

УДК 544.344.3

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ: VII.¹ СТРУКТУРА СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ

© 2019 г. Н. А. Богачев*, Н. А. Цырульников, А. А. Макарова, М. В. Толмачев, Г. Л. Старова, М. Ю. Скрипкин, А. Б. Никольский

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: n.bogachev@spbu.ru

Поступило в Редакцию 8 февраля 2019 г.

После доработки 8 февраля 2019 г.

Принято к печати 14 февраля 2019 г.

Из тройных водно-органических солевых систем, содержащих хлорид никеля и бинарные растворители *N,N*-диметилацетамид–вода и *N,N*-диметилформамид–вода, методом рентгеноструктурного анализа выделены и охарактеризованы четыре комплекса $[\text{Ni}(\text{DMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{DMA})_6][\text{NiCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$. Обнаружено образование водородных связей между молекулами воды сольватной сферы иона никеля, ионами хлора и некоординированными молекулами воды, находящимися в полости кристаллической структуры.

Ключевые слова: сольваты хлорида никеля, водородные связи, тройные системы, комплексные соединения никеля

DOI: 10.1134/S0044460X19050019

Ранее нами было изучено равновесие раствор–твердая фаза в системах хлорид никеля–бинарный водно-органический растворитель [органический компонент – диметилсульфоксид (DMSO), *N,N*-диметилацетамид (DMA) и *N,N*-диметилформамид (DMF)] [2]. Для таких смесей растворителей наблюдается конкурирующая сольватация катионов никеля. Это определяет возможность образования и выделения из раствора соединений, содержащих молекулы не только одного растворителя, но и соединений смешанного состава, содержащих молекулы как одного, так и нескольких растворителей.

Свойства и строение представителей последнего класса до настоящего времени остаются малоизученными, вместе с тем, такие комплексы солей переходных металлов привлекают внимание исследователей благодаря каталитической активности [3], а также возможности использовать их как исходные реагенты в синтезе соединений (к примеру, для синтеза материалов с перовскито-

подобной структурой [4]). Ранее были представлены результаты рентгеноструктурного анализа комплекса $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, кристаллизующегося из насыщенного раствора хлорида никеля в смеси DMSO–H₂O в диапазоне концентрации диметилсульфоксида 0.8–0.9 мол. доли [5]. В кристаллической структуре этого соединения обнаружены водородные связи между молекулами воды в координационной сфере катиона $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и внешнесферными хлорид-анионами, что приводит к образованию мостиков HO–H···Cl···H–OH между комплексными катионами.

Нами установлены и проанализированы структуры кристаллов трех соединений $[\text{Ni}(\text{DMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **1**, $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **2**, $[\text{Ni}(\text{DMF})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ **3**, полученных из трехкомпонентных водно-органических систем, и комплекса $[\text{Ni}(\text{DMA})_6][\text{NiCl}_4]$ **4**, кристаллизующегося из раствора хлорида никеля в диметилацетамиде. Кристаллографические данные, а также некоторые параметры уточнения структур приведены в табл. 1. Длины связей металл–лиганд в гомо- и гетеро-

¹ Сообщение VI, см. [1].

Таблица 1. Кристаллографические данные сольватов 1–4

Параметр	1	2	3	4
Формула	$C_8H_{30}Cl_2N_2NiO_8$	$C_6H_{26}Cl_2N_2NiO_8$	$C_6H_{18}Cl_2N_2NiO_4$	$C_{24}H_{54}Cl_4N_6Ni_2O_6$
<i>M</i>	412	383	312	782
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P-1$	$P-1$
<i>a</i> , Å	7.22755(16)	7.8763(3)	5.9717(6)	9.7769(7)
<i>b</i> , Å	7.9753(2)	7.0664(2)	6.5991(6)	10.3120(9)
<i>c</i> , Å	16.1526(4)	15.5547(5)	8.4889(8)	18.6475(16)
α , град	90.00	90.00	109.995(9)	86.252(7)
β , град	90.4377(18)	99.469(3)	104.962(9)	74.935(7)
γ , град	90.00	90.00	94.900(8)	88.718(6)
<i>V</i> , Å ³	931.04	853.53	298.1	1811.5(3)
<i>Z</i>	4	4	2	2
<i>T</i> , К	293	293	293	100
<i>d</i> , г/см ³	1.469	1.493	1.737	1.434
<i>F</i> (000)	436	404	162	824.0
θ , град	5.957–76.114	5.957–76.114	5.834–75.439	5.38–55.00
Число отражений	4613	2769	1256	18556
CCDC	1559071	1559087	1559075	1895644

