

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.271

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ
[NiL_n][B₁₀H₁₀] (L = DMF, H₂O, n = 6; L = N₂H₄, n = 3): ОБРАЗОВАНИЕ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ni₃C_{1-x}B_x

© 2020 г. Е. А. Малинина^а, Л. В. Гоева^а, Г. А. Бузанов^а, В. М. Ретивов^б,
В. В. Авдеева^а, *, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бИнститут 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_n][B₁₀H₁₀] (L = DMF, H₂O, n = 6; L = N₂H₄, 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)₆][B₁₀H₁₀] установлено образование малоизученных твердых растворов состава Ni₃C_{1-x}B_x.

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 TiB₂, ZrB₂, NiB₂ и W₂B₅ 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 триэтиламония $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ 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 cm^{-1} , разрешение 1 cm^{-1} . Отнесение колебательных частот в ИК-спектрах конечных продуктов приведено в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли 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 0.01125°.

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

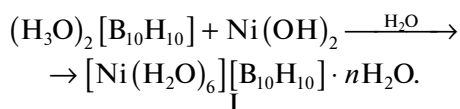
В продолжение исследований по получению бинарных боридов из координационных соединений переходных металлов с легко уходящими лигандами [25–27] нами были синтезированы и изучены комплексы состава $[\text{NiL}_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, где $L = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}, n = 6$; $L = \text{N}_2\text{H}_4,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

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

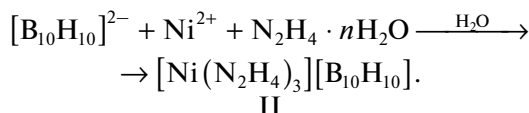
| Соединение | $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ | $\nu(\text{NH})$ | $\nu(\text{BH})$ | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | $\delta(\text{НОН})$ | $\delta(\text{HNN})$ | $\delta(\text{ВВН})$ |
|------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| I | 3600–3100 | – | 2480 | – | 1648, 1597 | – | 1038 |
| I ¹¹⁰ | 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 $\delta(\text{ВВН})$.

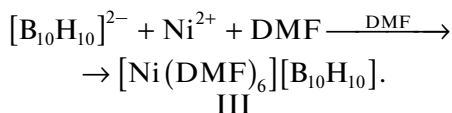
Гексааквакомплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (I) получали нейтрализацией 20%-ного водного раствора $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ гидроксидом никеля(II).



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 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 H_2O . 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 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 см^{-1} , которая отсутствует в спектре некоординированных или моستيковых 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 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 I¹¹⁰). 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 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 I¹¹⁰ 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.

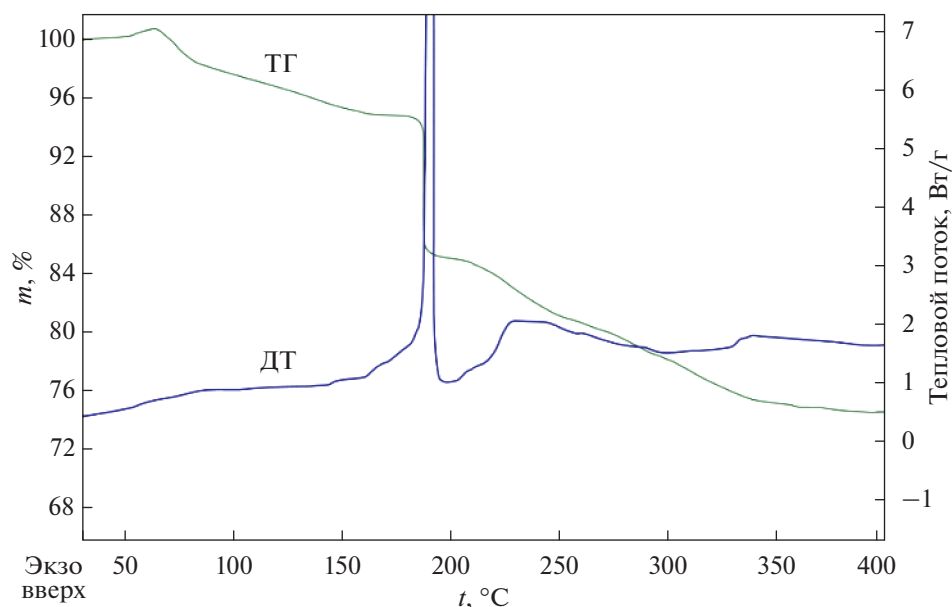


Рис. 1. Термограмма комплекса II.

