

混合价双核锰配合物 $[(\text{bipy})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_3$ 的合成晶体结构及性能

李 君^{1,*} 张逢星¹ 唐宗薰¹ 史启祯¹ 周忠远²

(西北大学化学系, 西安 710069)

(²中科院成都有机化学研究所, 成都 610041)

$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_2\text{ClCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{pH} = 4.5$ 的 HOAc-NaOAc 的缓冲水溶液中和 2, 2'-联吡啶(bipy)反应, 制得了混合价双核锰配合物 $[(\text{bipy})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。该配位化物的 X-射线单晶衍射表明, 该晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 晶胞参数: $a = 1.3854(3)$, $b = 1.3943(3)$, $c = 2.4225(5)\text{nm}$, $\beta = 103.30^\circ$, $V = 4.554(2)\text{nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.448\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。其紫外可见光谱在 640nm 处有一个峰, 可指派为桥配体 O^{2-} 到 $\text{Mn}(\text{III})$ 的电荷迁移光谱。循环伏安实验说明, 此配合物在半波电位 $E_{1/2}$ 为 1.25V 处, 有一个可逆的氧化还原峰, 这相应于 (III, IV) 态氧化为 (IV, IV) 态, 另外在 0.37V 处有一阴极峰, 相应于 (III, IV) 态还原为 (III, III) 态, 在 0.81V 处有一氧化峰, 相应于 (III, III) 态氧化为 (III, IV) 态, 这两个峰是不可逆的。

关键词: 混合价 锰双核配位化合物 晶体结构 合成
分类号: O614.7

锰在某些生物的氧化还原活性部位起着重要的作用, 已发现绿色植物光系统 II (PS II) 中的氧释放配合物 (OEC) 含锰过氧化氢酶 (Mn Catalase) 含锰超氧化物歧化酶 (MnSOD) 含锰核糖核苷酸还原酶 (Mn R R) 等活性部位存在着双核或多核锰的配合物^[1~3]。因此, 模拟合成各种氧化态的、不同类型配体和不同核数锰的配合物, 研究其结构、光谱等性质, 这对于揭示生物体中锰酶的催化氧化还原过程将有重要意义。

混合价 $\text{Mn}(\text{III}, \text{IV})$ 配合物的研究对于揭示 PS II 中两分子 H_2O 氧化为 O_2 的机理起了重要作用^[2, 4]。有关此配合物的研究已有报道^[5~7], 但详细的合成、结构和性能的研究很少。本文通过研究找到了合成此配合物的一种新方法, 这种方法容易得到单晶。此外对此配合物的结构、紫外-可见光谱和循环伏安进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (自制), KMnO_4 、冰醋酸和醋酸钠均为分析纯。PE-2400 型元素分析仪, Siemens P4 X-射线四圆衍射仪, Model 283 型恒电位/恒电流器(美国), TU-1221 紫外可见分光光度计(北京)。

1.2 制备

1.2.1 $\text{N-n-Bu}_4\text{MnO}_4$

收稿日期: 1999-10-18。收修改稿日期: 2000-03-06。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29831010), 陕西省教委专项基金资助课题 (No. HF982224)。

* 通讯联系人。

第一作者: 李 君, 女, 34 岁, 在职博士生, 研究方向: 功能配合物。

$N-(n\text{-Bu})_4\text{Br}$ (12.00g, 37.2mmol) 在搅拌下慢慢加入 KMnO_4 (5.00g, 31.6mmol) 的水溶液中, 立刻有紫色沉淀生成, 过滤, 水洗, 乙醚洗, 室温下真空干燥即得。产率 > 90%。(注意: $N-(n\text{-Bu})_4\text{MnO}_4$ 易燃易爆, 操作要小心。)

1.2.2 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_2\text{ClCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