лигандных комплексах хлорида никеля с диметилацетамидом, ДМФА, ДМСО и водой приведены в табл. 2.

Для катионных комплексов никеля характерна октаэдрическая форма координационного полиэдра. В случае некомплексообразующих анионов гидраты содержат катион $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, а из водных

растворов галогенидов кристаллизуются соли $[NiX_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ ($X = Cl, Br$). Октаэдрическое окружение иона металла наблюдается и в гомолигандном сольвате хлорида никеля с ДМФА $[Ni(DMF)_6][NiCl_4]$ [6]. Близкие значения донорных чисел, используемых в работе диметилацетамида и ДМФА $\{D_N(DMA) = 27.8$ ккал/моль, $D_N(DMF) = 26.6$ ккал/моль, [7]}, указывают на сравнимую

Таблица 2. Длины связей металл–лиганд в гомо- и гетеролигандных комплексах хлорида никеля с диметилацетамидом, ДМФА, ДМСО и водой

Сольват	Длина связи, Å			
	Ni–O _{DMSO}	Ni–O _{амид}	Ni–O _{вода}	Ni–Cl
$[Ni(DMSO)_6][NiCl_4]$	2.059(3)–2.079(3)	–	–	2.229(3)–2.352(4)
$[Ni(DMSO)_4(H_2O)_2]Cl_2$	2.049(2)–2.093(2)	–	2.070(2)	–
$[Ni(DMA)_6][NiCl_4]$ (4)	–	2.044(2)–2.072(2)	–	2.266(6)–2.289(6)
$[Ni(DMA)_2(H_2O)_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$ (1)	–	2.046(1)–2.046(1)	2.046(1)–2.075(1)	–
$[Ni(DMF)_6][NiCl_4]$	–	2.029(4)–2.084(4)	–	2.240(2)–2.284(2)
$[Ni(DMF)_2(H_2O)_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$ (2)	–	2.012(2)	2.055(2)–2.081(2)	–
$[Ni(DMF)_2(H_2O)_2Cl_2]$ (3)	–	2.058(2)	2.077(2)	2.418(1)

способность молекул этих растворителей выступать в качестве донора электронной пары, а относительно небольшие размеры молекул делают несущественным влияние стерического фактора на форму координационного полиэдра сольватокompлекса. Поэтому должно наблюдаться сходство строения сольватов, кристаллизующихся как в бинарных системах NiCl₂–амид, так и в тройных NiCl₂–амид–вода, а также областей составов бинарного растворителя, в которых такие сольваты образуются. Действительно, в системе NiCl₂–диметилацетамид из насыщенного раствора был выделен сольват [Ni(DMA)₆][NiCl₄] **4**, в кристаллической структуре которого присутствуют три атома никеля. Один из них образует тетраэдрический ион [NiCl₄]²⁻, а два других входят в состав слабо искаженных октаэдрических комплексов [Ni(DMA)₆]²⁺ незначительно отличающихся друг от друга длинами валентных связей и аналогичных по строению ионам [Ni(DMF)₆]²⁺ и [Ni(DMSO)₆]²⁺ [8] (рис. 1). Длины связей металл–кислород в катионах [Ni(DMA)₆]²⁺ находятся в диапазоне 2.044(2)–2.072(2) Å, что короче связи Ni–O_{DMF} в сольвате аналогичного строения [6]. Этот эффект может быть связан с большим значением донорного числа диметилацетамида, чем у диметилформамида, что способствует укорочению связи металл–лиганд и повышению ее прочности.