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 привести 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

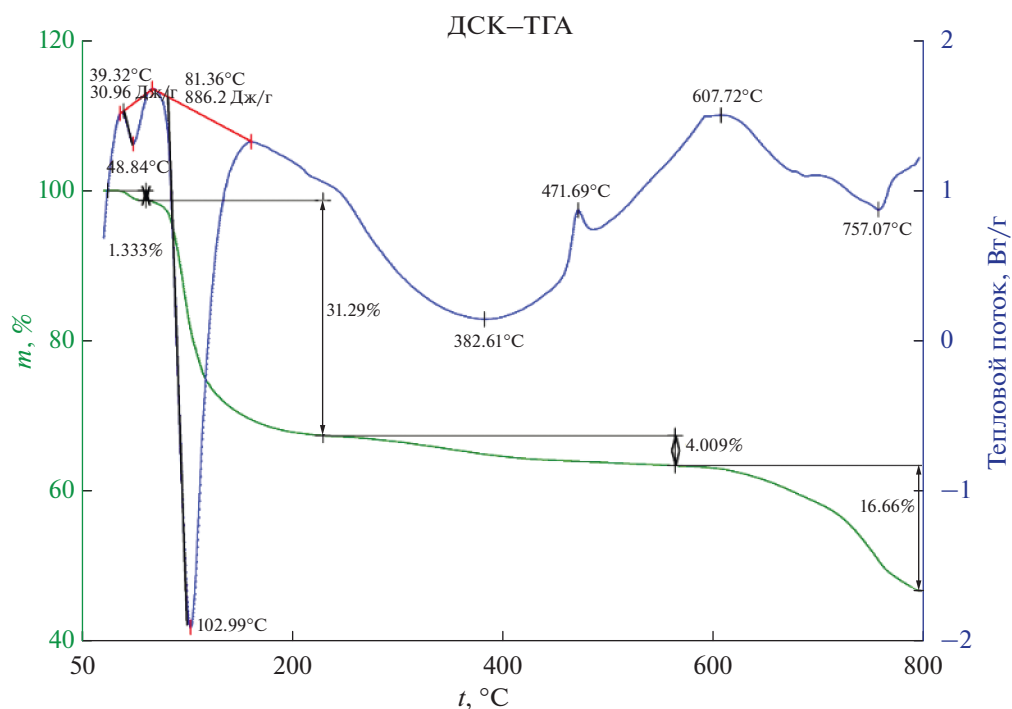
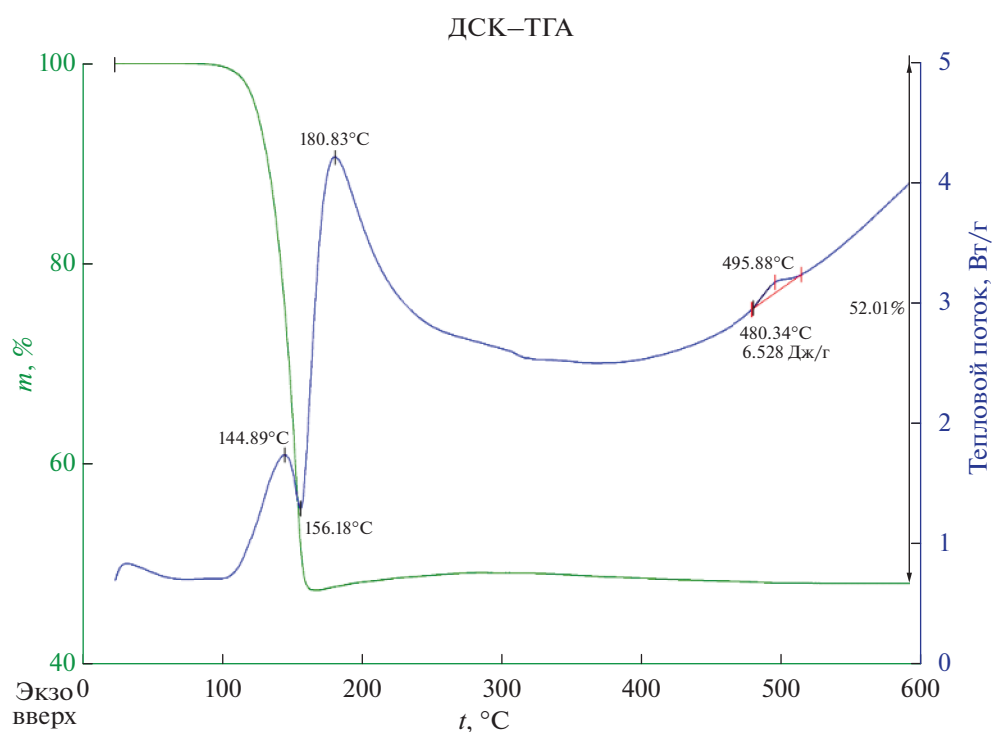
Рис. 2. Термограмма комплекса I¹⁰.

