

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
АНИОНА $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ С ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

© 2023 г. А. В. Голубев^{a,*}, А. С. Кубасов^a, А. Ю. Быков^a, Е. Ю. Матвеев^b, Н. А. Саркисов^b,
И. В. Новиков^b, П. С. Стародубец^c, Н. А. Романов^c, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

^bМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

^cРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: golalekseival@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Предложен новый способ получения имидазолиевых солей перхлорированного клозо-декаборатного аниона $(RMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ ($R = H, n\text{-Et}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_8H_{17}$). Синтез этих соединений может быть осуществлен простыми реакциями обмена между калиевой солью декахлор-клозо-декаборатного аниона $K_2[B_{10}Cl_{10}]$ и хлоридами производных имидазоля. С помощью рентгеноструктурного анализа и анализа поверхности Хиршфельда исследованы кристаллические упаковки и межмолекулярные взаимодействия для соединений $(EMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ и $(BMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$. Анионы $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в кристаллической решетке этих соединений связаны сеткой слабых взаимодействий $Cl\cdots Cl$ с расстоянием между атомами хлора 2.246–3.623 Å.

Ключевые слова: кластеры бора, перхлорированные производные, клозо-декаборатный анион, ионные жидкости, РСА

DOI: 10.31857/S0044457X22602322, **EDN:** UFNNUM

ВВЕДЕНИЕ

Слабокоординирующие анионы играют важную роль в современной фундаментальной и прикладной химии [1]. Они находят применение в качестве стабилизирующих ионов для реакционноспособных катионов, таких как Et_3Si^+ , Et_2Al^+ и др. [2–4], или как компоненты ионных жидкостей [5–8]. Одними из таких анионов являются высшие клозо-боратные анионы и их производные [9–15]. Данные анионы обладают рядом уникальных свойств, что позволяет найти им различное применение [16–18]. В настоящее время известно достаточно большое количество соединений на их основе, которые можно считать ионными жидкостями [19, 20].

Известно, что главным отличием ионных жидкостей от кристаллических соединений является слабое кулоновское взаимодействие между ионами [21–23], приводящее к слабой координации между ними. Исследование этих возможных взаимодействий с помощью современных методов анализа, как экспериментальных, так и теоретических, позволит лучше узнать и в дальнейшем

предсказать наиболее подходящие катион/анионные составы.

Одними из катионов для исследований клозоборатных анионов в качестве компонентов ионных жидкостей являются имидазолиевые катионы. Первыми объектами исследований подобных составов были клозо-декаборатный $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и клозо-додекаборатный $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -анионы [24] и их пергалогенированные аналоги $[B_nHal_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) [25–28]. Однако наличие двойного отрицательного заряда не позволило раскрыть их перспективность. Другими объектами исследований являлись карбораны и их производные $[RCB_{11}H_{11}]^-$ [29]. Один из способов модификации кластерных анионов бора – введение экзополиэдрического заместиеля, что позволяет не только изменить общий заряд системы до -1 , но и добиться необходимых физико-химических свойств [30–34]. В связи с этим данные анионы также были исследованы как перспективные компоненты ионных жидкостей [35].

В настоящей работе представлен новый способ получения солей перхлорированного клозо-декаборатного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ с рядом имидазолие-

вых катионов: МИМ (метилимидазолий), ЕМИМ (1-этил-3-метилимидазолий), ВМИМ (1-бутил-3-метилимидазолий), МОИМ (1-метил-3-октилимида золий). Кроме того, методами рентгено структурного анализа и анализа поверхности Хиршфельда исследованы кристаллические упаковки и межмолекулярные взаимодействия соединений $(\text{EMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $(\text{BMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, что позволит расширить понимание слабых межмолекулярных взаимодействий в соединениях подобного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ был получен по известной методике [36]. $(\text{MIM})\text{Cl}$ (95%, Aldrich), $(\text{EMIM})\text{Cl}$ (98%, Aldrich), $(\text{BMIM})\text{Cl}$ (98%, Aldrich), $(\text{MOIM})\text{Cl}$ (97%, Aldrich) и ацетонитрил являлись коммерческими препаратами и не требовали дополнительной очистки.

Элементный анализ на углерод, водород и азот проводили на автоматическом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba).

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфракалом ФТ-08 (НПФФП “Люмекс”) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в тетрахлорметане CCl_4 .

Спектры ^{11}B , ^1H , ^{13}C ЯМР растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 96.32, 300.3, 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсиликан и эфират трехфтористого бора.

Рентгеноструктурные исследования. Кристаллы солей $(\text{EMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $(\text{BMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, пригодные для рентгеноструктурных исследований, получали медленным парофазным насыщением ацетонитрильного раствора диэтиловым эфиром при температуре $+4^\circ\text{C}$. Набор дифракционных отражений получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture ($\lambda\text{Mo}K_\alpha$, графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [37]. Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [38]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода CH - и BH -групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}(U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома (1.5 $U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты выполнены с использованием программы SHELXTL [39]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [40].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структур приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2226235, 2226236).