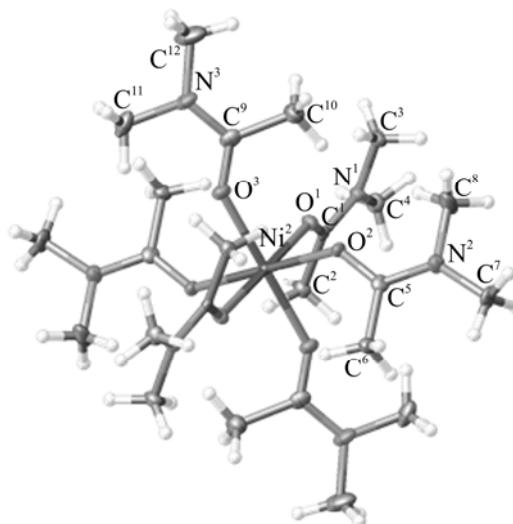


Рис. 1. Общий вид молекулы электронейтрального фрагмента соединения **4** в кристалле. Тепловые колебания атомов представлены на уровне 50%-ной вероятности, атомы водорода не показаны.

В системе диметилацетамид–H₂O кристаллизуется сольват [Ni(DMA)₂(H₂O)₄]Cl₂·2H₂O **1** в диапазоне составов смеси с мольной долей амида от 0.02 до 0.92 (рис. 2а). Соединение такого состава известно [9], но его структура не была установлена. Это единственный гетеролигандный сольват, который кристаллизуется в данной системе при 25°C. В кристаллической структуре соединения **1** наблюдается взаимодействие

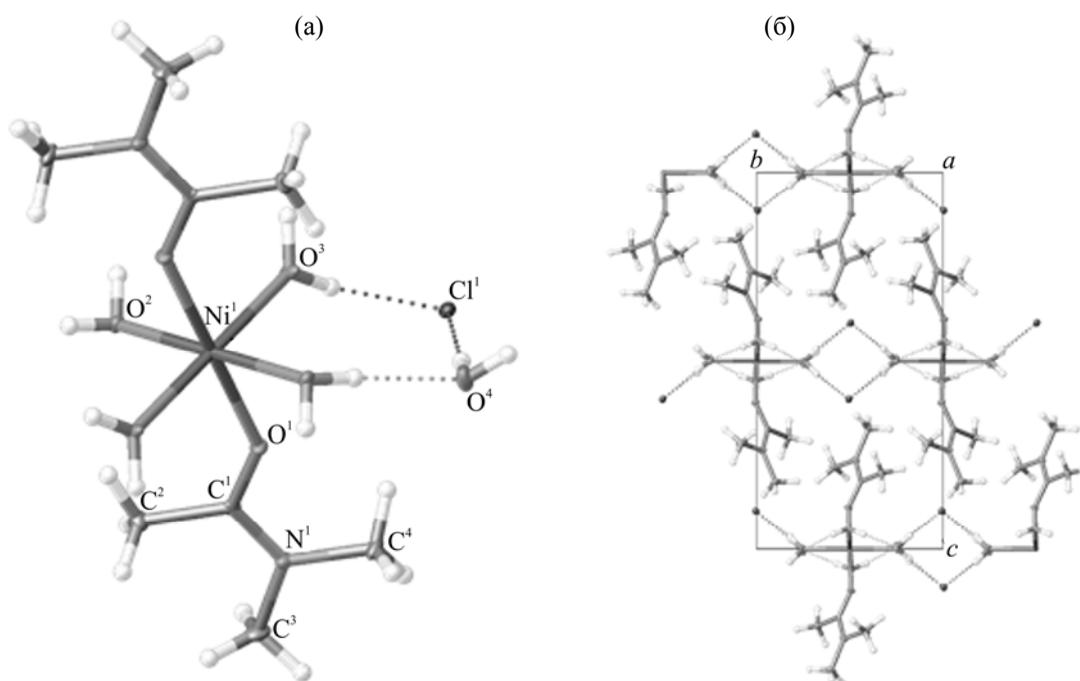


Рис. 2. Общий вид молекулы комплекса **1** в кристалле (а) и фрагмент структуры соединения **1** в проекции на плоскость *yz* (б).