根据文献^[8], 此配合物可由下列方法合成。 $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.00g, 8.15mmol) 溶解于无水 EtOH (20mL) 和吡啶 (3mL) 的混合溶液中, 加入氯乙酸 (10.00g, 106.95mmol), 使之溶解完全, 然后在搅拌下一点点地加入固体 $N-(n\text{-Bu})_4\text{MnO}_4$ (1.14g, 3.15mmol), 不一会即有大量灰黑色微晶生成, 过滤, 用无水乙醇和乙醚洗涤, 真空干燥即得三核配合物。元素分析: C, 28.16; H 2.83; N 3.14。(计算: C 27.97; H 2.72; N 2.72%)。

1.2.3 $[(\text{bipy})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

将 2, 2'-联吡啶 (bipy) (0.3g, 1.9mmol) 溶于 20mL HOAc-NaOAc 的缓冲水溶液 (pH = 4.0 ~ 4.5) 中, 搅拌下慢慢加入 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_2\text{ClCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.51g, 0.5mmol), 反应物溶解后, 溶液变成绿色加入 NaClO_4 (0.12g, 1.0mmol) 的水溶液, 不久即有亮绿色片状晶体生成, 过滤, 无水乙醇洗涤, 真空干燥, 产率 70%。单晶直接从母液中得到。元素分析: C 43.72; H 3.18; N 10.67% (计算: C 43.98; H 3.21; N 10.26%)。

2 结果与讨论

2.1 合成

bipy 作配体的混合价氧桥联双核锰 (III, IV) 配合物的合成以前都是在 HAc-NaAc 的缓冲溶液 (pH = 4.5) 中, 用 KMnO_4 或者 KBrO_3 氧化 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 bipy 的混合水-丙酮溶液, 然后加入 NaClO_4 得到配合物的沉淀^[6, 9]。我们用制得的三核三价锰 $\text{Mn}_3(\text{III}, \text{III}, \text{III})$ 配合物 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_2\text{ClCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在 pH = 4.0 ~ 4.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中, 同 bipy 作用, 加入 NaClO_4 的水溶液, 即可得亮绿色片状晶体, 母液继续放置一段时间, 可以得到适合做结构测定的单晶。此方法中, 原料三核配合物的合成非常容易, 用这种方法得到的配合物较纯, 晶体质量好, 产率也较高。将 HAc-NaAc 缓冲溶液改为 $\text{CH}_2\text{ClCOOH-NaOH}$ 缓冲溶液, pH 值降低到 3, 也可以得到此配合物。为研究其可能的反应机理, 我们将母液一直放置, 开始长出的是混合价双核锰的配合物, 最后又有一种晶体长出, 经分析是 bipy 的 Mn(II) 配合物。参考文献^[10], 其反应可能是三核锰 (III, III, III) 配合物 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_2\text{ClCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 不稳定, 在水溶液中发生下列歧化反应:



2.2 晶体结构

取一粒 $0.28 \times 0.26 \times 0.26\text{mm}$ 的晶体置于 Siemens P4 X-射线四圆衍射仪上, 用经过石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ (0.071073nm) 作为入射辐射, 在 $4.04^\circ \leq 2\theta \leq 51.12^\circ$ 范围内收集到 7212 个反射数据, 其中独立衍射点 7049 个 ($R_{\text{int}} = 0.0000$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点是 7019 个, 全部数据进行半经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出。全部非氢原子经 Fourier 合成及差值电子密度函数修正, 从差值电子密度函数并结合几何分析获得全部氢原子坐标。全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子经全矩阵最小二乘法修正至收敛, 最终偏离因子 $R = 0.0761$, 所有计算均用 XSCANS 程序进行。

晶体结构分析表明, 该晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 晶胞参数: $a = 1.3854(3)$, $b =$

1. 3943(3) , $c = 2. 4225(5)$ nm , $\beta = 103. 30^\circ$, $V = 4. 554(2)$ nm³ , $Z = 4$, $D_c = 1. 448\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $(\text{Mo } K\alpha) = 7. 39\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 2028$ 。晶体结构示于图 1 ,原子坐标及各向等效同性热参数列于表 1 ,部分键长和键角列于表 2。