Анализ поверхности Хиршфельда был выполнен с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [41]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности и d_{norm} : поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от -0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а. е.

Синтез $(\text{MIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (1). К раствору соли MIMCl (87.7 мг, 0.74 ммоль) в ацетонитриле медленно приливали раствор соли $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ (200 мг, 0.37 ммоль) в ацетонитриле, после чего образовавшийся мелкодисперсный осадок отфильтровывали, а раствор упаривали на роторном испарителе. К полученному остатку приливали 10 мл этилацетата и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали (2×10 мл) диэтиловым эфиром. Получено 204.2 мг (0.32 ммоль) $(\text{MIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Выход 88%. Ниже приведены результаты элементного анализа для $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{N}_4$. Найдено, %: C 15.13; H 2.18; N 8.79. Вычислено, %: C 15.28; H 2.24; N 8.91. ^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , δ, м. д.): -4.2 (s, 2B, B1, B10), -11.3 (s, 8B, B2–B9). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ, м. д.): 10.1 (s, 2H, NH), 8.96 (s, 2H, NCHN), 7.26 (s, 2H, CH), 7.24 (s, 2H, CH), 3.82 (s, 6H, NCH₃). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ, м. д.): 136.5 (NCHN), 123.4 (CH), 121.5 (CH), 36.2 (NCH₃). ИК-спектр (CCl_4 , ν, cm^{-1}): 3349, 3154, 3118, 1562, 1471, 1161, 1002, 832, 743, 620, 522.

Синтез $(\text{EMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (2). Реакцию проводили аналогично вышеописанной методике для соединения 1. Из EMIMCl (108.4 мг, 0.74 ммоль) и $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ (200 мг, 0.37 ммоль) было получено 230.4 мг (0.34 ммоль) $(\text{EMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Выход составил 91%. Ниже приведены данные элементного анализа для $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{N}_4$. Найдено, %: C 20.91; H 3.15; N 8.11. Вычислено, %: C 21.04; H 3.24; N 8.18. ^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , δ, м. д.): -4.2 (s, 2B, B1, B10), -11.3 (s, 8B, B2–B9). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ, м. д.): 8.96 (s, 2H, NCHN), 7.26 (s, 2H, CH), 7.24 (s, 2H, CH), 4.30 (m, 4H, NCH₂), 3.98 (s, 6H, NCH₃), 1.56 (t, 6H, NCH₂CH₃). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ, м. д.): 136.5 (NCHN), 123.4 (CH), 121.5 (CH), 45.5 (NCH₂), 36.7 (NCH₃), 13.8 (NCH₂CH₃). ИК-спектр (CCl_4 , ν, cm^{-1}): 3149, 3115, 2961, 2932, 2876, 2861, 1564, 1468, 1160, 1003, 835, 742, 619, 520.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для структур 2 и 3

Соединение	2 (EMIM) ₂ [B ₁₀ Cl ₁₀]	3 (BMIM) ₂ [B ₁₀ Cl ₁₀]
Брутто-формула	C ₂₆ H ₄₇ B ₂₀ Cl ₂₀ N ₉	C ₁₆ H ₃₀ B ₁₀ Cl ₁₀ N ₄
<i>M</i>	1410.92	741.04
<i>T</i> , К	150	100.00
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i>
<i>a</i> , Å	18.116(4)	10.360(3)
<i>b</i> , Å	10.013(2)	19.804(7)
<i>c</i> , Å	35.185(7)	33.572(19)
α, град	90	74.67(2)
β, град	100.838(9)	88.83(2)
γ, град	90	85.973(12)
<i>V</i> , Å ³	6269(2)	6627(5)
<i>Z</i>	4	8
ρ _{расч} , г/см ³	1.495	1.486
μ, мм ⁻¹	0.906	0.860
<i>F</i> (000)	2824.0	2992.0
Излучение, нм	MoK _α ($\lambda = 0.71073$)	MoK _α ($\lambda = 0.71073$)
Интервал углов 2θ, град	4.234–60.06	3.774–53.842
Отражений собрано	40478	54156
Число независимых отражений	16893 [<i>R</i> _{int} = 0.0313, <i>R</i> _{sigma} = 0.0430]	28216 [<i>R</i> _{int} = 0.0374, <i>R</i> _{sigma} = 0.0602]
<i>GOOF</i>	1.099	1.048
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₀	<i>R</i> ₁ = 0.0520, <i>wR</i> ₂ = 0.1097	<i>R</i> ₁ = 0.0683, <i>wR</i> ₂ = 0.1497
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	<i>R</i> ₁ = 0.0653, <i>wR</i> ₂ = 0.1165	<i>R</i> ₁ = 0.0867, <i>wR</i> ₂ = 0.1598

