

## $N, N'$ -亚乙基双(1-苯基-3-亚氨基-1-丁酮) 硫氰酸根合锰(III)的合成和晶体结构

刘世雄\* 冯云龙

(福州大学化学系 福州 350002)

**摘要** 合成了  $N, N'$ -亚乙基双(1-苯基-3-亚氨基-1-丁酮)硫氰酸根合锰(III),  $Mn(C_{22}H_{22} \cdot N_2O_2)(NCS)$ ,  $M_r = 459.44$ . 该配合物晶体的晶体学参数为:三斜晶系,  $P\bar{1}$ 空间群,  $a = 1.0702(3)$ ,  $b = 1.2342(2)$ ,  $c = 0.8999(2)$  nm,  $\alpha = 93.74(2)^\circ$ ,  $\beta = 97.09(2)^\circ$ ,  $\gamma = 109.07(2)^\circ$ ,  $V = 1.1078(9)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.377$  g·cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 476$ ,  $\mu = 6.85$  cm<sup>-1</sup>. 晶体结构用直接法解出, 3205 个  $I \geq 4\sigma(I)$  的可观测点用于结构修正, 最终  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.067$ . Mn 原子由三个 N 原子和两个 O 原子形成扭曲的四角锥配位构型, 晶体沿  $c$  轴方向存在贯穿整个晶体的空“隧道”. 红外光谱和拉曼光谱均表明配体在形成配合物后,  $\nu_{C=N}$ ,  $\nu_{C=O}$  和  $\nu_{C=C}$  带均移向低频.  $\nu_{C=N}$  带(2063 cm<sup>-1</sup>)表明 NCS<sup>-</sup> 是通过 N 原子与 Mn(III) 配位. 拉曼光谱中, 462 cm<sup>-1</sup> 和 399 cm<sup>-1</sup> 分别为 Mn—O 和 Mn—N 的振动带. 电子光谱表明有  $d-d^*$ ,  $\pi-\pi^*$  跃迁和  $d-\pi^*$  荷移跃迁. 电极电位测定表明该配合物中 Mn(III) 不易被氧化和还原. 并进行了量化计算.

**关键词** Schiff 碱, Mn(III) 配合物, 晶体结构, 光谱性质, 电子结构

人们已经发现, 绿色植物的光合放氧过程和一种与类囊体膜结合在一起的含锰放氧复合物有关. 它涉及锰价态的循环变化, 尤其是 Mn(III) 和 Mn(IV)<sup>[1]</sup>. 由于锰在生物体中起着的重要作用, 特别是锰在光合作用的光系统 II 中的作用, 引起人们对锰作用机制及其模型配合物的研究兴趣<sup>[2]</sup>. 在模型配合物的研究方面, 由于 Schiff 碱配体是以氮、氧为配位原子, 与生物环境较接近, 所以配位化学家和生物化学家们对 Schiff 碱配体的配合物深感兴趣. 以水杨醛和二胺类缩合形成的 Schiff 碱配体的锰配合物已研究较多<sup>[3]</sup>, 而对于  $N, N'$ -亚乙基双(1-苯基-3-亚氨基-1-丁酮)(简称为 H<sub>2</sub>bzacen) 类型 Schiff 碱配合物, 由于合成上的困难而研究较少. 我们已报道了若干以 bzacen<sup>2-</sup> 为配体的锰配合物的晶体结构<sup>[4,5]</sup>. 本文报道 Mn(bzacen)(NCS) 的合成、晶体结构、谱学性质和量化计算结果.

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

Nicolet Raman 910 Fourier 变换激光拉曼光谱仪, Nicolet magna 750 Fourier 变换红外光谱仪, Perkin-Elmer  $\lambda 9$  紫外/可见/近红外光谱仪, BAS 100A 电化学综合分析仪, Rigaku-ACF5R 四圆衍射仪.

苯甲酰丙酮用无水乙醇重结晶,乙二胺用氢氧化钾干燥并蒸馏,乙腈用硫酸镁干燥一天并加氯化钙蒸馏.其它试剂均为市售分析纯产品,没有作进一步的提纯.

