

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.882:54.022:546.12:546.03

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИОКТАЭДРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА  $Cs_3Nb_2I_9$ С.Б. Артёмкина<sup>1,2</sup>, Н.Г. Наумов<sup>1,2</sup>, А.В. Вировец<sup>1</sup>, В.А. Далецкий<sup>1</sup>,  
С.Г. Козлова<sup>1,2</sup>, В.Е. Фёдоров<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: artem@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 7 февраля 2012 г.

Кластерный комплекс  $Cs_3Nb_2I_9$  получен по высокотемпературной реакции ниобия, иода и иодида цезия. Расшифрована его кристаллическая структура: тригональная пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ,  $a = 8,2463(3)$ ,  $c = 19,5419(14)$  Å,  $V = 1150,84(10)$  Å<sup>3</sup>,  $R(F) = 0,0614$ . Полученное соединение в области температур 70—290 К характеризуется температурно-независимым парамагнетизмом.

**Ключевые слова:** ниобий, кластер, синтез, кристаллическая структура, магнитные свойства, спин-орбитальное взаимодействие.

Синтез, структурные и магнитные исследования комплексов  $Cs_3Nb_2X_9$  ( $X = Cl, Br, I$ ) впервые были представлены в работе [1]. Авторы определили параметры элементарных ячеек и длины связей металл—металл методом порошковой дифракции. Основным результатом магнитных измерений оказалось существование двух неспаренных электронных спинов. Однако в родственном соединении  $(Et_4N)_3[Nb_2Cl_9]$  было обнаружено, что соединение также обладает парамагнитными свойствами, но парамагнетизм является температурно-независимым и характеризуется синглетным спиновым состоянием [2].

В настоящей работе уточнена методика синтеза  $Cs_3Nb_2I_9$ , проведено исследование кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа на монокристалле с занесением полученных данных в структурную базу данных ICSD; определены магнитные свойства  $Cs_3Nb_2I_9$ . Расчеты электронного строения комплекса  $[Nb_2I_9]^{3-}$ , которые позволили прояснить природу парамагнетизма, стали доступны только с появлением современных подходов квантовой химии.

**Синтез  $Cs_3Nb_2I_9$ .** 158 мг (1,70 ммоль) порошка ниобия, 647 мг (2,55 ммоль) иода и 662 мг (2,55 ммоль) иодида цезия помещали в откачанную и запаянную кварцевую ампулу. Ампулу (длина 15 см, внутренний диаметр 0,9 см) нагревали в печи до 630 °С в течение 10 ч, держали 3 суток. Охлаждали печь со скоростью 50°/ч. Выход 1280 мг (87 %). Порошковая дифрактограмма образца имеет хорошее совпадение с расчетом по рентгеноструктурным данным.

**Рентгеноструктурный анализ.** Значения интенсивности отражений измерены на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с детектором 4K CCD при комнатной температуре с использованием излучения  $MoK_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å) графитового монохроматора [3]. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [4] (коэффициент поглощения 17,721 мм<sup>-1</sup>). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по программам SHELXS-97/SHELXL-97 [5]. Полные структур-