

# 配位聚合物 $[Cu(MB)(DMF)(H_2O)_2(\mu-SO_4)]_n$ 的合成、表征及晶体结构

张秀兰<sup>a,b</sup>, 谢斌<sup>a</sup>, 蔡述兰<sup>a,b</sup>, 林肖<sup>c</sup>, 朱莎莎<sup>c</sup>

(四川理工学院 a. 功能材料研究所; b. 化学与制药工程学院; c. 材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:**合成了配位聚合物  $[Cu(MB)(DMF)(H_2O)_2(\mu-SO_4)]_n$  (MB 为苯并咪唑), 采用元素分析和紫外-可见光谱进行了表征, 并用 X 射线衍射法测定了其晶体结构。该晶体属于斜方晶系,  $Pn_21a$  空间群; 晶胞参数:  $a = 24.2574(5)\text{\AA}$ ,  $b = 17.7364(5)\text{\AA}$ ,  $c = 7.0006(2)\text{\AA}$ ,  $V = 3011.94(14)\text{\AA}^3$ ,  $D_c = 1.706\text{Mg/m}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $F(000) = 1592$ ,  $\mu = 1.63\text{mm}^{-1}$ ,  $S = 1.03$ ,  $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$ ,  $R_1 = 0.039$ ,  $wR_2 = 0.0822 [I > 2\sigma(I)]$ 。晶体结构解析表明, 配位聚合物  $[Cu(MB)(DMF)(H_2O)_2(\mu-SO_4)]_n$  的每个结构单元存在两个不对称的子单元, 每个子单元包括 1 个 Cu(II) 原子、1 个苯并咪唑、1 个 DMF、1 个  $SO_4^{2-}$  和 2 个  $H_2O$  分子; Cu(II) 原子与苯并咪唑的 1 个 N 原子、DMF 中的 1 个 O 原子、2 个  $H_2O$  分子中的 2 个 O 原子、1 个  $SO_4^{2-}$  分子中的 2 个 O 原子形成八面体六配位结构, Cu(II) 原子位于八面体的中心,  $SO_4^{2-}$  为桥联配体, 整个 Cu(II) 为拉长的八面体, 其中 O1、O5 和 O11、O12 分别位于轴向位置。两个子单元通过氢键作用形成二聚体。通过  $SO_4^{2-}$  桥联两个 Cu(II) 和分子间氢键作用形成沿  $c$  轴的一维结构。一维链通过链间氢键作用, 形成三维的网状结构。

**关键词:** 苯并咪唑; 配位聚合物; 晶体结构

**中图分类号:** O641.12

**文献标志码:** A

配位聚合物性质独特, 在配位化学与超分子化学领域中具有潜在的应用价值<sup>[1-3]</sup>。苯并咪唑类杂环化合物在配位化学中占有相当重要的地位。2-巯基苯并咪唑类化合物是一种含有两个氮原子和一个巯基的杂环化合物, 因而也具有杂环化合物的特性。其特殊的结构特性、生物活性、反应活性及优良的缓蚀性能在高性能复合材料<sup>[4-5]</sup>、生物<sup>[6-7]</sup>、医药<sup>[8-9]</sup>、金属防腐<sup>[10-11]</sup>等诸多方面有着广泛的运用。2-巯基苯并咪唑作为有机配体与金属配位, 可形成具有光电功能的配合物<sup>[12]</sup>。S 原子作为软碱, 具有配位能力强和配位多样性的特点, 易与 Cu、Ag 等软酸金属离子形成配位桥键, 因此含硫配体易与 Cu、Ag 等金属形成各种结构的配合物<sup>[13]</sup>。为了揭示不同结构的含硫配体和 Cu 的反

应特点, 本文采用具有 S、N 配位原子的 2-巯基苯并咪唑与 Cu 作用, 得到一种配位聚合物  $[Cu(MB)(DMF)(H_2O)_2(\mu-SO_4)]_n$ 。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所有试剂均为市售分析纯级, 除  $CS_2$  外均未作进一步纯化处理。

