

二氧四-2,2'-联吡啶合二锰(Ⅲ,Ⅳ) 高氯酸盐三水合物的晶体结构测定

陈小明 王瑞琴

(中山大学化学系,广州510275)

罗保生 麦松威

(香港中文大学化学系)

摘 要 本文报道标题化合物 $[(bpy)_2Mn(\mu-O)_2Mn(bpy)_2](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ ($bpy = 2,2'$ -bipyridine)的晶体结构重新测定的精确结果. 该化合物的晶体属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ (No. 14), $a = 1.3893(5)$, $b = 1.3987(4)$, $c = 2.4317(9)$ nm, $\beta = 103.61(3)^\circ$, $V = 4.598(2)$ nm³, $M_r = 9.1$, $Z = 4$, $D_c = 1.618$ g·cm⁻³, $\mu = 8.1$ cm⁻¹. 对4032独立可观察衍射数据进行修正,最后偏离因子 $R_F = 0.069$. 结果表明,该双核化合物中的两个不同价态的锰(Ⅲ,Ⅳ)离子在晶体中完全可区分. 本工作的结构数据与文献值有较明显的区别.

关键词 双核锰配合物,晶体结构测定

分类号 O723.6

含双氧桥的二核 Mn(Ⅲ)-Mn(Ⅳ)配合物是生物光合成体系中含锰活性中心的良好小分子模拟化合物,引起化学家的广泛兴趣^[1]. 在这类化合物中,标题化合物的晶体结构曾经由 Plaksin 等人于1971年测定,并在一篇研究通讯中报道了其中的若干键长数据,但没有标准偏差及键角数据^[2]. 近年来,由于该化合物的结构和波谱性质与上述酶的活性中心有十分明显的相似性,人们对这一奇特的混合价 Mn(Ⅲ)-Mn(Ⅳ)化合物的兴趣有增无减,有关该配合物的 EPR 谱、磁学、电化学等研究已有报道^[4~6]. 显然,对该化合物结构的精确了解将有助于有关的研究.

近来一个罕见的含甜菜碱配体(简称 bet, $Me_3N^+CH_2CO_2^-$)的单羧基桥连二核锰配合物,即 $[Mn_2(bpy)_4(bet)(H_2O)_2](ClO_4)_4 \cdot 2H_2O$ 已被成功的合成并表征^[7]. 在利用 bet 配体和氧化剂 $K_2S_2O_8$ 以合成同时具有羧基及氧桥连结构的高价态二核锰配合物的合成过程中,获得标题化合物—二氧四(2,2'-联吡啶)合二锰(Ⅲ,Ⅳ)高氯酸盐三水合物, $[(bpy)_2Mn(\mu-O)_2Mn(bpy)_2](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$. 该化合物与 Plaksin 等报道的化合物骨架一致,但是其数据与文献值有较明显的区别. 本文报道标题化合物的晶体结构分析的结果,并与文献值进行比较.

收稿日期:1993-09-06

* 国家教委回国人员科研资助及中山大学自然科学基金资助项目

1 实验

标题化合物可由单体 $\text{Mn}(\text{I})(\text{bpy})_2^{2+}$ 经氧化得到^[2],也可在 bpy 配体的存在下用 KMnO_4 氧化 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 而获得^[10]. 本工作将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.40g, 2.0mmol) 和 bpy (0.31g, 2.0mmol) 混合物溶于 60℃ 的 MeCN 溶液中, 随后加入 2ml bet 水溶液 (0.235g, 2.0mmol). 在搅拌下分批加入粉状的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.20g), 30min 后加入 1ml 饱和 NaClO_4 水溶液. 经 4d 室温下静置, 获得 0.31g 的标题化合物晶体.

选择合适晶体在 Siemens P4 四圆衍射仪上用 MoK α ($\lambda=7.1073\text{nm}$) 射线收集数据 ($3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 6024 衍射). 数据还原、吸收校正、结构解析及最小二乘精化采用 SHELXTL-PC 程序包^[8]. 非氢原子采用各向异性修正. 最后, 对于 256 个参数和 4023 独立的可观察衍射数据, 残差因子为 $R_F = 0.069$, $R_{wF} = 0.091$ ($W = [\sigma^2(F_o) + 0.001 \times |F_o|^2]^{-1}$).