## 1.2 配合物的合成

参照合成  $\text{Mn}(\text{bzacen})(\text{pyrimidine})(\text{NCS})^{[4]}$  的方法,制备  $\text{Mn}(\text{bzacen})(\text{NCS})$ . 首先,将  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2.2mmol) 加到  $\text{H}_2\text{bzacen}$  (2.0mmol) 的异丙醇 (30mL) 的溶液中,加热回流 3h. 冷却,沉淀用异丙醇洗涤,真空干燥. 将固体溶于少量的甲醇,过滤得红色溶液,再向溶液加入固体  $\text{KNCS}$  (3.0mmol),搅拌 10min,减压蒸去一些溶剂,加水析出沉淀. 沉淀用水充分洗涤除去过量的  $\text{KNCS}$ ,真空干燥得紫红色  $\text{Mn}(\text{bzacen})(\text{NCS})$  固体.

将 1.0g  $\text{Mn}(\text{bzacen})(\text{NCS})$  固体溶于 30mL 甲醇,室温下缓慢挥发得到紫红色标题配合物单晶;或将 5mL  $\text{Mn}(\text{bzacen})(\text{NCS})$  甲醇溶液盛于试管中,再将此试管移入盛有乙醚的密闭烧杯中,乙醚蒸气缓慢扩散进入试管,10 天后得  $\text{Mn}(\text{bzacen})(\text{NCS})$  单晶.

## 1.3 衍射实验和结构测定

采用大小为  $0.80 \times 0.60 \times 0.20$  mm 的紫红色菱形片状单晶,在带有石墨单色器的 Rigaku - AFC5R 四圆衍射仪上进行衍射实验. 该晶体属三斜晶系,空间群为  $P\bar{1}$ . 晶胞参数为:  $a = 1.0702(3)$ ,  $b = 1.2343(2)$ ,  $c = 0.8999(2)$  nm,  $\alpha = 93.74(2)^\circ$ ,  $\beta = 97.09(2)^\circ$ ,  $\gamma = 109.07(2)^\circ$ ,  $V = 1.1078(9)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.377$  g·cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 476$ ,  $\mu = 6.85$  cm<sup>-1</sup>. 用  $\text{Mo } K\alpha$  辐射和  $\omega - 2\theta$  扫描方式,在  $2\theta < 27.5^\circ$  范围内于室温下收集 5092 个独立衍射数据,其中 3205 个  $I \geq 4\sigma(I)$  的可观测点用于结构修正. 衍射数据经  $Lp$  因子校正和 DIFABS 吸收校正.

晶体结构分析工作在 Micro VAX II 计算机上用 TEXSAN 程序系统<sup>[6]</sup>进行,对 30 个非氢原子坐标和各向异性热参数用全矩阵最小二乘法进行修正. 配合物分子中所有的氢原子坐标由差值 Fourier 合成和理论加氢程序找出. 这些氢原子坐标和各向同性温度因子参加结构因子计算,但不参加修正. 最终的  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.067$ ,  $GOF = 1.84$ . 在最终的差值 Fourier 图上最大残余峰为  $300(-360)e \cdot \text{nm}^{-3}$ , 已不具有化学意义. 非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1,主要的键长和键角列于表 2.

表 1 原子坐标和热参数 ( $\times 10^{-2} \text{nm}^2$ )

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (eq)
Mn(1)	0.39236(5)	0.25667(5)	0.00831(6)	3.67(2)
S(1)	0.1724(1)	-0.0095(1)	0.3466(1)	7.20(6)
O(1)	0.5689(2)	0.2669(2)	0.0822(3)	4.4(1)
O(2)	0.4189(2)	0.3971(3)	0.1231(3)	4.8(1)
N(1)	0.3756(3)	0.1336(3)	-0.1472(3)	4.1(1)
N(2)	0.2420(3)	0.2734(3)	-0.1257(3)	4.3(1)
N(3)	0.2909(3)	0.1464(3)	0.1562(4)	5.1(1)
C(1)	0.6402(3)	0.2100(3)	0.0326(4)	3.6(1)
C(2)	0.5953(4)	0.1267(3)	-0.0874(4)	4.4(1)
C(3)	0.4672(4)	0.0898(3)	-0.1741(3)	4.1(1)
C(4)	0.4391(5)	-0.0043(4)	-0.3027(5)	5.5(2)
C(5)	0.2396(4)	0.0890(4)	-0.2313(5)	5.8(2)

