , прогретого в аргоне при  $650^\circ\text{C}$  (2), и образца  $\text{III}_{\text{аргон}}^{600}$  (3).

идентифицировать методом ИК-спектроскопии невозможно, поскольку, как правило, карбиды металлов представляют собой фазы внедрения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что природа металла существенным образом влияет на процесс термического восстановления и состав продуктов пиролиза. В случае  $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  наряду с оксид-боридной фазой наблюдается образование твердых растворов  $\text{Ni}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$ , которые практически не изучены. Для более точного установления возможного состава полученного образца при наличии в нем одновременно структурированной и рентгеноаморфной фаз необходимо дополнительно использовать совокупность физико-химических методов исследования.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Аналитические исследования выполнены в ЦКП “Исследовательский научно-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт – ИРЭА”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kravchenko S.E., Burlakova A.G., Korobov I.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 429. <https://doi.org/10.1134/S0036023616040112>*

2. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1772. <https://doi.org/10.1134/S003602361814005X>
3. *Kravchenko S.E., Torbov V.I., Shilkin S.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 506. <https://doi.org/10.1134/S0036023611040164>
4. *Sulyaeva V.S., Shestakov V.A., Rumyantsev Y.M. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. P. 133. <https://doi.org/10.1134/S0020168518020152>
5. *Kravchenko S.E., Burlakova A.G., Domashnev I.A. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 804. <https://doi.org/10.1134/S002016851708009X>
6. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 421. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040186>
7. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0036023618010187>
8. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1484. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110177>
9. *Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 822. <https://doi.org/10.1134/S0036023618060153>
10. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1345. <https://doi.org/10.1134/S0036023618100170>
11. *Matkovich V.I.* Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer, 1977.
12. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1673. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
13. *Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2148. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140032>
14. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al.* // Crystals. 2016. V. 6. № 60. <https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
15. *Kueffer P.J., Maitz C.A., Khan A.A. et al.* // Proceed. Nat. Acad. Sci. 2013. V. 110. P. 6512. <https://doi.org/10.1073/pnas.1303437110>
16. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2011.
17. *Plessek J.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 269. <https://doi.org/10.1021/cr00010a005>
18. *Teixidor F., Viñas C., Demonceau A. et al.* // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. P. 1305. <https://doi.org/10.1351/pac200375091305>
19. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Organometallic Chem. Res. Perspectives / Ed. Irwin R.P. Nova Publ., 2007. P. 1–59.
20. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 11. P. 1433. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900003>
21. *Leśnikowski Z.J.* // J. Med. Chem. 2016. V. 59. P. 7738. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01932>
22. *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>
23. *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>
24. *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>
25. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P. 1125. <https://doi.org/10.1134/S0036023616090023>
26. *Malinina E.A., Goeva L.V., Buzanov G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64 (11). P. 1325.
27. *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>
28. *Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C. et al.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 159.