2 结果与讨论

原子坐标和温度因子表列于表1, 键长、键角及与文献值比较, 列于表2和表3.

标题化合物的晶体结构包含分离的 $[(\text{bpy})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ 阳离子、高氯酸根及结晶水分子. 如图1所示, 在晶体结构中, 该阳离子中的两个 Mn 原子是明显可以区分的, Mn(2)-配体键明显较短, 所以 Mn(1) 原子具有 d^4 构型, 而 Mn(2) 为 d^3 构型. 在与 Mn(1) 原子配位的原子中, O, N(2) 及 N(4) 原子占据赤道位置, 由于 Jahn-Teller 效应, 配位结构为拉长八面体. 考虑到有关 Mn(2) 的 Mn-N_{eq} 键由于氧桥反位效应而被拉长了 6.7pm, Mn(1)-N_{ap} 应被相应拉长类似距离. 因此, 实际的 Jahn-Teller 效应比表观情况明显大.

由于文献^[2]仅报道不带标准偏差值的金属-配体键长, 本文只比较有关键长值. 尽管本工作的有关配位键长数值与文献值相近, 但仍然有一些明显的分别. 如表3所示, 最大的键长差别达 2pm, 对应于 Mn(2)-N(7) 键. 这一差别大大的超出标准偏差的范围. 更有趣的是, 尽管对 Mn(2) 而言, Mn-O 键长不变, 但对 Mn(1) 而言, 与文献相比, 本文的 Mn-O 键伸长了约 1.0pm, 而处于氧桥反位的 Mn-N_{eq} 的平均键长增长了约 1.0pm, 这表明在本文的结果中, 对位效应更加明显. 尽管造成本文结果与文献结果不同的原因尚不明确, 但文献用的衍射数据较明显差于本文数据可能是主要原因.

值得注意的是, 在一个类似的双氧桥连混合价 $\text{Mn}(\text{III})\text{Mn}(\text{IV})$ 双核配合物 $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\text{III})(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{IV})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{MeCN}$ (phen = 邻菲罗啉) 中, 由于该二核阳离子在晶体中(取向)二重无序, 两个 Mn 原子无法区分^[9]. 因此, 标题配合物是双核锰化合物中的一个展示完美的定域化混合价金属原子的配合物的重要例子.

晶体中存在氢键合. 从图1可看到, 结晶水分子全部参与形成氢键. 这些氢键不仅对晶体的稳定起一定的作用, 而且也决定了用不同的制备方法得到的配合物具有相同的成分配比.

表1 标题化合物的原子坐标

Tab. 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$ for Mn; $\times 10^3$ for others)