(续表 1)

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (eq)
C(6)	0.1924(4)	0.1857(4)	-0.2580(5)	6.4(2)
C(7)	0.1949(4)	0.3586(4)	-0.1130(5)	4.9(2)
C(8)	0.0808(6)	0.3606(5)	-0.2291(7)	8.5(3)
C(9)	0.2429(4)	0.4483(3)	0.0048(5)	5.1(2)
C(10)	0.3465(3)	0.4633(3)	0.1168(4)	3.8(1)
C(11)	0.7772(3)	0.2423(3)	0.1187(4)	4.0(1)
C(12)	0.8736(4)	0.2002(4)	0.0728(5)	6.2(2)
C(13)	0.9958(5)	0.2269(5)	0.1580(7)	7.3(2)
C(14)	1.0278(4)	0.2964(5)	0.2888(7)	7.7(2)
C(15)	0.9358(5)	0.3417(5)	0.3354(6)	8.0(2)
C(16)	0.8110(4)	0.3143(4)	0.2503(5)	5.7(2)
C(17)	0.3863(4)	0.5570(3)	0.2434(4)	4.0(1)
C(18)	0.5037(4)	0.5779(3)	0.3415(5)	5.1(2)
C(19)	0.5400(5)	0.6597(4)	0.4662(5)	5.9(2)
C(20)	0.4613(6)	0.7223(4)	0.4932(5)	6.5(2)
C(21)	0.3466(6)	0.7049(4)	0.3946(6)	7.2(2)
C(22)	0.3085(5)	0.6231(4)	0.2716(5)	6.0(2)
C(23)	0.2408(3)	0.0817(4)	0.2359(4)	4.2(1)

表 2 主要的键长 ( $\times 10^{-1}\text{nm}$ ) 和键角 ( $^\circ$ )

Mn(1)—O(1)	1.884(2)	C(5)—C(6)	1.464(7)
Mn(1)—O(2)	1.877(2)	C(7)—C(9)	1.397(5)
Mn(1)—N(1)	1.945(3)	C(7)—C(8)	1.514(5)
Mn(1)—N(2)	1.963(3)	C(9)—C(10)	1.358(5)
Mn(1)—N(3)	2.105(4)	C(10)—C(17)	1.484(5)
S(1)—C(23)	1.608(5)	C(11)—C(16)	1.368(5)
O(1)—C(1)	1.292(4)	C(11)—C(12)	1.390(5)
O(2)—C(10)	1.296(4)	C(12)—C(13)	1.358(6)
N(1)—C(3)	1.303(5)	C(13)—C(14)	1.348(7)
N(1)—C(5)	1.464(5)	C(14)—C(15)	1.373(8)
N(2)—C(7)	1.311(5)	C(15)—C(16)	1.380(6)
N(2)—C(6)	1.473(5)	C(17)—C(22)	1.376(5)
N(3)—C(23)	1.153(5)	C(17)—C(18)	1.382(5)
C(1)—C(2)	1.364(5)	C(18)—C(19)	1.385(5)
C(1)—C(11)	1.485(5)	C(19)—C(20)	1.348(6)
C(2)—C(3)	1.406(5)	C(20)—C(21)	1.370(7)
C(3)—C(4)	1.514(5)	C(21)—C(22)	1.373(6)

(续表 2)