Синтез (BMIM)₂[B₁₀Cl₁₀] (3). Реакцию проводили аналогично вышеописанной методике для соединения 1. Из BMIMCl (129.1 мг, 0.74 ммоль) и K₂B₁₀Cl₁₀ (200 мг, 0.37 ммоль) было получено 246.6 мг (0.33 ммоль) (BMIM)₂[B₁₀Cl₁₀]. Выход составил 90%. Ниже приведены данные элементного анализа для C₁₆H₃₀B₁₀Cl₁₀N₄. Найдено, %: C 25.81; H

3.99; N 7.43. Вычислено, %: C 25.93; H 4.08; N 7.56. ¹¹B ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м. д.): –4.2 (s, 2B, B1, B10), –11.3 (s, 8B, B2–B9). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м. д.): 8.98 (s, 2H, NCH₂), 7.23 (s, 2H, CH), 7.22 (s, 2H, CH), 4.25 (m, 4H, NCH₂), 3.98 (s, 6H, NCH₃), 1.88 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.26 (m, 4H, N–CH₂CH₃), 0.98 (t, 6H, N–CH₃). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN, δ,

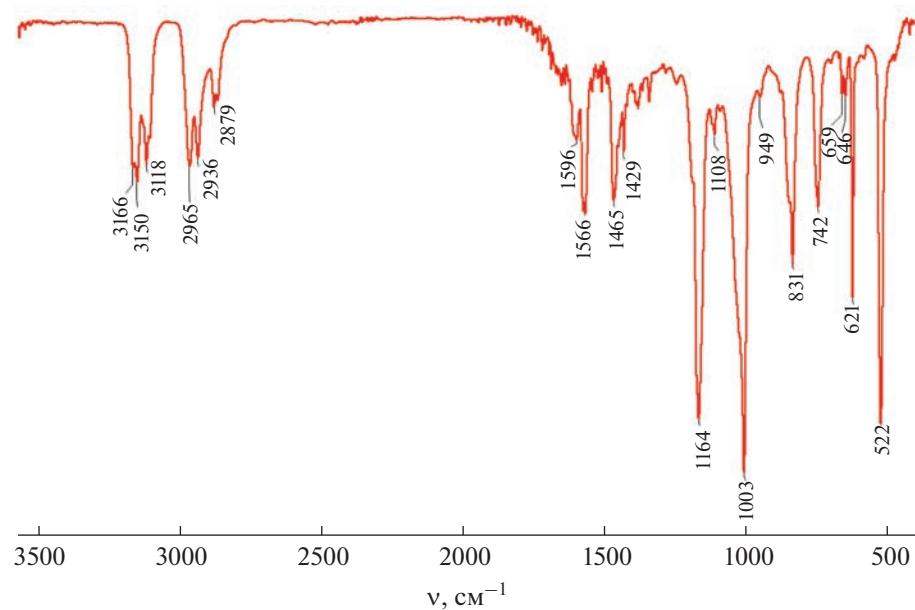
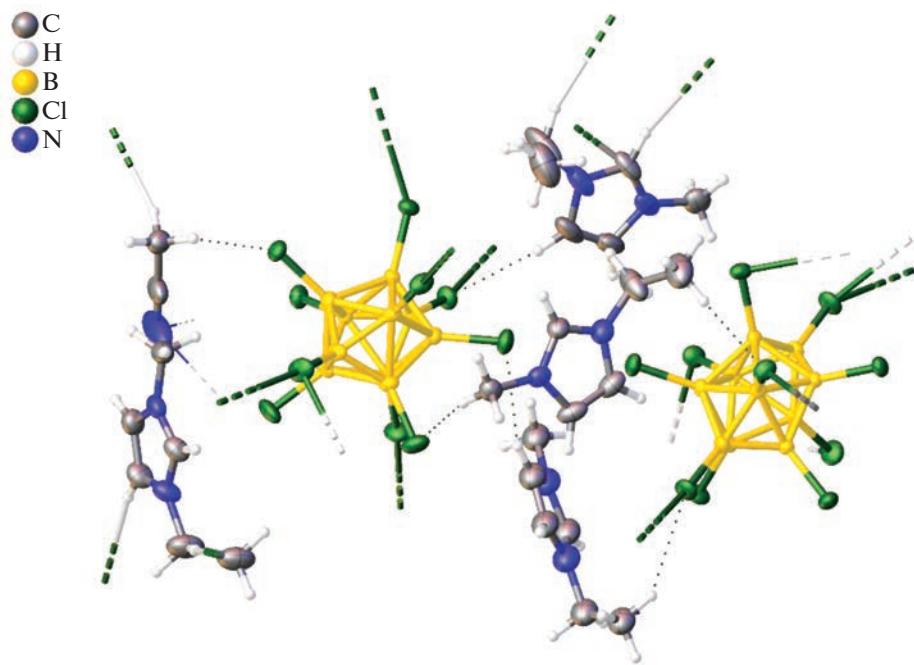
Рис. 1. ИК-спектр соединения $(\text{BMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$.