原子	x	y	z	原子	x	y	z
Mn(1)	75225(7)	57339(8)	18592(5)	C(26)	5613(5)	4822(6)	3283(3)
Mn(2)	74311(7)	51057(8)	29049(5)	C(27)	4826(6)	4995(7)	3533(4)
O(1)	6841(3)	5997(3)	2420(2)	C(28)	4920(7)	5685(8)	3936(4)
O(2)	8115(3)	4827(3)	2392(2)	C(29)	5781(7)	6186(7)	4093(4)
N(1)	6273(4)	4944(4)	1316(3)	C(30)	6546(6)	6002(6)	3824(3)
C(1)	5350(6)	1897(6)	1405(4)	N(7)	8312(4)	4188(5)	3500(3)
C(2)	4590(6)	4418(6)	1039(4)	C(31)	8198(6)	3234(7)	3548(4)
C(3)	4809(7)	3968(7)	569(5)	C(32)	8870(8)	2649(8)	3952(5)
C(4)	5738(8)	4019(7)	487(4)	C(33)	9672(8)	3124(10)	4266(4)
C(5)	6471(6)	4503(6)	863(3)	C(34)	9804(7)	4094(9)	4224(4)
N(2)	8124(4)	5093(4)	1210(3)	C(35)	9108(6)	4619(7)	3833(3)
C(6)	7500(6)	4590(5)	798(3)	N(8)	8420(4)	6037(5)	3351(3)
C(7)	7824(7)	4185(6)	368(4)	C(36)	9181(6)	5643(7)	3747(3)
C(8)	8809(8)	4273(7)	351(4)	C(37)	9939(7)	6225(8)	4049(4)
C(9)	9431(7)	4749(7)	766(4)	C(38)	9899(7)	7196(9)	3952(4)
C(10)	9065(6)	5155(6)	1190(3)	C(39)	9104(7)	7605(7)	3565(4)
N(3)	8813(4)	6724(5)	2054(3)	C(40)	8367(6)	6994(7)	3269(3)
C(11)	9692(6)	6534(7)	2411(3)	Cl(1)	7720(3)	77(4)	2592(2)
C(12)	10401(6)	7238(9)	2564(4)	O(3)	7826(11)	395(9)	2047(6)
C(13)	10205(7)	8151(8)	2362(4)	O(4)	7357(7)	-882(8)	2526(5)
C(14)	9316(7)	8339(7)	1989(4)	O(5)	8639(7)	53(8)	2981(4)
C(15)	8631(6)	7613(6)	1831(3)	O(6)	7076(12)	657(13)	2781(6)
N(4)	7019(5)	7013(4)	1389(3)	Cl(2)	7233(2)	3848(2)	4958(1)
C(16)	7670(6)	7734(6)	1413(3)	O(7)	6786(7)	3670(8)	4371(4)
C(17)	7452(7)	8538(6)	1071(4)	O(8)	6412(8)	4044(10)	5138(5)
C(18)	6536(8)	8624(7)	719(4)	O(9)	7855(7)	4638(7)	5014(6)
C(19)	5839(7)	7914(7)	711(3)	O(10)	7796(7)	3055(6)	5160(4)
C(20)	6111(6)	7120(6)	1044(3)	Cl(3)	8051(2)	8084(2)	4775(1)
N(5)	6432(4)	4048(4)	2644(3)	O(11)	7439(6)	8286(7)	4230(3)
C(21)	6534(6)	3342(6)	2285(3)	O(12)	7563(5)	8396(5)	5194(3)
C(22)	5851(8)	2618(7)	2145(4)	O(13)	8996(5)	8533(5)	4836(3)
C(23)	5032(8)	2615(8)	2370(5)	O(14)	8210(5)	7071(5)	4804(3)
C(24)	4914(6)	3339(8)	2727(4)	O(1w)	6248(6)	1740(7)	4045(4)
C(25)	5625(6)	4044(6)	2871(3)	O(2w)	7810(9)	489(8)	3969(5)
N(6)	6460(4)	5338(4)	3424(2)	O(3w)	7448(7)	2148(8)	1374(4)

表2 本文的键长值(a)与文献值(b)的比较

Tab. 2 Comparison of the bond lengths of this work (a) with the correspondent literature values (b) $\times 10^{-4}$ nm

键	(a)	(b)	键	(a)	(b)
Mn(1)-O(1)	1.870(5)	1.856	Mn(2)-O(1)	1.778(4)	1.784
Mn(1)-O(2)	1.860(5)	1.853	Mn(2)-O(2)	1.780(5)	1.784
Mn(1)-N(1)	2.214(6)	2.207	Mn(2)-N(5)	2.086(6)	2.028
Mn(1)-N(2)	2.148(6)	2.129	Mn(2)-N(6)	2.078(7)	2.075
Mn(1)-N(3)	2.227(6)	2.226	Mn(2)-N(7)	2.099(6)	2.075
Mn(1)-N(4)	2.150(6)	2.134	Mn(2)-N(8)	2.015(6)	2.016
Mn(1)-O	1.865	1.855	Mn(2)-O	1.779	1.784
Mn(1)-N _{av}	2.220	2.217	Mn(2)-N _{av}	2.021	2.022
Mn(1)-N _{cu}	2.132	2.149	Mn(2)-N _{cu}	2.088	2.075

(接表3)