O(1)—Mn(1)—N(1)	91.5(1)	N(1)—C(3)—C(2)	122.5(3)
O(1)—Mn(1)—N(2)	159.3(1)	C(2)—C(3)—C(4)	116.9(3)
O(1)—Mn(1)—N(3)	99.1(1)	C(6)—C(5)—N(1)	109.0(3)
O(2)—Mn(1)—O(1)	89.8(1)	C(5)—C(6)—N(2)	109.6(3)
O(2)—Mn(1)—N(1)	166.9(1)	N(2)—C(7)—C(9)	123.4(3)
O(2)—Mn(1)—N(2)	91.3(1)	N(2)—C(7)—C(8)	119.2(4)
O(2)—Mn(1)—N(3)	97.5(1)	C(10)—C(9)—C(7)	126.0(3)
N(1)—Mn(1)—N(2)	82.9(1)	O(2)—C(10)—C(9)	123.2(3)
N(1)—Mn(1)—N(3)	95.2(1)	O(2)—C(10)—C(17)	114.1(3)
N(2)—Mn(1)—N(3)	101.2(1)	C(16)—C(11)—C(1)	119.6(3)
C(1)—O(1)—Mn(1)	129.1(2)	C(12)—C(11)—C(1)	122.6(4)
C(10)—O(2)—Mn(1)	129.6(2)	C(13)—C(12)—C(11)	121.1(4)
C(3)—N(1)—C(5)	122.1(3)	C(13)—C(14)—C(15)	119.4(4)
C(5)—N(1)—Mn(1)	110.7(2)	C(11)—C(16)—C(15)	120.7(4)
C(7)—N(2)—C(6)	120.4(3)	C(22)—C(17)—C(10)	122.7(4)
C(6)—N(2)—Mn(1)	113.4(3)	C(18)—C(17)—C(10)	119.8(3)
C(23)—N(3)—Mn(1)	175.5(3)	C(17)—C(18)—C(19)	121.5(4)
O(1)—C(1)—C(2)	123.7(3)	C(19)—C(20)—C(21)	119.0(4)
O(1)—C(1)—C(11)	114.2(3)	C(21)—C(22)—C(17)	120.4(4)
C(1)—C(2)—C(3)	125.9(3)	N(3)—C(23)—S(1)	179.4(4)

## 2 结果和讨论

### 2.1 电子光谱

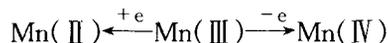
用三氯甲烷为溶剂,扫描范围 200~800nm. 配合物出现五个峰(238, 281, 322, 412, 500nm). 根据文献[7],我们把 238nm 归属为苯环及其共轭而引起的  $\pi \sim \pi^*$  跃迁, 281nm, 322nm 和 412nm 分别归属为  $d_{xz}d_{yz} \sim \pi^*$ ,  $d_{xy} \sim \pi^*$  和  $d_{z^2} \sim \pi^*$  荷移跃迁, 500nm 为配位场的  $d_{xz}d_{yz} \sim d_{x^2-y^2}$  跃迁.

### 2.2 红外光谱和拉曼光谱

红外光谱在波数为 4000~400 $\text{cm}^{-1}$  范围内测定, 32 次扫描, 1 $\text{cm}^{-1}$  分辨率. 拉曼光谱采用 500 次扫描, 78mW 光强, 4 $\text{cm}^{-1}$  分辨率测定光谱. 在红外光谱中, 1589~1487 $\text{cm}^{-1}$  为共轭的  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  和  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  吸收. 对应于配体, 在形成配合物后由于 Mn—N 和 Mn—O 键的存在, 这些谱带均移向低频. 低于 2100 $\text{cm}^{-1}$  的  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  的强吸收带 2063 $\text{cm}^{-1}$ , 表明  $\text{NCS}^-$  是通过 N 原子与 Mn(III) 配位<sup>[8]</sup>. 在拉曼光谱中, 2063 $\text{cm}^{-1}$  峰进一步说明了  $\text{NCS}^-$  与 Mn(III) 的配位情况. 462 $\text{cm}^{-1}$  和 399 $\text{cm}^{-1}$  分别为 Schiff 碱配体中的 O 原子和 N 原子与 Mn(III) 配位键 Mn—O 和 Mn—N 的振动, 250 $\text{cm}^{-1}$  则为 Mn—N( $\text{NCS}^-$ ) 键的振动峰.