Рис. 2. Кристаллографически независимая часть моноклинной элементарной ячейки соединения 2.

м. д.): 136.8 ($\underline{\text{NCHN}}$), 123.4 ($\underline{\text{CH}}$), 121.8 ($\underline{\text{CH}}$), 50.1 ($\underline{\text{NCH}_2}$), 36.8 ($\underline{\text{NCH}_3}$), 32.1 ($\text{NCH}_2\underline{\text{CH}_2}$), 19.5 ($\text{N}-\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$), 13.3 ($\text{N}-\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$). ИК-спектр (CCl_4 , ν, cm^{-1}): 3166, 3150, 3118, 2965, 2879, 1596, 1566, 1465, 1429, 1164, 1108, 1003, 949, 831, 742, 659, 646, 621, 522.

Синтез $(\text{MOIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (4). Реакцию проводили аналогично вышеописанной методике для соединения 1. Из MOIMCl (170.6 мг, 0.74 ммоль)

и $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ (200 мг, 0.37 ммоль) было получено 307.7 мг (0.32 ммоль) $(\text{MOIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Выход 88%. Ниже приведены данные элементного анализа для $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}\text{N}_4$. Найдено, %: С 30.32; Н 4.79; Н 5.77. Вычислено, %: С 30.48; Н 4.90; Н 5.92. ^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м. д.): -4.2 (s, 2B, B1, B10), -11.3 (s, 8B, B2-B9). ^1H ЯМР-спектр