键	键长 10 ⁻¹ nm	键	键角 °
N(1)-C(5)	1.35(1)	N(3)-Mn(1)-N(4)	75.0(2)
C(1)-C(2)	1.38(1)	O(1)-Mn(2)-O(2)	85.8(2)
C(2)-C(3)	1.40(2)	O(1)-Mn(2)-N(5)	97.4(2)
C(3)-C(4)	1.35(2)	O(2)-Mn(2)-N(5)	93.4(2)
C(4)-C(5)	1.38(1)	O(1)-Mn(2)-N(6)	91.7(2)
C(5)-C(6)	1.48(1)	O(2)-Mn(2)-N(6)	171.7(2)
N(2)-C(8)	1.36(1)	N(5)-Mn(2)-N(6)	79.0(2)
N(2)-C(10)	1.32(1)	O(1)-Mn(2)-N(7)	171.5(2)
C(6)-C(7)	1.35(1)	O(2)-Mn(2)-N(7)	91.6(2)
C(7)-C(8)	1.38(2)	N(5)-Mn(2)-N(7)	90.8(2)
C(8)-C(9)	1.34(1)	N(6)-Mn(2)-N(7)	91.9(2)
C(9)-C(10)	1.38(1)	O(1)-Mn(2)-N(8)	93.1(2)
N(3)-C(11)	1.35(1)	O(2)-Mn(2)-N(8)	96.4(2)
N(3)-C(15)	1.36(1)	N(5)-Mn(2)-N(8)	166.1(3)
C(11)-C(12)	1.38(1)	N(6)-Mn(2)-N(8)	91.7(2)
C(12)-C(13)	1.37(2)	N(7)-Mn(2)-N(8)	79.1(2)
C(13)-C(14)	1.38(1)	Mn(1)-O(1)-Mn(2)	96.5(2)
C(14)-C(15)	1.38(1)	Mn(1)-O(2)-Mn(2)	96.7(2)
C(15)-C(16)	1.49(1)	Mn(1)-N(1)-C(2)	124.7(5)
N(4)-C(16)	1.35(1)	Mn(1)-N(1)-C(5)	115.7(5)
N(4)-C(20)	1.35(1)	C(1)-N(1)-C(5)	119.6(6)
C(16)-C(17)	1.39(1)	N(1)-C(1)-C(2)	122.0(8)
C(17)-C(18)	1.36(1)	C(1)-C(2)-C(3)	117.6(9)
C(18)-C(19)	1.38(1)	C(2)-C(3)-C(4)	119.6(9)
C(19)-C(20)	1.37(1)	C(3)-C(4)-C(5)	120.7(9)
N(5)-C(21)	1.35(1)	N(1)-C(5)-C(4)	120.5(8)
N(5)-C(25)	1.36(1)	N(1)-C(5)-C(6)	116.1(6)
C(21)-C(22)	1.37(1)	C(4)-C(5)-C(6)	123.4(8)
C(22)-C(23)	1.37(2)	Mn(1)-N(2)-C(6)	117.9(5)
C(23)-C(24)	1.37(2)	Mn(1)-N(2)-C(10)	123.9(5)
C(24)-C(25)	1.38(1)	C(6)-N(2)-C(10)	118.1(7)
C(24)-C(25)	1.48(1)	C(5)-C(6)-N(2)	115.3(7)
N(6)-C(26)	1.35(1)	C(5)-C(6)-C(7)	123.6(7)
N(6)-C(30)	1.33(1)	N(2)-C(6)-C(7)	121.1(8)
C(26)-C(27)	1.39(1)	C(6)-C(7)-C(8)	119.8(8)
C(27)-C(28)	1.36(2)	C(7)-C(8)-C(9)	119.2(10)
C(28)-C(29)	1.36(1)	C(8)-C(9)-C(10)	118.9(9)
N(7)-C(31)	1.35(1)	Mn(1)-N(3)-C(11)	125.2(6)
N(7)-C(35)	1.35(1)	Mn(1)-N(3)-C(15)	114.8(5)
C(31)-C(32)	1.37(1)	C(11)-N(3)-C(15)	119.6(7)
C(32)-C(33)	1.36(2)	N(3)-C(11)-C(12)	120.9(8)
C(33)-C(34)	1.38(2)	C(11)-C(12)-C(13)	119.9(8)
C(34)-C(35)	1.39(1)	C(12)-C(13)-C(14)	119.1(9)
C(35)-C(36)	1.46(1)	C(13)-C(14)-C(15)	119.7(9)
N(8)-C(36)	1.37(1)	N(3)-C(15)-C(14)	120.7(7)
N(8)-C(40)	1.35(1)	N(3)-C(15)-C(16)	115.6(7)
C(36)-C(37)	1.40(1)	C(14)-C(15)-C(16)	123.7(8)
C(37)-C(38)	1.38(2)	Mn(1)-N(4)-C(16)	118.0(5)
C(38)-C(39)	1.39(1)	Mn(1)-N(4)-C(20)	124.3(5)
C(39)-C(40)	1.40(1)	C(16)-N(4)-C(20)	117.6(7)
Cl(1)-O(3)	1.44(2)	C(15)-C(16)-N(4)	115.5(7)
Cl(1)-O(4)	1.43(1)	C(15)-C(16)-C(17)	122.5(8)
Cl(1)-O(5)	1.40(1)	N(4)-C(16)-C(17)	122.0(7)
C(1)-O(6)	1.37(2)	C(16)-C(17)-C(18)	119.2(9)
Cl(2)-O(7)	1.44(1)	C(17)-C(18)-C(19)	119.5(8)
Cl(2)-O(8)	1.34(1)	C(18)-C(19)-C(20)	118.5(8)
Cl(2)-O(9)	1.39(1)	N(4)-C(20)-C(19)	122.9(8)
Cl(2)-O(10)	1.38(1)	Mn(2)-N(5)-C(21)	124.7(6)
Cl(3)-O(11)	1.123(7)	Mn(2)-N(5)-C(25)	116.4(5)
Cl(3)-O(12)	1.119(8)	C(21)-N(5)-C(25)	118.8(6)
Cl(3)-O(13)	1.130(7)	N(5)-C(21)-C(22)	121.9(9)
Cl(3)-O(14)	1.131(7)	C(21)-C(22)-C(23)	119.5(9)