XRC-1 显微熔点测定仪(四川大学科学仪器厂), 温度计未校正; CARLO ERBA 1106 元素分析仪(意大利 Carlo-Erba 公司); TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计(北京普析公司, 测试范围为  $900 \sim 190\text{cm}^{-1}$ , 溶剂为甲醇)。

收稿日期: 2013-04-20

基金项目: 四川省科技厅项目(2011JY0052); 四川理工学院科研项目(2009xjkPL004)

作者简介: 张秀兰(1978-), 女, 四川简阳人, 实验师, 硕士, 主要从事有机合成及功能材料方面的研究, (E-mail) zxlsuse@sina.com

## 1.2 2-巯基苯并咪唑的合成 (MBI)

2-巯基苯并咪唑参照文献[14]方法合成。在三口烧瓶中加入邻苯二胺(2.16 g, 20 mmol)、氢氧化钠(0.80 g, 20 mmol)、四丁基溴化铵(0.32 g, 1 mmol)以及 100 mL 水/乙醇(4:1)的混合溶液,在 35 °C 下,30 min 内滴加二硫化碳(1.52 g, 20 mmol),升温到 40 °C 继续反应至无硫化氢放出,用醋酸酸化至中性,有大量固体析出,减压过滤,滤饼用 95% 乙醇重结晶,活性炭脱色,真空干燥得白色固体 2.53 g,产率 84.3%,熔点 300 ~ 301 °C。元素分析  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ : 实验值(理论值)% : C 55.82 (55.97), H 4.38 (4.03), N 18.98 (18.65), S 21.41 (21.35)。

## 1.3 配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{MB})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-SO}_4)]_n$ 的合成

苯并咪唑-2-硫醇钠(0.35 g, 2.0 mmol)溶于 40 mL 甲醇中,搅拌下加入  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.34 g, 2.0 mmol),立即有砖红色固体析出,在 40 °C 下继续搅拌反应 3 h,减压过滤,滤饼经甲醇洗涤,真空干燥得砖红色固体 0.35 g,产率 83%。

取 0.2 g 砖红色固体溶于 10 mL DMF 中,过滤,滤液倒入洁净的比色管中,室温放置 3 个月后,析出深绿色块状晶体。元素分析  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{CuN}_3\text{O}_7\text{S}$ : 实验值(理论值) / % : C 31.14 (31.05), H 4.47 (4.43), N 10.93 (10.86), S 8.21 (8.29)。UV-vis ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\lambda$  / nm: 217, 304。

## 1.4 晶体结构测定

选取大小为 0.25 mm × 0.20 mm × 0.10 mm 的绿色块状晶体 1,在 Oxford Diffraction Xcalibur Eos 单晶衍射仪上使用经过石墨单色器  $\text{Mo K}\alpha$  射线( $\lambda = 0.071$  070 nm)为辐射源,在  $2.91^\circ < \theta < 26.37^\circ$  范围内,采用  $\omega$  扫描方式,在 150.2 K 下,收集 8712 个衍射点,其中 5282 个为独立衍射点数( $R_{int} = 0.0244$ ),其中用于最小二乘法修正的衍射数为 4487 个( $I > 2\sigma(I)$ ),所有衍射数据进行了 LP 校正和衰减校正。收集的数据用 CrysAlis PRO RED 进行还原,通过 CrysAlis PRO RED 进行 multi-scan 经验吸收校正。晶体结构采用直接法以 SHELXTL 程序直接法解出,以差值傅立叶合成法定出非氢原子坐标,并以各向异性热参数用全矩阵最小二乘法对其进行修正。氢原子坐标由理论方法获得,并参与结构因子计算。最终偏离因子  $R = 0.039$ ,  $wR_2 = 0.0822(5282)$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],在最终差值 Fourier 图中,

最高电子密度峰  $0.0329 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ,最低电子密度峰  $-0.447 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。

