

## ビス(ジチオカルボキシレート)配位子および銅イオンを基盤とする導電性フレームワークの開発

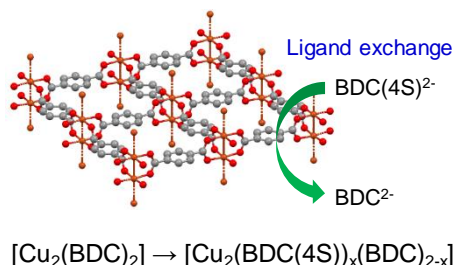
(九大院理<sup>1</sup>) ○古川 廉<sup>1</sup>・バンジャマン ルウェ<sup>1</sup>・大場正昭<sup>1</sup>

Conductive Coordination Frameworks based on Bis(dithiocarboxylate) Ligands and Copper Ions (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyushu University) ○Ren Furukawa,<sup>1</sup> Benjamin Le Ouay,<sup>1</sup> Masaaki Ohba<sup>1</sup>

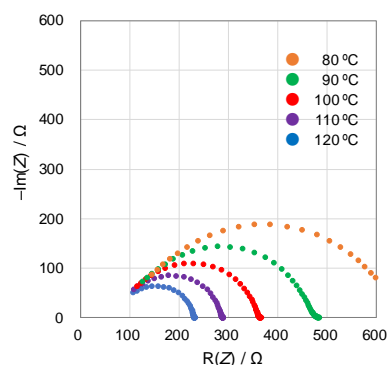
The development of electron-conductive metal-organic frameworks (MOFs) shows great promise for electrochemical applications. However, most MOFs present practically no conductivity, because of the limited orbital overlap between metals and common ligands such as carboxylates. Here, we evaluate the use of dithiocarboxylate ligands for the development of conductive MOFs. In particular, Na<sub>2</sub>BDC(4S), a bis-dithiocarboxylic analogue of sodium terephthalate (Na<sub>2</sub>BDC), was synthesized, and combined with Cu(II) ions to build conductive MOFs. The direct synthesis with Cu(II) and Na<sub>2</sub>BDC(4S) led to compounds with low crystallinity due to the high reactivity of dithiocarboxylates. On the other hand, a solid-to-solid ligand exchange strategy from preformed MOF, [Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>], allowed to modulate the reactivity, leading to materials with more regular structure and an appreciable conductivity ( $\sigma = 5.61 \times 10^{-3}$  S/cm).

**Keywords :** Metal-organic frameworks; Electron conductivity

電子伝導性金属-有機構造体 (MOF) の開発は、電気化学的応用に大きな期待を寄せている。しかし、金属イオンとカルボン酸のような一般的な配位子との結合では軌道の重なりが限られているため、ほとんどの MOF は実質的に導電性を示さない。本研究では、配位原子の軌道がより広がったジチオカルボキシレート配位子を用いて、導電性 MOF の開発を目指した。テレフタル酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>BDC) のビスジチオカルボン酸類似体 Na<sub>2</sub>BDC(4S) を合成し、Cu(II)イオンと組み合わせて導電性 MOF の合成を検討した。Cu(II) と Na<sub>2</sub>BDC(4S)との直接合成では、BDC(4S)<sup>2-</sup> の高い反応性により、結晶性の低い化合物しか得られなかった。一方、前駆体 MOF [Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>] からの配位子交換では、反応性を調節することで、より規則的な構造で導電性 ( $\sigma = 5.61 \times 10^{-3}$  S/cm) を示す固体が得られた。



**Fig. 1** Synthetic strategy for conductive MOFs with Cu(II) and BDC(4S)<sup>2-</sup>.



**Fig. 2** Impedance of conductive MOFs with Cu(II) and BDC(4S)<sup>2-</sup>.