(接表3)

键	键长/10 ³ nm	键	键角/°
O(1w)···O(7)	2.86(2)	C(22)-C(23)-C(21)	119.0(10)
O(1w)···O(2w)	2.83(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.2(10)
O(2w)···O(6)	2.84(2)	N(5)-C(25)-C(24)	120.6(8)
O(3w)···O(3)	2.93(2)	N(5)-C(25)-C(26)	114.4(6)
O(3w)···O(10a)	3.12(2)	C(24)-C(25)-C(26)	125.0(8)
键	键角/°	键	键角/°
Mn(2)-N(6)-C(26)	114.5(5)	C(31)-C(32)-C(33)	119.6(10)
Mn(2)-N(6)-C(30)	126.4(5)	C(32)-C(33)-C(34)	119.6(10)
C(26)-N(6)-C(30)	118.7(7)	C(33)-C(34)-C(35)	119.1(8)
C(25)-C(26)-N(6)	114.4(7)	N(7)-C(35)-C(34)	120.9(9)
C(25)-C(26)-C(27)	123.9(7)	N(7)-C(35)-C(36)	115.3(7)
N(6)-C(26)-C(27)	121.8(7)	C(34)-C(35)-C(36)	123.8(8)
C(26)-C(27)-C(28)	119.1(8)	Mn(2)-N(8)-C(36)	115.7(5)
C(27)-C(28)-C(29)	119.7(10)	Mn(2)-N(8)-C(40)	123.6(5)
C(28)-C(29)-C(30)	119.4(9)	C(36)-N(8)-C(40)	120.7(8)
N(6)-C(30)-C(29)	121.5(7)	C(35)-C(36)-N(8)	115.5(7)
Mn(2)-N(6)-C(31)	127.0(5)	N(8)-C(36)-C(37)	119.8(8)
Mn(2)-N(7)-C(35)	113.8(5)	C(35)-C(36)-C(37)	124.6(7)
C(31)-N(7)-C(35)	119.0(7)	N(8)-C(36)-C(38)	119.8(8)
N(7)-C(31)-C(32)	121.8(8)	C(37)-C(38)-C(39)	120.9(9)
C(38)-C(39)-C(40)	117.7(9)	O(8)-Cl(2)-O(10)	120.1(8)
N(8)-C(40)-C(39)	121.4(7)	O(9)-Cl(2)-O(10)	108.5(5)
O(3)-C(1)-O(4)	107.3(8)	O(11)-C(3)-O(12)	109.0(5)
O(3)-Cl(1)-O(5)	110.7(8)	O(11)-O(3)-O(13)	110.0(5)
O(3)-Cl(1)-O(6)	110.1(9)	O(11)-Cl(3)-O(14)	107.1(5)
O(4)-Cl(1)-O(5)	107.2(7)	O(12)-Cl(3)-O(13)	111.8(5)
O(4)-Cl(1)-O(6)	110.7(9)	O(12)-Cl(3)-O(14)	111.2(5)
O(5)-Cl(1)-O(6)	110.7(8)	O(13)-Cl(3)-O(14)	107.5(4)
O(7)-Cl(2)-O(8)	99.0(7)	O(7)···O(1w)···O(2w)	116.6(8)
O(7)-Cl(2)-O(9)	110.4(8)	O(6)···O(2w)···O(1w)	85.3(8)
O(7)-Cl(2)-O(10)	107.0(6)	O(3)···O(3w)···O(10a)	113.9(8)
O(8)-Cl(2)-O(9)	111.2(8)		