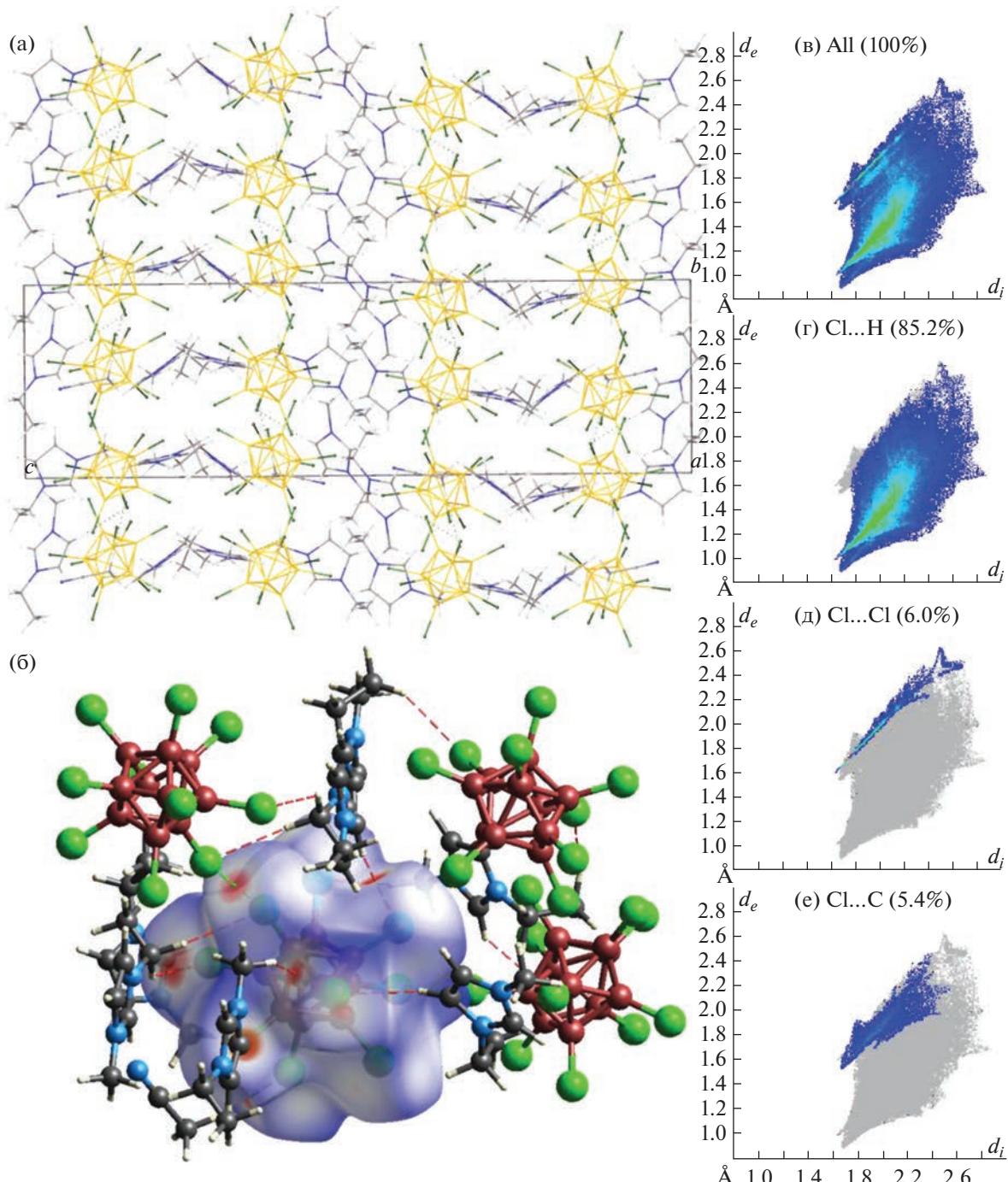


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки (а), d_{norm} поверхность Хиршфельда комплекса аниона $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ в соли 2 (б), 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (в) и границы контактов $\text{Cl} \dots \text{H}$ (г), $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ (д) и $\text{Cl} \dots \text{C}$ (е).

(CD_3CN , δ , м. д.): 8.97 (s, 2H, NCHN), 7.24 (s, 2H, CH), 7.22 (s, 2H, CH), 4.25 (m, 4H, NCH_2), 3.97 (s, 6H, NCH_3), 1.88 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.26 (m, 16H, $\text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 0.97 (t, 6H, $\text{N}-\text{CH}_3$). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м. д.): 136.8 (NCHN), 123.4 (CH), 121.8 (CH), 50.1 (NCH_2), 36.8 (NCH_3), 32.1 (NCH_2CH_2), 31.0–24.0 ($\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.5 ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.3 ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$). ИК-спектр (CCl_4 ,

ν , cm^{-1}): 3148, 3116, 2967, 2933, 2878, 2861, 1566, 1467, 1166, 1003, 832, 743, 618, 519.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез. Для проведения стандартных реакций обмена катионов использовали растворимые в ацетонитриле калиевые соли перхлорированного

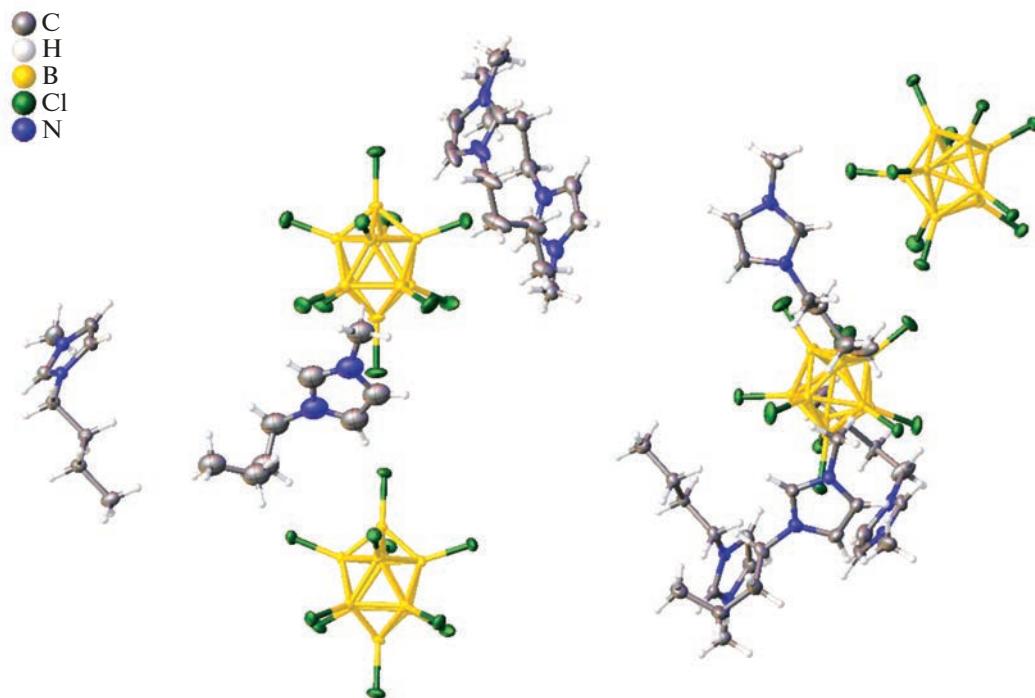


Рис. 4. Кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки соединения 3.