Рис. 3. Термограмма комплекса III.

Ni_3C 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 Ni_3C и $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ сдвинуты в сторону меньших значений углов 2θ по сравнению с референсными

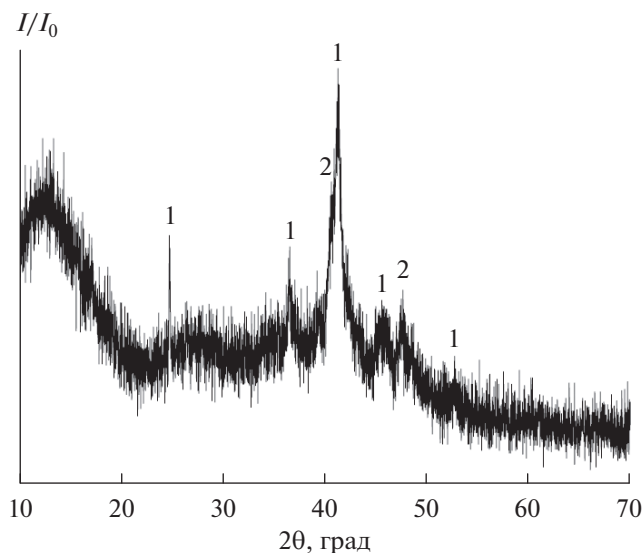


Рис. 4. Рентгенограмма продукта пиролиза $\text{III}_{\text{аргон}}^{600}$.
1 – фаза Ni_3C , 2 – фаза $\text{Ni}_{0,98}\text{C}_{0,02}$.

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°C) приводит к формированию структурированной борид-оксидной фазы [26].

Согласно данным ИК-спектроскопии, продукт термолитиза $\text{III}_{\text{аргон}}^{600}$ (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 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 см^{-1} , которые легко ассоциируются продуктом термолитиза при наличии в нем BO_4 -групп. Кроме того, в спектре отсутствует полоса $\nu(\text{BO})$ при 850 см^{-1} , характерная для оксидов бора B_2O_3 . В области валентных колебаний связей $\nu(\text{BB})$ присутствуют два максимума при 1162 и 1097 см^{-1} , что соответствует наличию боридной фазы в образце. Аналогичные полосы поглощения наблюдаются в спектрах продуктов термолитиза соединений кобальта, где установлено наличие борид-оксидной фазы [26] (рис. 5, кривая 2), и в спектре борида гафния (рис. 5, кривая 1).

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

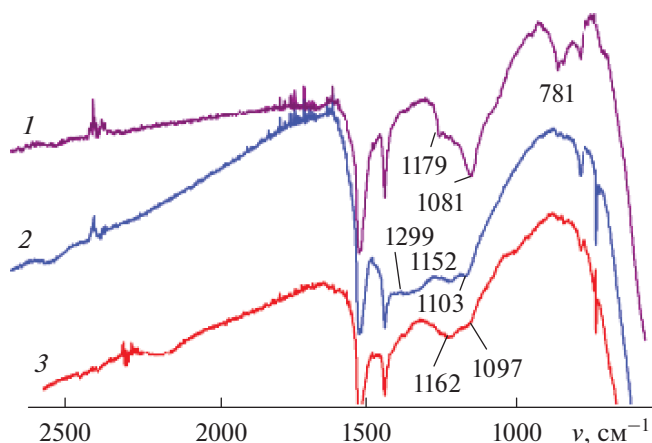


Рис. 5. ИК-спектры HfB_2 (1) и продуктов термолитиза: образца $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, прогретого в аргоне при 650°C (2), и образца $\text{III}_{\text{аргон}}^{600}$ (3).

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.