表 1 配合物的原子坐标及各向等效同性热参数

Table 1 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Isotropic Thermal Parameters (nm² $\times 10^5$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Mn(1)	2522(1)	734(1)	1862(1)	48(1)	Mn(2)	2434(1)	91(1)	2908(1)	47(1)
N(1)	3812(1)	1716(2)	2053(1)	60(1)	N(2)	2024(1)	2021(1)	1399(1)	55(1)
N(3)	3131(2)	101(1)	1213(1)	58(1)	N(4)	1254(2)	− 57(1)	1313(1)	61(1)
N(5)	1416(1)	− 965(1)	2639(1)	55(1)	N(6)	1464(1)	319(2)	2433(1)	54(1)
N(7)	3313(2)	− 835(2)	3500(1)	60(1)	N(8)	3426(1)	1016(2)	3359(1)	59(1)
C(1)	4686(2)	1533(2)	2411(1)	73(1)	C(2)	5427(2)	2232(3)	2582(1)	85(1)
C(3)	5238(2)	3134(3)	2380(1)	99(1)	C(4)	4324(2)	3352(3)	2002(1)	93(1)
C(5)	3628(2)	2612(2)	1830(1)	65(1)	C(6)	2684(2)	2745(2)	1434(1)	63(1)
C(7)	2462(2)	3553(2)	1102(1)	83(1)	C(8)	1532(3)	3634(2)	725(1)	81(1)
C(9)	854(3)	2933(2)	722(1)	82(1)	C(10)	1106(2)	2130(2)	1046(1)	71(1)
C(11)	4070(2)	151(2)	1200(1)	70(1)	C(12)	4473(2)	− 251(2)	767(1)	81(1)
C(13)	3825(2)	− 742(2)	345(1)	84(1)	C(14)	2822(3)	− 799(2)	347(1)	85(1)
C(15)	2500(2)	− 399(2)	802(1)	61(1)	C(16)	1464(2)	− 486(2)	866(1)	64(1)
C(17)	721(2)	− 993(3)	486(1)	92(1)	C(18)	− 197(3)	− 1031(3)	575(2)	103(1)
C(19)	− 409(2)	− 558(2)	1029(2)	91(1)	C(20)	353(2)	− 100(2)	1398(1)	71(1)
C(21)	1510(2)	− 1664(2)	2284(1)	69(1)	C(22)	824(3)	− 2385(2)	2150(2)	96(1)
C(23)	54(3)	− 2393(2)	2375(2)	103(1)	C(24)	− 96(2)	− 1671(2)	2741(2)	88(1)
C(25)	602(2)	− 951(2)	2861(1)	62(1)	C(26)	618(2)	− 194(2)	3287(1)	61(1)
C(27)	− 168(2)	9(2)	3534(1)	79(1)	C(28)	− 100(2)	702(2)	3934(1)	85(1)
C(29)	786(2)	1188(2)	4101(1)	78(1)	C(30)	1538(2)	991(2)	3835(1)	66(1)
C(31)	3189(2)	− 1784(2)	3545(1)	78(1)	C(32)	3854(3)	− 2337(3)	3920(1)	96(1)
C(33)	4660(3)	− 1935(3)	4270(2)	111(1)	C(34)	4815(2)	− 918(3)	4219(1)	103(1)
C(35)	4103(2)	− 416(2)	3826(1)	68(1)	C(36)	4174(2)	646(2)	3747(1)	64(1)
C(37)	4932(2)	1207(3)	4043(1)	89(1)	C(38)	4910(2)	2152(3)	3963(1)	97(1)
C(39)	4131(2)	2554(2)	3591(1)	87(1)	C(40)	3384(2)	1974(2)	3278(1)	69(1)
O(1)	3100(1)	− 183(1)	2390(1)	50(1)	O(2)	1846(1)	996(1)	2424(1)	52(1)
Cl(1)	3042(1)	3073(1)	4772(1)	75(1)	O(3)	3972(2)	3536(2)	4825(1)	115(1)
O(4)	3200(2)	2068(2)	4812(1)	111(1)	O(5)	2566(2)	3403(2)	5203(1)	120(1)
O(6)	2410(2)	3233(2)	4230(1)	148(1)	Cl(2)	2237(1)	− 1160(1)	4952(1)	49(1)
O(7)	2923(4)	− 356(3)	4946(3)	136(3)	O(8)	1784(4)	− 1334(4)	4322(2)	96(2)
O(9)	2856(3)	− 1973(3)	5140(2)	89(1)	O(10)	1332(3)	− 914(4)	5104(2)	116(2)
Cl(3)	2739(1)	5070(1)	2606(1)	100(1)	O(11)	2428(4)	4122(5)	2518(2)	129(2)
O(12)	2031(8)	5389(5)	2844(2)	312(8)	O(13)	2874(6)	5359(4)	2092(4)	369(7)
O(14)	3656(3)	5075(3)	3002(2)	101(2)	O(1w)	2844(4)	− 4534(5)	4010(2)	110(2)
O(2w)	1231(3)	− 3277(3)	4049(2)	96(2)	O(3w)	2426(4)	− 2811(4)	1397(2)	105(2)