标题配位聚合物的晶体学数据如下:  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{CuN}_3\text{O}_7\text{S}$ ,斜方晶系,  $P n_21 a$  空间群;晶胞参数:  $a = 24.2574(5) \text{\AA}$ ,  $b = 17.7364(5) \text{\AA}$ ,  $c = 7.0006(2) \text{\AA}$ ,  $V = 3011.94(14) \text{\AA}^3$ ,  $D_c = 1.706 \text{ Mg/m}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $F(000) = 1592$ ,  $\mu = 1.63 \text{ mm}^{-1}$ ,  $S = 1.03$ ,  $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成部分

配位聚合物在培养单晶过程中发现,溶液缓慢地由砖红色变为深绿色,最终得到绿色晶体,结合测得的晶体结构可以推断出,该过程中配体 MBI 的巯基被氧化,巯基在溶液中放置易被氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  参与和 Cu(II) 的配位而得到去巯基的配合物。

### 2.2 结构描述

配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{MB})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-SO}_4)]_n$ 的部分键长、键角数据见表 1,氢键作用见表 2,分子结构如图 1 所示,结构单元内氢键相互作用如图 2 所示,分子之间相互作用构成的一维结构如图 3 所示,分子三维堆积图如图 4 所示。

表 1 配合物的主要键长(nm)和键角(°)

Cu1—O1	2.002(4)	O8—Cu2—O11	97.52(12)
Cu1—O2	1.964(3)	O9—Cu2—O8	87.33(15)
Cu1—O3	1.993(4)	O9—Cu2—O10	91.13(14)
Cu1—N1	1.994(4)	O9—Cu2—O11	86.19(11)
Cu2—O8	1.995(4)	O10—Cu2—O8	168.29(14)
Cu2—O9	1.978(3)	O10—Cu2—O11	93.96(12)
Cu2—O10	1.987(4)	C1—N1—Cu1	122.0(4)
Cu2—O11	2.414(3)	N1—Cu1—O1	89.44(17)
Cu2—N4	1.961(4)	N4—Cu2—O8	89.34(18)
S1—O4	1.466(3)	N4—Cu2—O9	172.86(15)
S1—O5	1.484(3)	N4—Cu2—O10	93.40(17)
S2—O11	1.480(3)	N4—Cu2—O11	87.99(12)
S2—O11—Cu2	133.18(17)	C7—N1—Cu1	132.5(3)
O2—Cu1—O3	90.51(14)	C8—O1—Cu1	118.5(3)
O2—Cu1—N1	174.51(15)	C11—N4—Cu2	125.6(4)
O3—Cu1—O1	174.07(15)	C17—N4—Cu2	130.3(3)
O3—Cu1—N1	92.83(16)	C18—O8—Cu2	116.3(3)

由图 1 可知,配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{MB})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-SO}_4)]_n$ 的每个结构单元存在两个不对称的子单元,每个子单元包括 1 个 Cu(II) 原子、1 个苯并咪唑、1 个 DMF、1 个  $\text{SO}_4^{2-}$  和 2 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子;Cu(II) 原子与苯并咪唑的 1 个 N 原子、DMF 中的 1 个 O 原子、2 个  $\text{SO}_4^{2-}$  分子中的 2 个 O 原子、2 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的 2 个 O 原子,形成八面体六配位结构,Cu(II) 位于八面体的中心,

