

ハロゲン架橋金属錯体化学の最近の進展

(東北大院理¹) ○脇坂 聖憲¹・高石 慎也¹・山下 正廣¹

Latest progress on halogen-bridged metal complex chemistry

(¹Graduate School of Science, Tohoku University) ○Masanori Wakizaka,¹ Shinya Takaishi,¹ Masahiro Yamashita¹

Halogen-bridged metal complexes (MX-Chains) are molecular chains having the one-dimensional (1D) electronic system.^[1] They have been researched for more than 100 years and several hundred kinds of compounds have been synthesized. Their 1D electronic systems are unique; namely, electron-electron repulsion energy and electron-phonon interaction energy competes to afford semiconductive Mott insulators or Peierls insulators. Recently, the heterostructure composed from the Mott insulator of Ni-Br chains and the Peierls insulator of Pd-Br chains was reported.^[2] Additionally, the orthogonal grade-separated structure of the Pt MX-Chain was reported.^[3] These structures would be well models of 1D heterojunctions and 1D nanowiring.

Keywords : *Halogen-bridged metal complexes, Mott insulator, Peierls insulator, Heterostructure, Orthogonal chains*

ハロゲン架橋金属錯体 (MX) は、金属イオンとハロゲン化物イオンが交互に並んだ分子鎖化合物である^[1]。金属の d_z^2 軌道とハロゲンの p_z 軌道が連結することで一次元電子系をつくる。Ni の MX は電子相関が強いため、平均原子価 Ni(III) のモット・ハバード (MH) 状態をとる。一方、Pd や Pt の MX は電子格子相互作用がより強く働くため、混合原子価 M(II)/M(IV) の電荷密度波 (CDW) 状態をとる。

近年、MH 状態の Ni の MX と CDW 状態の Pd の MX を電気化学的エピタキシャル法によって接合することに成功した^[2]。STM により、二種類の分子鎖が原子レベルで繋がっていることを明らかにした。マクロスケール及び原子スケールにおける一次元ヘテロ接合を解明した例はこれまでなく、その概念を実証した。

一方、CDW 状態の Pt の MX が、対アニオンに三方両錐型の $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_5]^{2-}$ を持つことで、三次元的な水素結合ネットワークによって直交鎖構造をつくることを明らかにした^[3]。通常の鎖化合物は、鎖が平行に並ぶ結晶構造をとるため、直交鎖構造は非常に珍しい。錬金術師の金と呼ばれる化合物である $\text{Hg}_{3-x}\text{AsF}_6$ は、よく知られた直交鎖であり、MX の直交鎖とは同じ空間群および同じトポロジーであることが分かった。単分子鎖の直交構造はこれまで報告例がなく、その合成に初めて成功した。

[1] M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 209–264.

[2] M. Wakizaka, S. Kumagai, H. Wu, T. Sonobe, H. Iguchi, T. Yoshida, M. Yamashita, S. Takaishi, *Nat. Commun.* **2022**, 13, 1188.

[3] H. Nakajima, H. Iguchi, S. Takaishi, T. Sato, B. K. Breedlove, R. Ishikawa, S. Kawata, Q. Wan, M. Wakizaka, M. Yamashita, *Chem. Mater.* **2023**, 35, 116–122.