Таблица 3. Водородные контакты в структуре соединения 1

D–H	$d(\text{H}\cdots\text{A}), \text{Å}$	Угол DHA, град	$d(\text{D}\cdots\text{A}), \text{Å}$	Контактный атом	Оператор симметрии	Тип контакта
$\text{O}^3\text{–H}^{3\text{A}}$	2.26(1)	171(1)	3.131(5)	Cl^1		Связь
$\text{O}^3\text{–H}^{3\text{B}}$	2.26(1)	169(1)	3.132(5)	Cl^1	$[-x, -y, -z]$	Связь
$\text{O}^4\text{–H}^{4\text{D}}$	2.34(1)	178(1)	3.175(5)	Cl^1		Связь
$\text{O}^4\text{–H}^{4\text{E}}$	2.29(1)	173(1)	3.124(5)	Cl^1	$[-x+1, -y, -z]$	Связь
$\text{O}^2\text{–H}^{2\text{A}}$	1.98(1)	170(1)	2.799(5)	O^4	$[x-1, y, z]$	Мостик
$\text{O}^2\text{–H}^{2\text{B}}$	1.94(1)	177(1)	2.771(5)	O^4	$[-x, -y+1, -z]$	Мостик

комплексных катионов $[\text{Ni}(\text{DMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, внешнесферных ионов хлора и некоординированных молекул воды посредством водородных контактов (табл. 3).

Координационный полиэдр ионов никеля (слабо искаженный октаэдр) представлен двумя молекулами диметилацетамида, занимающими *транс*-положение [$r(\text{Ni–O}) = 2.046(1) \text{ Å}$], и четырьмя молекулами воды, расположенными в экваториальном положении [средняя длина связи $r(\text{Ni–O}) = 2.060 \text{ Å}$]. Две другие молекулы воды и ионы хлора не связаны непосредственно с ионом металла. Каждый ион хлора образует четыре связи: две с внутрисферными и две с некоординированными молекулами воды, которые, в свою очередь, образуют две водородные связи с молекулами координированной воды двух соседних катионных полиэдров (табл. 1).

Система таких водородных связей обеспечивает образование слоистой структуры в кристаллах сольвата 1 (рис. 2б). Наличие только двух молекул диметилацетамида во внутренней сфере соединения 1, в отличие от комплекса $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ [5], кристаллизующегося во всем диапазоне составов смешанного растворителя, можно объяснить меньшей донорной способностью диметилацетамида по сравнению с диметилсульфоксидом [$D_{\text{N}}(\text{DMSO}) = 29.8 \text{ ккал/моль}$].

Согласно диаграмме равновесия раствор–твердая фаза в системе $\text{NiCl}_2\text{–ДМФА–H}_2\text{O}$, комплекс $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 был выделен только в области низкой концентрации амида в тройной системе (0.125–0.23 мол. доли амида в растворителе). Координационный полиэдр атома никеля в кристаллической структуре соединения 2 аналогичен по структуре полиэдру в комплексе 1. Длина связи Ni–O_{DMA} в соединении 1 [2.046(1) Å] немного больше длины связи Ni–O_{DMF} в соединении 2 [2.020(2) Å]. Система водородных связей (табл. 4) в кристаллах сольвата 2 также приводит к образованию слоистой структуры.