表2 配合物中的氢键(Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O2—H2A...S2 <sup>i</sup>	0.822(18)	2.84(2)	3.626(4)	161(4)
O2—H2A...O13 <sup>i</sup>	0.822(18)	1.831(19)	2.628(4)	163(4)
O2—H2B...S1 <sup>i</sup>	0.861(18)	2.69(3)	3.417(3)	142(3)
O2—H2B...O5 <sup>i</sup>	0.861(18)	2.62(3)	3.033(4)	111(3)
O2—H2B...O7 <sup>i</sup>	0.861(18)	1.78(2)	2.633(5)	172(5)
O3—H3A...O14 <sup>i</sup>	0.804(18)	1.95(3)	2.696(4)	155(4)
O3—H3B...S1	0.854(18)	2.79(3)	3.449(4)	135(3)
O3—H3B...O6	0.854(18)	1.79(2)	2.616(4)	162(4)
O9—H9A...S2	0.864(18)	2.71(3)	3.415(3)	139(3)
O9—H9A...O14	0.864(18)	1.78(2)	2.633(5)	170(4)
O9—H9B...S1	0.811(18)	2.94(3)	3.661(3)	150(4)
O9—H9B...O6	0.811(18)	1.840(19)	2.643(4)	170(4)
O10—H10A...S2 <sup>i</sup>	0.868(18)	2.74(3)	3.457(4)	140(3)
O10—H10A...O13 <sup>i</sup>	0.868(18)	1.79(2)	2.645(4)	169(4)
O10—H10B...S1	0.831(19)	2.86(3)	3.642(3)	157(4)
O10—H10B...O7	0.831(19)	1.891(19)	2.706(4)	166(4)
N2—H2...S2 <sup>ii</sup>	0.88	2.79	3.585(3)	151.5
N2—H2...O11 <sup>ii</sup>	0.88	1.88	2.744(4)	168.1
N5—H5...S1 <sup>iii</sup>	0.88	2.86	3.621(3)	145.6
N5—H5...O5 <sup>iii</sup>	0.88	1.89	2.768(4)	172.9