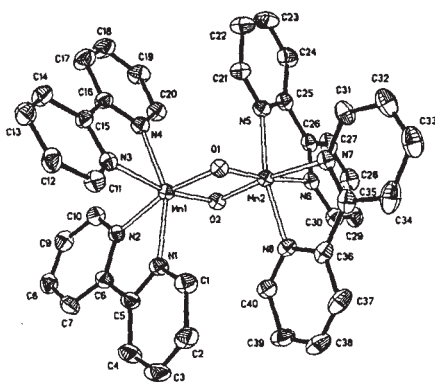
由图 1 可见 ,两个锰被两个 O²⁻ 所桥联 ,同时每个锰还配位两个 bipy ,形成两个六配位环境。由表 2 键长数据可见 ,两个锰的配位环境又有明显的不同。Mn(1)和周围配位原子的键长明显长于 Mn(2) 和周围配位原子的距离。Mn(1) -N(1)、Mn(1) -N(4) 的距离 (分别为 0. 2215 (1) ,0. 2235(2)nm)比 Mn(1)和其它配位原子距离要长 ,这是由于 Mn(Ⅲ)的 d^4 电子结构 ,产生 Jahn-Teller 扭曲而造成的。从 Mn(2) 和周围配位原子的距离较短以及外界平衡的三个 ClO₄⁻ ,可推断 Mn(2)的价态为Ⅳ价。另外还可看出 ,O²⁻ 距离 Mn(1)、Mn(2)的距离比 N 距 Mn(1)、Mn

(2) 的距离近得多, 这说明 O^{2-} 的配位能力比 bipy 中 N 的配位能力强。Mn(1) ... Mn(2) 距离为 0.27176(7) nm, 这和 PS II 中氧释放配合物其中的一个 Mn ... Mn 距离相近^[2]。

表 2 主要键长和键角

Table 2 Parts of Bond Lengths (nm) and Bond Angles ($^{\circ}$)