### 2.3 循环伏安法

循环伏安法采用三电极体系:Ag-AgCl作参比电极,工作电极和辅助电极是铂电极.以乙腈为溶剂, $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}(\text{Et}_4\text{N})\text{ClO}_4$ 为支持电解质,在氮气氛围中进行测定,扫描速率为 $200\text{mV/s}$ .标题化合物的循环伏安图见图1.从图可以看出,配合物发生了不可逆氧化-还原反应:阳极峰电位为 $+0.858\text{V}$ ,阴极峰电位为 $-0.412\text{V}$ .可认为存在下列反应:



说明配合物中Mn(III)不易被氧化和还原,因而它是稳定的.

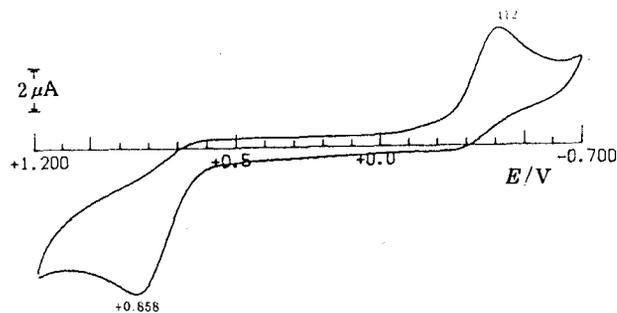


图1 配合物的循环伏安图

## 2.4 晶体结构分析

从标题化合物的分子结构图(图2)可以看出,Schiff碱配体的四个配位原子[O(1),O(2),N(1),N(2)]位于Mn原子的周围而组成正方形.在该正方形的上方有一个来自NCS<sup>-</sup>的

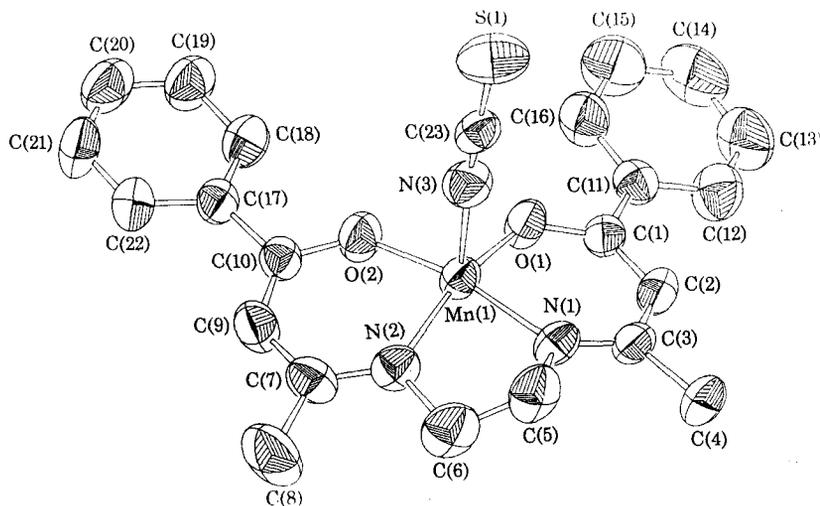


图2 配合物的分子结构

N(3)原子配位,使Mn(III)形成五配位结构.按文献[9]方法进行计算, $\Delta$ 值为0.64,因此Mn原子具有畸变的四角锥配位构型.在 $\text{MnN}_3\text{O}_2$ 四角锥的底平面上,Mn—O键键长分别为 $0.1884\text{nm}$ 和 $0.1877\text{nm}$ ,Mn—N键键长分别为 $0.1945\text{nm}$ 和 $0.1963\text{nm}$ .这些键长与六配位的Mn(bzacen)(pyrimidine)(NCS)<sup>[4]</sup>,与四配位的Ni(bzacen)<sup>[10]</sup>的对应键长相当,与相似配体salen的锰配合物Mn(salen)(NCS)<sup>[11]</sup>也吻合.在标题配合物中,轴向的Mn—N(3)键长为 $0.2105\text{nm}$ ,它大于底平面的Mn—N配键的键长,而比Mn(bzacen)(pyrimidine)(NCS)<sup>[4]</sup>的对

成键的键长(0.2197nm)稍短.从配合后配体的键长值可以看出,N—C—C—O 螯合环双键具有离域作用,这种作用在配合物<sup>[4,5,10]</sup>中也已观察到.