对称码: (i)  $x, y, z+1$ ; (ii)  $x+1/2, y-z+1/2$ ; (iii)  $x-1/2, y, -z+1/2$ 。

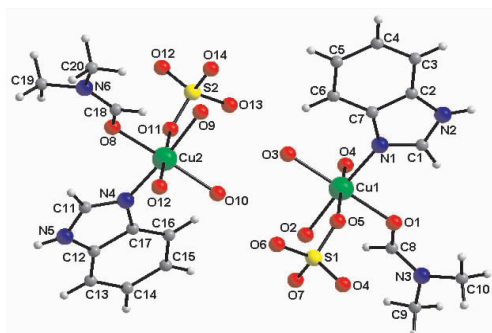


图1 配位聚合物的分子结构图

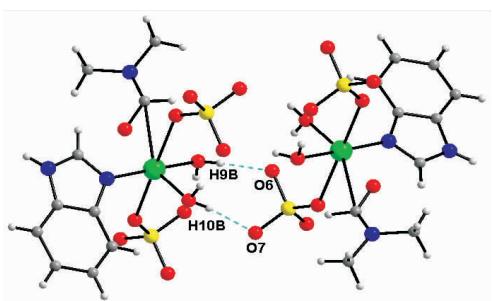


图2 配位聚合物晶体中二聚体内的相互作用

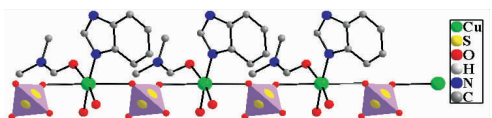


图3 配位聚合物的一维结构图

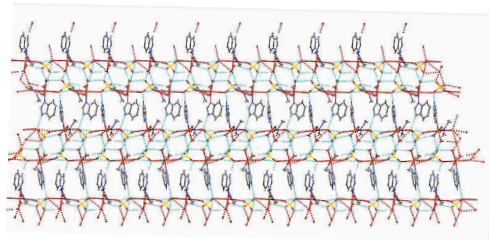


图4 配位聚合物的三维堆积图

$\text{SO}_4^{2-}$  为桥联配体。相应的键长为:苯并咪唑配体  $\text{Cu1}-\text{N1}$  为  $1.993 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2}-\text{N4}$  为  $1.961 \text{ \AA}$ , DMF 配体的  $\text{Cu1}-\text{O1}$  为  $2.002 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2}-\text{O8}$  为  $1.996 \text{ \AA}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  分子配体  $\text{Cu1}-\text{O2}$  为  $1.964 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1}-\text{O3}$  为  $1.992 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2}-\text{O9}$  为  $1.978 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2}-\text{O10}$  为  $1.987 \text{ \AA}$ ; 桥联配体  $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{Cu1}-\text{O4}$  为  $2.452 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1}-\text{O5}$  为  $2.469 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2}-\text{O11}$  为  $2.414 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2}-\text{O12}$  为  $2.493 \text{ \AA}$ 。整个  $\text{Cu}(\text{II})$  为拉长的八面体,其中  $\text{O1}$ 、 $\text{O5}$  和  $\text{O11}$ 、 $\text{O12}$  分别位于轴向位置,它们比相应的赤道位置的  $\text{Cu}-\text{O}$  的键长要长大约  $0.5 \text{ \AA}$ ,说明存在 Jahn-Teller 效应。

配位聚合物  $[\text{Cu}(\text{MB})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu-\text{SO}_4)]_n$  中的  $\text{Cu}(\text{II})$  与苯并咪唑的 N 形成的键与相邻 4 个  $\text{Cu}-\text{O}$  键形成的键角分别为:  $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{O1}$  为  $89.41^\circ$ ,  $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{O3}$  为  $92.86^\circ$ ,  $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{O4}$  为  $96.00^\circ$ ,  $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{O5}$  为  $86.73^\circ$ 。 $\text{Cu}(\text{II})$  与水分子中的  $\text{O}(2)$  配位形成的键与相邻四个含  $\text{Cu}(\text{II})$  键之间形成的键角分别为:  $\text{O2}-\text{Cu1}-\text{O1}$  为  $87.67^\circ$ ,  $\text{O2}-\text{Cu1}-\text{O3}$  为  $90.50^\circ$ ,  $\text{O2}-\text{Cu1}-\text{O4}$  为  $88.48^\circ$ ,  $\text{O2}-\text{Cu1}-\text{O5}$  为  $85.54^\circ$ 。 $\text{Cu}(\text{II})$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的 O 所成的键与邻近的  $\text{O1}$ 、 $\text{O3}$  所形成的键角分别为:  $\text{O5}-\text{Cu1}-\text{O1}$  为  $88.58^\circ$ ,  $\text{O5}-\text{Cu1}-\text{O3}$  为  $88.85^\circ$ ,  $\text{O4}-\text{Cu1}-\text{O1}$  为  $86.60^\circ$ ,  $\text{O4}-\text{Cu1}-\text{O3}$  为  $87.73^\circ$ 。与  $\text{Cu}(\text{II})$  配位的 12 个键都接近于  $90^\circ$ ,几乎两两相互垂直。空间相对的两个分子与  $\text{Cu}(\text{II})$  形成的键之间的 3 个键角分别为:  $\text{N5}-\text{Cu1}-\text{O2}$  为  $174.51^\circ$ ,  $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{O2}$  为  $174.08^\circ$ ,  $\text{O4}-\text{Cu1}-\text{O5}$  为  $172.47^\circ$ 。相对两个分子与  $\text{Cu}(\text{II})$  成键之间的键角接近于  $180^\circ$ ,几乎在一条直线上。苯并咪唑分子所在平面与  $\text{O8}-\text{Cu2}-\text{N4}$  所在平面有一定角度,其扭角为  $155.40^\circ$ 。

由图 2 和图 3 可知,  $\text{H}_2\text{O}$  分子与同一子单元内、另一子单元内以及相邻结构单元中的  $\text{SO}_4^{2-}$  存在氢键作用,氢键数据见表 2。两个子单元通过氢键相互作用连接起来形成二聚体。配位聚合物  $[\text{Cu}(\text{MB})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu-\text{SO}_4)]_n$  通过桥联  $\text{SO}_4^{2-}$  两个  $\text{Cu}(\text{II})$  和分子之间氢键相互作用连接起来,沿  $c$  轴方向形成一维结