Комплекс $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ 3 кристаллизуется из насыщенного раствора хлорида никеля в смеси вода–ДМФА в области составов смеси 0.3–0.9 мол. доли амида. Этот сольват структурно отличается от комплексов 1 и 2 и представляет собой комплекс, состоящий из ионов никеля, окруженных шестью лигандами разного типа: двумя ионами хлора, двумя молекулами воды и двумя молекулами ДМФА (рис. 3). Структура этого соединения была установлена ранее [10] и депонирована в Кембриджской базе структурных данных, но описание ее в литературе отсутствует. Мы еще раз выполнили рентгеноструктурный анализ соединения, полученные нами данные совпадают с приведенными в Кембриджской базе

Таблица 4. Водородные контакты в структуре соединения 2

D–H	$d(\text{H}\cdots\text{A}), \text{Å}$	Угол DHA, град	$d(\text{D}\cdots\text{A}), \text{Å}$	Контактный атом	Оператор симметрии	Тип контакта
$\text{O}^3\text{–H}^{3\text{B}}$	1.93(1)	175 (1)	2.792(5)	O^4		Мостик
$\text{O}^4\text{–H}^{4\text{A}}$	2.00(1)	161(1)	2.814(5)	O^3	$[-x+1, -y+1, -z+1]$	Мостик
$\text{O}^4\text{–H}^{4\text{B}}$	2.31(1)	172(1)	3.156 (5)	Cl^1	$[-x+1, -y, -z]$	Связь
$\text{O}^2\text{–H}^{2\text{A}}$	2.58(1)	125 (1)	3.147 (5)	Cl^1	$[-x+1, -y, -z+1]$	Связь
$\text{O}^2\text{–H}^{2\text{B}}$	2.33 (1)	150(1)	3.096(5)	Cl^1	$[x-1, y, z]$	Связь

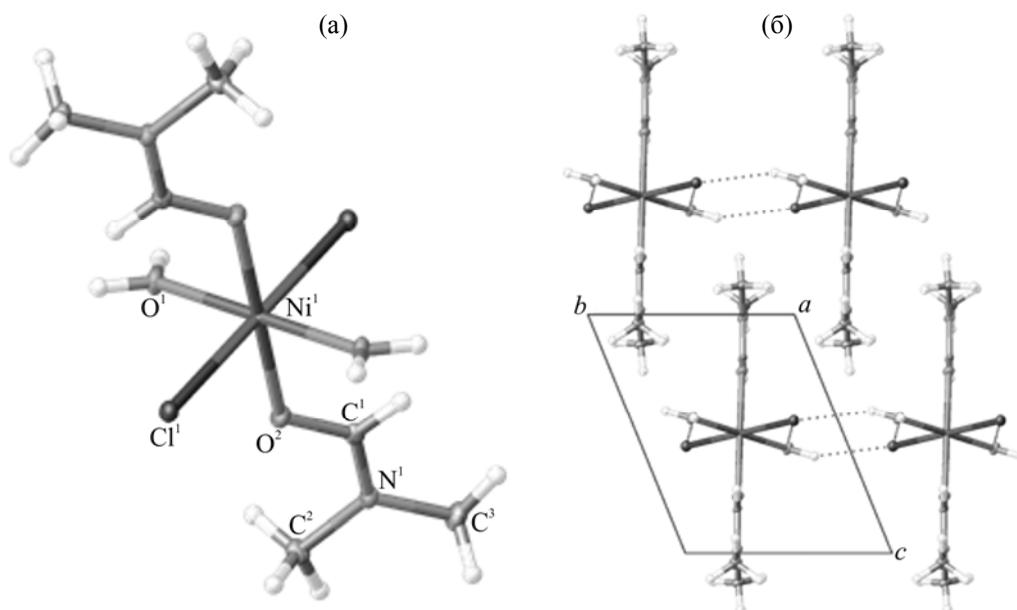


Рис. 3. Общий вид молекулы комплекса **3** в кристалле (а) и фрагмент структуры соединения **3** в проекции на ось *y* (б).

структурных данны. Соединение **3** занимает промежуточное место в ряду кристаллизующихся из тройной системы NiCl₂–ДМФА–Н₂O сольватов, между сольватом **2** и соединением [Ni(DMF)₆]·[NiCl₄] **4** [2].