由最小二乘平面可知,四齿配体 bzacen<sup>2-</sup> 的两个苯环的共面性很好,环上原子偏离最小二乘平面的距离均小于 0.0010nm,四个配位原子 N(1),N(2),O(1),O(2)共面,其最大平均偏差为 0.0065nm,而 Mn(III)离开该平面 0.0275nm,N(3)离开该平面 0.2379nm.在标题配合物分子中,一个六元环[O(1),N(1),C(1),C(2),C(3),Mn(1)]的共面性较好,最大平均偏差为 0.0010nm;但另一个六元环[O(2),N(2),C(7),C(9),C(10),Mn(1)]的共面性则稍差些,最大平均偏差为 0.0031nm.但是除二个苯环外的整个配体则呈现较好的平面性.

从晶体沿 *c* 轴的密堆积图(图 3)可以看出,晶体沿 *c* 轴方向存在贯穿整个晶体的空“隧道”.这种现象被认为对于固态氧吸收<sup>[12]</sup>是一个重要的前提条件,它在研究生物化学载氧体模拟化合物模型过程中具有重要的意义.

### 2.5 EHMO 量化计算

利用 EHMO 程序对标题配合物进行量化计算.定义 Mn 原子为坐标原点, Mn—N(3)轴为 *z* 轴, XOZ 平面通过 O(1)原子,*y* 轴由右手坐标系产生.计算结果表明,配体与 Mn 配位后形成的两个六元环和苯环中的各键的原子轨道波函数在前线轨道(HOMO 第 77 分子轨道)附近有较大的有效重叠.分子轨道波函数数据表明,第 76,77(HOMO),78(LUMO),79,80 分子轨道主要由 Mn 的  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  及两个六元环和苯环上各碳原子的  $p_z$  轨道组成.可见,两个六元环和苯环形成大  $\pi$  键.上述五个分子轨道中,苯的基波函数组成基本不变,它具有两个节面,即与苯分子的 LUMO 轨道相当.因此苯环是以 LUMO 形式参与成键,同时电荷由 Mn 向苯环转移.计算结果还表明,Mn 的 *d* 轨道能级高低顺序为  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  (简并),  $d_{xy}$ ,  $d_x^2$ ,  $d_x^2 - y^2$ . 这个顺序和  $C_{4v}$  配位场理论一致.根据晶体场理论,前四个轨道能级较相近,因此可认为 Mn(III)的 4 个价电子以高自旋形式填入这四个轨道. $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  轨道各被一个电子占据,并提供大  $\pi$  电子.配位原子和 Mn 进行  $\sigma$  配位后仍余一个电子以  $\pi$  键形式配位,这就是大  $\pi$  键中的 Mn—N 和 Mn—O 部分.这样除 Mn 为大  $\pi$  键提供两个电子外其它各原子均提供一个电子.因此,这个大  $\pi$  键为  $\Pi_{12}^2 + \Pi_{12}^2$  或  $\Pi_{24}^4$  体系.