构。这些一维链之间通过链间的氢键作用,在空间形成三维的网状立体结构。

### 3 结束语

合成配合物 $[Cu(MB)(DMF)(H_2O)_2(\mu-SO_4)]_n$ ,并确定了晶体结构,配合物为斜方晶系,形成了六配位拉长的八面体构型,通过氢键作用形成一维结构。一维链通过链间氢键作用,形成三维的网状结构。

### 参考文献:

- [1] Yu Q, Zeng Y F, Zhao J P, et al. Zeolite-like Metal-organic framework based on a flexible 2-(1H-benzimidazol-2-ylthio) acetic ligand: synthesis, structures, and properties[J]. Cryst Growth Des., 2010, 10(4):1878-1884.
- [2] Chen J Q, Cai Y P, Fang H C, et al. Construction of three-dimensional metal-organic frameworks with helical character through coordinative and supramolecular interactions[J]. Cryst Growth Des., 2009, 9(3):1605-1613.
- [3] Rodionov V O, Presolski S I, Gardinier S, et al. Benzimidazole and related ligands for Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(42):12696-12704.
- [4] Duan L, Hou L D, Lee T W, et al. Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes[J]. J. Mater. Chem., 2010, 20(31):6392-6407.
- [5] Shang X M, Wu J Z, Li Q S. Interaction of dialkyltin(IV) bishydroxamates with 5'-AMP or DNA: the impact of carbon chain length to coordination properties[J]. Chin. J. Chem., 2008, 26(4):627-630.
- [6] 李焱, 马会强, 王玉炉. 苯并咪唑及其衍生物合成与应用研究进展[J]. 有机化学, 2008, 28(2):210-217.
- [7] Tebbe M J, Jensen C B, Spitzer W A, et al. The effects of antirrhino- and enteroviral vinylacetylene benzimidazoles on cytochrome P450 function and hepatic porphyrin levels in mice[J]. Antiviral Res., 1999, 42(1):25-33.
- [8] Hu L X, Kully M L, Boykin D W, et al. Synthesis and in vitro activity of dicationic bis-benzimidazoles as a new class of anti-MRSA and anti-VRE agents[J]. Bioorg Med Chem Lett., 2009, 19(5):1292-1295.
- [9] Wannalarse B, Tuntulani T, Tomapatanaget B, Synthesis, optical and electrochemical properties of new receptors and sensors containing anthraquinone and benzimidazole units[J]. Tetrahedron 2008, 64, 10619-10624.
- [10] 黄炎俊, 赖川, 谢斌, 等. 2-(苜硫基)苯并咪唑与 2-(对氯苜硫基)苯并咪唑的合成及缓蚀性能研究[J]. 化学世界, 2011(5):306-316.
- [11] Aljourani J, Raeissi K, Golozar M A. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution[J]. Corro Sci., 2009, 51(8):1836-1843.
- [12] Du X D, Wu T, Xiao H P, et al. High thermal stable helical coordination polymers[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2010, 13:522-525.
- [13] Liu C W, Irwin M D, Mohamed A A, et al. Cluster self-assembly of centered cubes of copper(I) with dialkyl ligands. X-ray structures of  $[Cu_8(DDP)_6(\mu_8-X)]PF_6$  ( $DDP = S_2P(OiPr)_2$ ;  $X = Cl$  or  $Br$ ) and their relationship to oxide and sulfide centered zinc(II) dialkyl dithiophosphates,  $[Zn_4(DDP)_6(\mu_4-S$  or  $O)]$ [J]. Inorg Chim Acta, 2004, 357:3950-3956.
- [14] Wang M L, Liu B L. Synthesis of 2-mercapto-benzimidazole from the reaction of o-phenylene diamine and carbon disulfide in the presence of potassium hydroxide[J]. Chinese Institute Chem. Engin., 2007, 38(2):161-167.

## Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Coordination Polymer $[Cu(MB)(DMF)(H_2O)_2(\mu-SO_4)]_n$

ZHANG Xiu-lan<sup>a,b</sup>, XIE Bin<sup>a</sup>, CAI Shu-lan<sup>a,b</sup>, LIN Xiao<sup>c</sup>, ZHU Sha-sha<sup>c</sup>

(a. Institute of Functional Materials; b. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering; c. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000 China)

**Abstract:** A new coordination polymer  $[Cu(MB)(DMF)(H_2O)_2(\mu-SO_4)]_n$  (MB = benzimidazole) was synthesized and characterized by means of elemental analysis, Ultraviolet-visible spectroscopy and X-ray structure analysis. The

coordination polymer crystallizes in Orthorhombic system, space group  $Pn2_1a$  with  $a = 24.2574(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.7364(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.0006(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 3011.94(14) \text{ \AA}^3$ ,  $D_c = 1.706 \text{ Mg/m}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $F(000) = 1592$ ,  $\mu = 1.63 \text{ mm}^{-1}$ ,  $S = 1.03$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ , and final  $R_1 = 0.039$ ,  $wR_2 = 0.0822 [I > 2\sigma(I)]$ . The coordination polymer  $[\text{Cu}(\text{MB})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-SO}_4)]_n$  contains two asymmetric sub-units. Each sub-unit contains a Cu(II) atom, a  $\text{SO}_4^{2-}$  group, a benzimidazole, a DMF and two  $\text{H}_2\text{O}$  molecules. The Cu(II) atom is octahedrally coordinated by a nitrogen atom from benzimidazole molecule, an oxygen atom from DMF, two oxygen atoms from two  $\text{H}_2\text{O}$  molecules and two oxygen atoms from two  $\text{SO}_4^{2-}$  groups. In addition, the Cu(II) ion occupies the center of octahedron, O1, O5 and O11, O12 occupy axial position and  $\text{SO}_4^{2-}$  is bridged to two Cu(II) ions, respectively. The two sub-units are held together by hydrogen bonding interactions. One-dimensional structures along the  $c$  axis are formed by bridged ions  $\text{SO}_4^{2-}$  and hydrogen bonding interactions and further linked into three-dimensional networks by inter-chains hydrogen bonding interactions.

**Key words:** Benzimidazole; coordination polymer; crystal structure

(上接第 17 页)

[11] Liang H C, Xue M T, Lindark W. Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution[J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(24):6875-6880.

[12] Yin M C, Li Z S, Kou J H, et al. Mechanism investigation of visible light-induced degradation in a heterogeneous  $\text{TiO}_2$ /Eosin Y/Rhodamine B System[J]. Environ. Sci. Technol., 2009, 43(21):8361-8366.

## Photocatalytic Activity of Ag/SnO<sub>2</sub> Prepared by Photodeposition Method

XIAO Zheng-hua<sup>1,2</sup>, LI Jian-zhang<sup>1,2</sup>, ZEN Jun<sup>1,2</sup>, HU Wei<sup>1,2</sup>, HE Jin-jin<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Green Catalysis of Higher Education Institutes of Sichuan, College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Zigong 643000, China; 2. Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Ag/SnO<sub>2</sub> photocatalysts with different molar ratio of Ag/Sn (0, 0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.00%, 1.25% and 1.50%) were prepared by photodeposition method. The photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), UV/V is diffuse reflectance (DRS), and the photo-induced charge separation efficiency was tested using benzoquinone (BQ) as scavenger. The results show that Ag/SnO<sub>2</sub> absorbs much more light than SnO<sub>2</sub> in the visible light region, the 1% Ag sample possesses the best photocatalytic activity among all of the prepared photocatalysts, and higher photo-induced charge separation efficiency is beneficial to the photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>.

**Key words:** SnO<sub>2</sub>; Ag; photocatalysis; Methyl orange