Координационный полиэдр атома никеля представлен слабо искаженной тетрагональной бипирамидой с атомами хлора в вершинах и атомами кислорода в экваториальной плоскости, принадлежащих двум молекулам воды и двум молекулам ДМФА (рис. 3а). Связи Ni–O_{DMF} в сольвате **3** [2.058(2) Å] длиннее, чем в сольвате **2**, длина связи Ni–O_{H₂O} в полиэдре [2.077(2) Å] равна средней длине аналогичной связи в сольвате **2**. Расстояния Ni–Cl одинаковы и составляют 2.418(1) Å. Взаимодействие между ионами хлора и молекулами воды соседних полиэдров посредством водородных связей (табл. 5) приводит к образованию плоскостей, перпендикулярных оси *z* в структуре кристаллов (рис. 3б).

По мере снижения количества воды в тройной системе количество молекул воды в составе сольвата также уменьшается, ионы хлора входят в координационную сферу никеля (сольват **3**), а

затем в области высоких концентраций амида в системе и в чистом диметилформамиде образуется комплексный анион [NiCl₄]²⁻. Вероятно, отсутствие подобных смешанных сольвогалогенокомплексов в системах с диметилацетамидом и диметилсульфоксидом обусловлено стерическим фактором: молекулы ДМСО и диметилацетамида имеют больший размер, чем молекулы диметилформамида, и их присутствие в сольватной оболочке затрудняет образование сольватаоцидокомплексов.

Таким образом, сравнение структур четырех гетеролигандных сольватов хлорида никеля, осаждаемых из трех водно-органических систем (Н₂O–ДМСО, Н₂O–диметилацетамид и Н₂O–ДМФА) показывает структурообразующую роль молекул воды, входящей в состав сольватов и обеспечивающей существование сети водородных связей за счет образования мостиковых контактов между молекулами воды, а также между молекулами воды и ионами хлора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реактивы, использованные в работе, имели квалификацию ХЧ. *N,N*-Диметилацетамид и *N,N*-

Таблица 5. Водородные контакты в структуре соединения **3**

D–H	<i>d</i> (H···A), Å	Угол DHA, град	<i>d</i> (D···A), Å	Контактный атом	Оператор симметрии	Тип контакта
O ¹ –H ^{1A}	2.52(5)	152(1)	3.342(5)	Cl ¹	[<i>x</i> , <i>y</i> –1, <i>z</i>]	Мостик
O ¹ –H ^{1B}	2.30(5)	154(1)	3.130(5)	Cl ¹	[– <i>x</i> , – <i>y</i> +1, – <i>z</i> +1]	Связь

диметилформамид перед использованием дополнительно выдерживали над оксидом бария, после чего перегоняли при пониженном давлении. Следы воды в растворителях определяли с помощью титрования по методу Фишера. Кристаллогидрат хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ очищали перекристаллизацией из водного раствора, после чего соль аккуратно ступенчато прокаливали при 60°C (1 сут), 130°C (1 сут) и 220°C (1 сут) для удаления кристаллизационной воды. Отсутствие воды в образце соли определяли методом титрования с ЭДТА. Высушенную соль хранили в эксикаторе с серной кислотой.

Синтез сольватов 1–3. Количественное соотношение растворителей и солевого компонента рассчитывали исходя из данных диаграмм растворимости хлорида никеля в бинарных водно-органических растворителях [2]. При приготовлении растворов взятые в нужной пропорции растворители смешивали в стеклянных сосудах, после чего в каждой смеси растворяли небольшими порциями соль до получения насыщенного раствора. Сосуды с растворами плотно закрывали и помещали в воздушный термостат и выдерживали 1 сут при постоянном перемешивании. О наступлении равновесия раствор–твёрдая фаза судили по отсутствию изменения концентрации ионов никеля в насыщенном растворе в течение 48 ч. Затем смесь нагревали на водяной бане при 60–70°C до растворения осадка сольвата и помещали в воздушный термостат (25°C), где выдерживали до образования кристаллов. Состав полученных сольватов подтверждали методами химического и инструментального элементного анализа ($\text{C}, \text{H}, \text{N}$ -анализ).