клозо-декаборатного аниона $K_2[B_{10}Cl_{10}]$ с соответствующими хлоридами производных имидазолия

$(RMIM)Cl$ ($R = H, n\text{-Et}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_8H_{17}$). Общая схема синтеза приведена ниже:

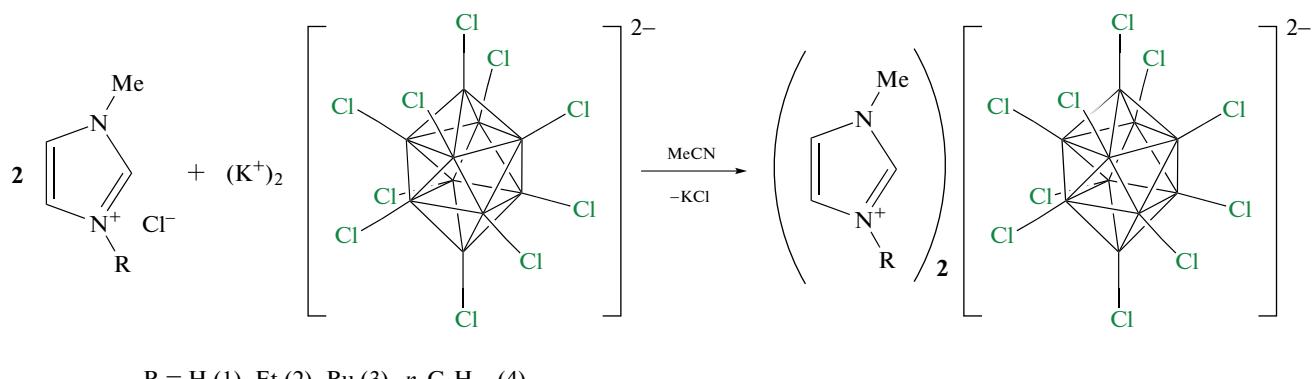


Схема 1. Схема синтеза имидазолиевых солей перхлорированного клозо-декаборатного аниона.

Образовавшийся твердый хлорид калия KCl отфильтровывали, а фильтрат упаривали на роторном испарителе и обрабатывали этилацетатом на ультразвуковой ванне. Полученный осадок отфильтровывали и полностью высушивали в вакууме масляного насоса. Чистоту конечных соединений подтверждали данными CHN -элементного анализа.

В ИК-спектре конечного соединения, например $(BMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ (рис. 1), наблюдаются две группы полос, которые можно отнести к катионной и анионной частям. Полосы в области 3170–2870 cm^{-1} являются характеристичными для ва-

лентных колебаний $C\text{--H}$, полоса при 831 cm^{-1} отвечает валентным колебаниям $C\text{--N}$, а полосы в области 1600–600 cm^{-1} относятся к структурным колебаниям в катионе $(BMIM)^+$ [42]. Для аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ наблюдаются три интенсивные полосы при 1164, 1003 и 522 cm^{-1} , характеристичные для колебаний $B\text{--Cl}$ [15].

Таким образом, данный метод синтеза позволяет получать интересные нас соединения с перхлорированным клозо-декаборатным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$.