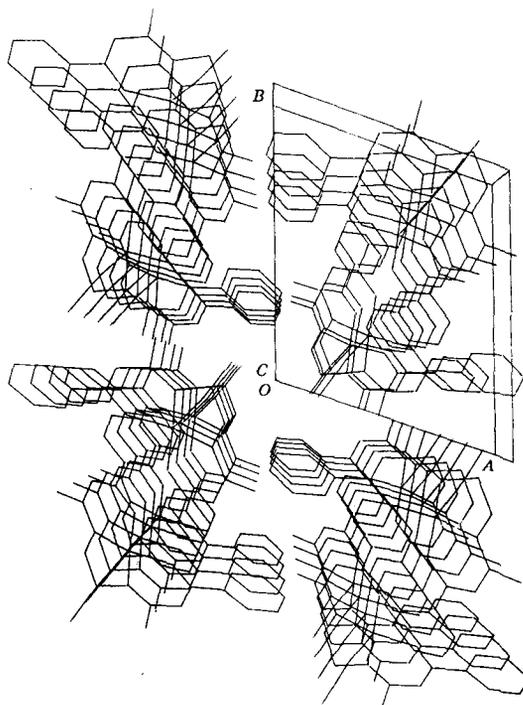


图 3 晶体沿 *c* 轴的密堆积图

**致谢** 中国科学院福建物质结构研究所郑瑜副研究员协助红外光谱和拉曼光谱的测定,并进行了有益的讨论.作者特表示诚挚的感谢.

## 参考文献

- 1 K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1153.
- 2 I. Amesz, *Biochim. Biophys. Acta*, **1983**, *1*, 726.
- 3 W. M. Coleman, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, *32*, 1.
- 4 Y. L. Feng, S. X. Liu, *Chinese J. Struct. Chem.*, **1996**, *15*, 47.
- 5 刘世雄, 冯云龙, 高等学校化学学报, **1996**, *17*, 509.
- 6 Molecular Structure Corporation, Texsan Structure Analysis Package, MSC, 3200A Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- 7 陈克, 陈邦林, 无机化学学报, **1990**, *6*, 397.
- 8 K. Nakamota, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th edn., John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- 9 E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 1748.
- 10 V. Malatesta, A. Mugnoli, *Can. J. Chem.*, **1981**, *59*, 2766.
- 11 M. Mikuriya, Y. Yamato, T. Tokii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, *65*, 1466.
- 12 W. P. Schaefer, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, **1969**, *25*, 1675.

## Synthesis and Crystal Structure of the Complex Mn(III)(bzacen)(NCS)

LIU Shi-Xiong\*      FENG Yun-Long

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou, 350002)

**Abstract** The complex  $[N, N'$ -ethylenebis(1-phenyl-3-imino-1-butanonato)] Mn(III) thiocyanate has been synthesized. The title compound Mn(III)(bzacen)(NCS) crystallizes in the triclinic system, space group  $P\bar{1}$ , with parameters:  $a = 1.0702(3)$  nm,  $b = 1.2343(2)$  nm,  $c = 0.8999(2)$  nm,  $\alpha = 93.74(2)^\circ$ ,  $\beta = 97.09(2)^\circ$ ,  $\gamma = 109.07(2)^\circ$ ,  $V = 1.1078(9)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.377$  g · cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 476$ ,  $\mu = 6.85$  cm<sup>-1</sup>. The final  $R$  value is 0.052 for 3205 observed reflections with  $I \geq 4\sigma(I)$ . The coordination geometry around Mn atom is distorted square-pyramidal, the basal plane consisting of two nitrogen atoms and two oxygen atoms from the Schiff base ligand bzacen<sup>2-</sup>, while axial site is occupied by a nitrogen atom from NCS<sup>-</sup> group. The packing of the molecules leaves empty channels running through the crystal along the  $c$  axis. The shifts of  $\nu_{C=N}$ ,  $\nu_{C=O}$  and  $\nu_{C=C}$  to lower frequencies in IR and Raman spectra indicate that the ligand bzacen<sup>2-</sup> has been coordinated to Mn atom through its nitrogen and oxygen atoms. The lines observed at 462 cm<sup>-1</sup> and 399 cm<sup>-1</sup> in Raman spectrum are assigned to Mn—O and Mn—N vibrations, respectively. There are  $\pi \sim \pi^*$  transition,  $d \sim \pi^*$  charge-transfer transitions and  $d \sim d^*$  transition in electronic spectrum. The current potential curve in acetonitrile reveals that Mn(III) is in stable valence state. The electronic structure was studied by the EHMO calculation.