Рентгеноструктурный анализ сольватов 1–4 проводили при 100 К на дифрактометре Agilent Technologies (Oxford Diffraction) Xcalibur (MoK_α -излучение). Структуры решены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов с использованием программ ShelXS [11], ShelXL [12] и Olex2 [13] и с учетом анизотропии тепловых колебаний неводородных атомов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00636) с использованием

оборудования ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богачев Н.А., Старова Г.Л., Разживин А.В., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б. // *ЖОХ*. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 1; Bogachev N.A., Starova G.L., Razzhivin A.V., Skripkin M.Yu., Nikolskii A.B. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 1. P. 1. doi 10.1134/S1070363218010012
2. Горбунов А.О., Цырульников Н.А., Тихомирова А.А., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б., Пестова О.Н. // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. Вып. 4. С. 581; Gorbunov A.O., Tsyru'nikov N.A., Tikhomirova A.A., Bogachev N.A., Skripkin M.Yu., Nikolskii A.B., Pestova O.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 4. P. 771. doi 10.1134/S1070363216040022
3. Sipos G., Drinkel E.E., Dorta R. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44. P. 3834. doi 10.1039/C4CS00524D
4. Ozaki M., Katsuki Y., Liu J., Handa T., Nishikubo R., Yakumar S., Hashikawa Y., Murata Y., Saito T., Shimakawa Y., Kanemitsu Y., Saeki A., Wakamiya A. // *ACS Omega*. 2017. Vol. 2. N 10. P. 7016. doi 10.1021/acsomega.7b01292
5. Богачев Н.А., Цырульников Н.А., Старова Г.Л., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б. // *ЖОХ*. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1926; Bogachev N.A., Tsyru'nikov N.A., Starova G.L., Skripkin M.Yu., Nikolskii A.B. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 11. P. 2748. doi 10.1134/S1070363217110378
6. Hay R.W., Albedyhl S., Lightfoot P. // *Trans. Met. Chem.* 1998. Vol. 23. P. 257. doi 10.1023/A:1015744413792
7. Gutmann V. // *Coord. Chem. Rev.* 1976. Vol. 18. P. 225. doi 10.1016/S0010-8545(00)82045-7
8. Bobicz D., Kristiansson O., Persson I. // *Dalton Trans.* 2002. P. 4201. doi 10.1039/B204128F
9. Bull M. E. // *Inorg. Chem.* 1963. Vol. 2. P. 303. doi 10.1021/ic50006a016
10. Moore C., Daley C., Rheingold A. // *CSD Commun.* 2014.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
12. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/s2053229614024218
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Solubility of Salts of *d*-Elements in Organic and Water-Organic Solvents: VII. Structure of Nickel Chloride Solvate Complex

N. A. Bogachev*, N. A. Tsyrl'nikov, A. A. Makarova, M. V. Tolmachev,
G. L. Starova, M. Yu. Skripkin, and A. B. Nikol'skii

St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia
**e-mail: n.bogachev@spbu.ru*

Received February 8, 2019; revised February 8, 2019; accepted February 14, 2019

Four complexes $[\text{Ni}(\text{DMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{DMA})_6][\text{NiCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ were isolated from the ternary aqueous-organic salt systems containing nickel chloride and *N,N*-dimethylacetamide–water and *N,N*-dimethylformamide–water binary solvents. The obtained complexes were studied by single crystal X-ray diffraction method. The formation of hydrogen bonds between the water molecules of the nickel ion's solvate sphere, chlorine ions, and free water molecules located in the cavity of the crystal structure was found.

Keywords: nickel chloride solvates, hydrogen bonds, ternary systems, nickel complex compounds