Mn(1)-O(1)	0.1854(2)	Mn(1)-O(2)	0.1857(2)	Mn(1)-N(3)	0.2137(2)
Mn(1)-N(2)	0.2143(2)	Mn(1)-N(1)	0.2215(2)	Mn(1)-N(4)	0.2235(2)
Mn(1)-Mn(2)	0.27176(7)	Mn(2)-O(1)	0.1764(2)	Mn(2)-O(2)	0.1787(2)
Mn(2)-N(8)	0.2013(2)	Mn(2)-N(5)	0.2040(2)	Mn(2)-N(6)	0.2076(2)
Mn(2)-N(7)	0.2099(2)				
O(1)-Mn(1)-O(2)	80.87(7)	O(1)-Mn(1)-N(3)	92.37(7)	O(2)-Mn(1)-N(3)	166.12(7)
O(1)-Mn(1)-N(2)	166.71(7)	O(2)-Mn(1)-N(2)	93.56(7)	N(3)-Mn(1)-N(2)	95.47(7)
O(1)-Mn(1)-N(1)	94.71(7)	O(2)-Mn(1)-N(1)	104.13(7)	N(3)-Mn(1)-N(1)	88.41(8)
N(2)-Mn(1)-N(1)	74.85(7)	O(1)-Mn(1)-N(4)	103.08(7)	O(2)-Mn(1)-N(4)	94.23(8)
N(3)-Mn(1)-N(4)	75.39(8)	N(2)-Mn(1)-N(4)	89.30(7)	N(1)-Mn(1)-N(4)	156.25(8)
N(8)-Mn(2)-N(6)	91.56(8)	O(1)-Mn(2)-O(2)	85.36(7)	O(2)-Mn(2)-N(8)	93.18(8)
O(1)-Mn(2)-N(7)	92.11(8)	O(1)-Mn(2)-N(8)	96.96(8)	O(1)-Mn(2)-N(5)	93.00(8)
N(5)-Mn(2)-N(7)	91.35(8)	O(2)-Mn(2)-N(5)	97.06(7)	N(8)-Mn(2)-N(5)	166.25(8)
N(6)-Mn(2)-N(7)	91.80(8)	O(1)-Mn(2)-N(6)	171.16(7)	O(2)-Mn(2)-N(6)	91.88(7)
Mn(2)-O(2)-Mn(1)	96.41(7)	O(2)-Mn(2)-N(7)	171.33(8)	N(5)-Mn(2)-N(6)	78.99(8)
Mn(2)-O(1)-Mn(1)	97.36(7)				

图 1 配合物 $[(bipy)_2Mn(\mu-O)_2Mn(bipy)_2](ClO_4)_3$ 的阳离子结构Fig. 1 Crystal structure of cation of complex $[(bipy)_2Mn(\mu-O)_2Mn(bipy)_2](ClO_4)_3$

2.3 紫外 - 可见光谱

配合物的紫外 - 可见光谱是在乙腈溶剂中测定的, 如图 2 可看出, 在 640nm 处配合物有一吸收, 和文献^[6]中此配合物在水溶液中 (pH = 4.5) 的紫外 - 可见光谱比较, 525, 555nm 处的两个肩峰没有出现, 其光谱和文献^[6]中此配合物在酸性水溶液中 (pH = 0.5) 的紫外 - 可见光谱相似, 640nm 的峰可指派为桥配体 O^{2-} 到 Mn(III) 的电荷迁移光谱。

2.4 循环伏安

用 Pt 电极作工作电极, Ag/AgCl 电极作参考电极, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $N(Et)_4ClO_4$ 作支持电解质, 乙腈作溶剂, 在室温下测得了此配合物的循环伏安图 (图 3)。由图可见, 在半波电位 $E_{1/2}$ 为 1.25V 处, 有一个可逆的氧化还原峰, 这相应于 (III, IV) 态氧化为 (IV, IV) 态。另外在