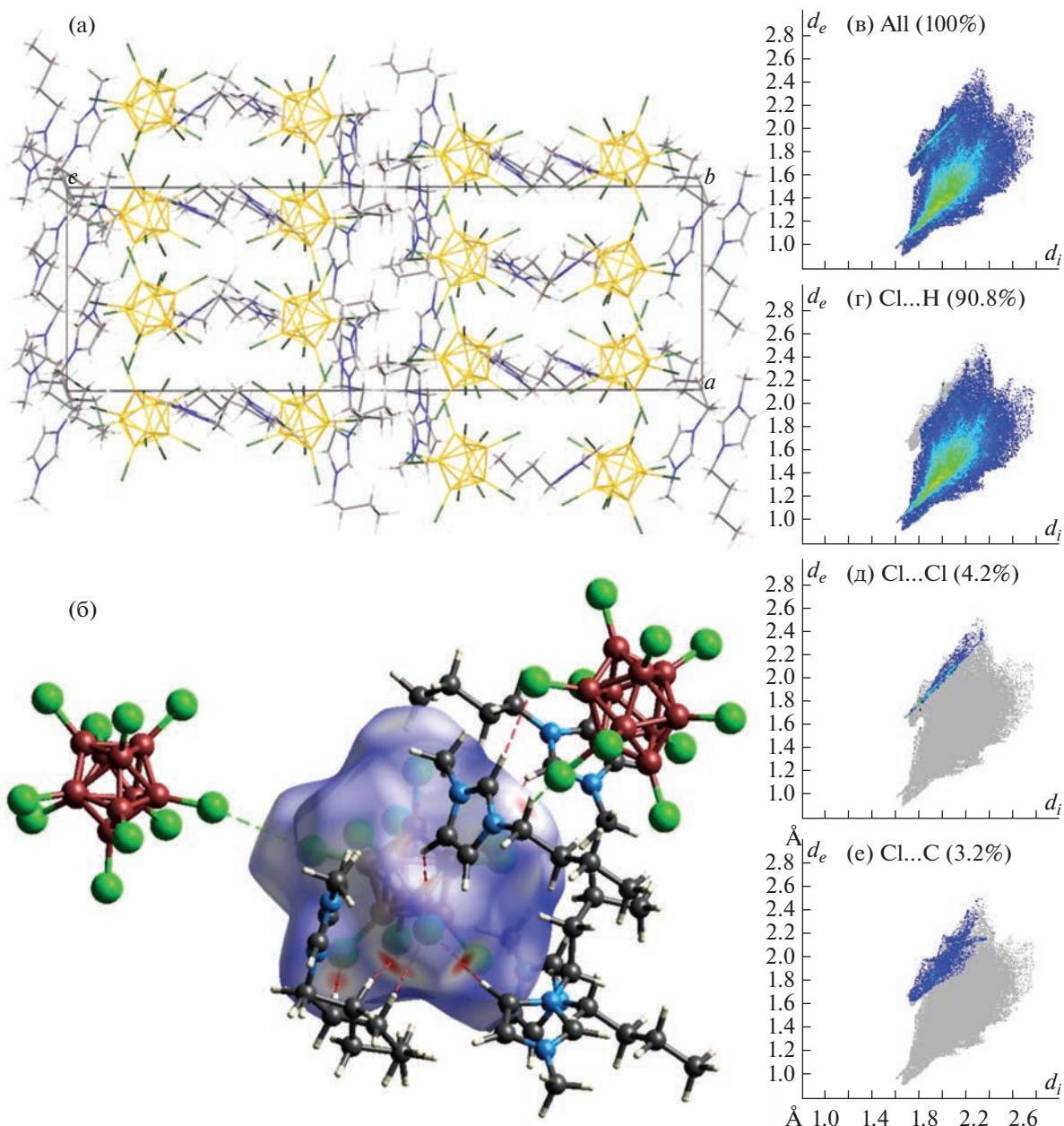


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки (а), d_{norm} поверхность Хиршфельда комплекса аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в соли 3 (б), 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (в) и границы контактов $Cl \dots H$ (г), $Cl \dots Cl$ (д) и $Cl \dots C$ (е).

с высоким выходом и использовать катионы имидазолия с заместителями различного строения.

Рентгеноструктурный анализ и анализ поверхности Хиршфельда. Моноклинная элементарная ячейка ($P2_1/c$) соли 2 содержит четыре катиона $(EMIM)^+$, два аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и молекулу ацетонитрила (рис. 2). Один из катионов разупорядочен по двум позициям с заселенностями 0.5 : 0.5. Этильная группа второго катиона разупорядочена с заселенностями 0.512 : 0.488. Додекахлор-клоэдекаборатный анион образует слабые контакты

$Cl \dots Cl$ с соседними анионами (расстояния $Cl - Cl$ лежат в диапазоне 3.246–3.420 Å) и контакты $H \dots Cl$ с катионами имидазолия.

В кристалле соли 2 образуются катионно-анионные слои, параллельные плоскости *ab*. Анионы в слое связаны слабыми взаимодействиями $Cl \dots Cl$, которые показаны на поверхности Хиршфельда аниона в виде красных пятен и пунктирных зеленых линий на рис. 2а. На 2D-развертке поверхности Хиршфельда аниона контакты $Cl \dots Cl$ представлены в виде острого зубца с наименьшими значениями d_e

и d_i , равными 1.6 Å. На данный тип взаимодействий приходится 6% поверхности Хиршфельда аниона, в то время как наибольший процент взаимодействий (85.2%) приходится на контакты Cl...H, на контакты Cl...C приходится 5.4% взаимодействий, а на контакты Cl...N – 3.3% (рис. 3).

Кристаллографически независимая часть триклиновой элементарной ячейки ($P-1$) соли **3** содержит четыре независимых аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и восемь катионов (BMIM) $^+$, один из которых разупорядочен по двум позициям с заселенностью 0.5 : 0.5, а бутильная группа второго разупорядочена по двум позициям (рис. 4). Как и в описанном выше соединении, в соли **3** анионы связаны слабыми взаимодействиями Cl...Cl, расстояния Cl...Cl лежат в диапазоне 3.306–3.623 Å.