a): 对称性变换: $x, 0.5+y, -0.5+z$

参 考 文 献

- 1 Kirby J A, Robretson A S, Smith J P, *et al.* Extended X-ray absorption fine structure studies on chloroplasts and di-oxo-bridged dimanganese model compounds. *J Am Chem Soc.* 1981, 102:5529
- 2 Plaksin P M, Stoufer R C, Klain M P, *et al.* A novel antiferromagnetic oxo-bridged manganese complex. Electronic paramagnetic resonance and magnetic susceptibility studies. *J Am Chem Soc.* 1972, 94:2121
- 3 Cooper S R, Dimukes G C, Klain M P, *et al.* Mixed-valence interactions in di- μ -oxo bridged manganese complex. Electronic paramagnetic resonance and magnetic susceptibility studies. *J Am Chem Soc.* 1978, 100:7248
- 4 Thorp H H, Sarnesk J E, Brubvig G W, *et al.* Proton-coupled electron transfer in $[(bpy)_2Mn(\mu-O)_2Mn(bpy)_2]^{4+}$. *J Am Chem Soc.* 1989, 111:1949
- 5 Monzyk M M, Holwerda R A. Electron transfer reactivities of bis(μ -oxo)dimanganese(III, IV) dimers with $[Co(bpy)_3]^{2+}$ and hydroquinone. *Inorg Chem* 1992, 31:1969

- 6 Manchanda R, Thorp H H, Brubvig G W, *et al.* Proton-coupled electron transfer with high valent oxomanganese dimers; roles of the ancillary ligands. *Inorg Chem* 1991, 30:494
- 7 Chen X-M, Mak T C W. Crystal structure of a new dinuclear Mn(Ⅲ) complex bridged by a single carboxylato-O,O' group. In: XIV Congress and General Assembly of IUCr. Beijing, Aug. 1993, 220
- 8 Sheldrick G M. SHELXTL-PC. Program package for X-ray Crystal Structure Determination. In: Siemens Analytical X-ray Instruments; Inc Karlsruhe Germany 1990
- 9 Stebler M, Ludi A, Burgi H-B. $[(\text{phen})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{MeCN}$ and $[(\text{phen})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{MeCN}$; Crystal structure analyses at 100K, interpretation of disorder, and optical, magnetic, and electrochemical results. *Inorg Chem* 1986:4743
- 10 Cooper S R, Calvin M. Mixed-valence interactions in di-oxo-manganese complexes. *J Am Chem Soc.* 1977, 99:6623

Crystal Structure of di- μ -oxo-tetrakis(2,2'-bipyridine)
dimanganese(Ⅲ,Ⅳ) Perchlorate Trihydrate,
 $[(\text{bpy})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Chen Xiaoming, Wang Ruiqin, Luo Baosheng, Thomas C. W. Mak

Abstract The crystal structure of $[(\text{bpy})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) has been redetermined by X-ray crystallography. $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 1119.1$, monoclinic, $P2_1/c$ (No. 14), $a = 1.3893(5)$, $b = 1.3987(4)$, $c = 2.4317(9)$, $\beta = 103.61(3)^\circ$, $U = 4.598(2) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.618 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 8.1 \text{ cm}^{-1}$, $R_F = 0.069$ for 4032 unique observed MoK α data. The complex comprises a dinuclear cation in which the Mn^{III} and Mn^{IV} atoms are unambiguously distinguishable in the structure. The present bond lengths are significantly though slightly different from the literature values.

Keywords dinuclear manganese complex, crystal structure

Chemistry Department, Zhongshan University, Guangzhou 510275