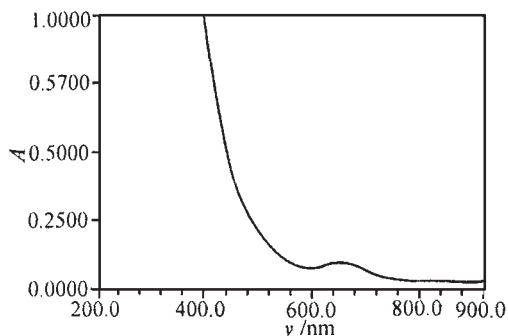


图 2 配合物的 UV-Vis 光谱

Fig. 2 UV-Vis spectrum of the complex

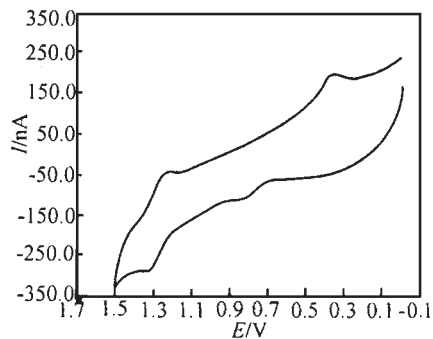


图 3 配合物的循环伏安

Fig. 3 Cyclic Voltammogram of the complex

0.37V 处有一阴极峰, 相应于 (Ⅲ,Ⅳ) 态还原为 (Ⅲ,Ⅲ) 态, 在 0.81V 处有一氧化峰, 相应于 (Ⅲ,Ⅲ) 态氧化为 (Ⅲ,Ⅳ) 态, 这两个峰是不可逆的, 而文献^[6]没有出现 (Ⅲ,Ⅲ) 态到 (Ⅲ,Ⅳ) 态的氧化峰。

参 考 文 献

- [1] Pecoraro V. L., Baldwin M. J., Gelaso A. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**, 807.
- [2] Andreasson L. E., Vanngard T. Manganese; Oxygen-Evolving Complex & Models. See: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 4, ed. Bruce king. R. John Wiley & Sons.: New York, **1992**, p2101 ~ 2111.
- [3] Penner-Hahn J. E. Manganese Proteins with Mono- & Dinuclear Sites. See: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 4, ed. Bruce king. R. John Wiley & Sons.: New York, **1992**, p2111 ~ 2118.
- [4] Wieghardt K. *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1989**, **28**, 1153.
- [5] Plaksin P. M., Stoufer R. C., Mathew M., Palenik G. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, (94), 2121.
- [6] Cooper S. R., Calvin M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**, 6623.
- [7] Thorp H. H., Sarneski J. E., Brudvig G. W., Crabtree R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**, 9249.
- [8] Vicent J. B., Chang H. R., Folting K., Huffman J. C., Christou G., Hendricleson D. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109** (19), 5703.
- [9] Manchanda R., Brudvig G. W., Gala S. D., Crabtree R. H. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 5157.
- [10] Bashkin J. S., Schake A. R., Vincent J. B., Chang H. R. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 700.

Synthesis Crystal Structure and Properties of Mixed-Valent Binuclear Manganese Complex $[(\text{bipy})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_3$

LI Jun¹ ZHANG Feng-Xing¹ TANG Zong-Xun¹ SHI Qi-Zhen¹ ZHOU Zhong-Yuan²

(¹ Chemistry Department ,Northwest University Xi'an 710069)

(² Chengdu Institute of Organic Chemistry ,Chinese Academy of Sciences, chengdu 610041)

Binuclear mixed-valent manganese complex $[(\text{bipy})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_3$ was synthesised by the reaction of $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_2\text{ClCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ with bipy and NaClO_4 in the HAc-NaAc buffer($\text{pH} = 4.0$) . X-Ray diffraction result for the single crystal shows that the crystal is monoclinic , space group $P2_1/c$ with $a = 1.3854(3)$, $b = 1.3943(3)$, $c = 2.4225(5)$ nm , $\beta = 103.30^\circ$, $V = 4.554(2)$ nm³ , $Z = 4$. A peak of 640 nm in UV-Vis spectrum is assigned to electronic transition of bridge-legand O^{2-} to Mn(III) . Cyclic voltammogram shows the complex in CH_3CN underwent reversible one-electron reduction and oxidation at $E_{1/2} = 1.25\text{V}$.

Keywords: mixed-valent binuclear manganese complex crystal structure synthesis