Аналогично соли **2** при упаковке в соли **3** образуются катионно-анионные слои, параллельные плоскости *ab* (рис. 4a). Анионы образуют цепочки, связанные контактами Cl...Cl, вдоль оси *a*, которые представлены на поверхности Хиршфельда аниона в виде красных пятен и показаны пунктирными зелеными линиями. Среднее значение d_e и d_i немного больше, чем в соли **2**, и составляет 1.65 Å, на контакты Cl...Cl также приходится меньший процент поверхности аниона (4.2%), в то время как на контакты Cl...H – 90.8%, что на 5.6% больше, чем в соли **2**. На контакты Cl...C приходит ся 3.2% поверхности Хиршфельда аниона (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый простой способ получения имидазолиевых солей декахлор-клоzo-декаборатного аниона $(RMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ ($R = H, n\text{-Et}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_8H_{17}$). Исследование некоторых полученных целевых соединений с помощью рентгеноструктурного анализа для соединений **2** и **3** показало, что в элементарной ячейке наблюдается наличие нескольких анионов и катионов, обусловленное стерической затрудненностью ионов в структуре, что в результате приводит к снижению способности этих соединений к кристаллизации. Это, в свою очередь, говорит об уменьшении межмолекулярных взаимодействий и приводит к снижению температуры плавления данных соединений. Изучение полученных кристаллических упаковок с помощью анализа поверхности Хиршфельда для аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ показало, что наблюдается наличие слабых межмолекулярных взаимодействий между анионами и катионами, которые образованы контактами Cl...Cl, Cl...H, Cl...C, Cl...N.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-207.2022.1.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Krossing I., Raabe I.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 16. P. 2066.
<https://doi.org/10.1002/anie.200300620>
- Kessler M., Knapp C., Sagawa V. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 11. P. 5223.
<https://doi.org/10.1021/ic100337k>
- Kim K.C., Reed C.A., Long G.S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 26. P. 7662.
<https://doi.org/10.1021/ja0259990>
- Knapp C.* // Compr. Inorg. Chem. II. 2013. V. 1. P. 651.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00125-X>
- Zhu Y., Hosmane N.S.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 38. P. 4369.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700553>
- Martínez-Palou R.* // Mol. Divers. 2010. V. 14. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1007/s11030-009-9159-3>
- El Abedin S.Z., Pölleth M., Meiss S.A. et al.* // Green Chem. 2007. V. 9. № 6. P. 549.
<https://doi.org/10.1039/b614520e>
- Zhao D., Liao Y., Zhang Z.D.* // Clean – Soil, Air, Water. 2007. V. 35. № 1. P. 42.
<https://doi.org/10.1002/clen.200600015>
- Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149.
<https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al.* // Crystal. 2016. V. 6. № 5. P. 60.
<https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
- Golubev A.V., Kubasov A.S., Turyshev E.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1333.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090041>
- Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
- Ivanov S.V., Davis J.A., Miller S.M. et al.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 15. P. 4489.
<https://doi.org/10.1021/ic0344160>
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1673.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 8. P. 519.
<https://doi.org/10.1134/S1070328421080017>
- Stogniy M.Y., Bogdanova E.V., Anufriev S.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 10. P. 1537.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600848>
- Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 1. P. 28.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
- Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 628.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
- Sivaev I.B.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. V. 53. № 6–7. P. 638.
<https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>

20. *Green M.D., Long T.E.* // *Polym. Rev.* 2009. V. 49. № 4. P. 291.
<https://doi.org/10.1080/15583720903288914>
21. *Markiewicz R., Klimaszyk A., Jarek M. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 11. P. 5935.
<https://doi.org/10.3390/ijms22115935>
22. *Pádua A.A.H., Costa Gomes M.F., Canongia Lopes J.N.A.* // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. № 11. P. 1087.
<https://doi.org/10.1021/ar700050q>
23. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 546.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040105>
24. *Jiao N., Zhang Y., Liu L. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. № 26. P. 13341.
<https://doi.org/10.1039/c7ta04038e>
25. *Nieuwenhuyzen M., Seddon K.R., Teixidor F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 3. P. 889.
<https://doi.org/10.1021/ic801448w>
26. *Belletire J.L., Schneider S., Shackelford S.A. et al.* // *J. Fluor. Chem.* 2011. V. 132. № 11. P. 925.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.07.009>
27. *Zhou N., Zhao G., Dong K. et al.* // *RSC Adv.* 2012. V. 2. № 26. P. 9830.
<https://doi.org/10.1039/c2ra21700g>
28. *Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. P. 1639.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110073>
29. *Larsen A.S., Holbrey J.D., Tham F.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 30. P. 7264.
<https://doi.org/10.1021/ja0007511>
30. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Zhurenko S.V. et al.* // *Polyhedron.* 2021. V. 210. P. 115514.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115514>
31. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Y. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 12. P. 8592.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00516>
32. *Matveev E.Y., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 7. P. 776.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
33. *Matveev E.Y., Levitskaya V.Y., Novikov S.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 1928.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601532>
34. *Burdenkova A.V., Zhdanov A.P., Klyukin I.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. P. 1616.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110036>
35. *Justus E., Rischka K., Wishart J.F. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2008. V. 14. № 6. P. 1918.
<https://doi.org/10.1002/chem.200701427>
36. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Vologzhanina A.V. et al.* // *Polyhedron.* 2016. V. 117. P. 561.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.016>
37. *SAINT*, Bruker AXS Inc.: Madison (WI), USA 2018
38. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
39. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № Md. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
40. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
41. *Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2021. V. 54. P. 1006.
<https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
42. *Dharaskar S.A., Varma M.N., Shende D.Z. et al.* // *Sci. World J.* 2013. V. 2013. № 395274. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2013/395274>