



HAL
open science

**Die Reaktion von mer-[ScCl₃(H₂O)₃] mit Pyridin.
Kristallstruktur von [Sc₂Cl₄(μ-OH)₂(Py)₄×4Py**

Kurt Dehnicke, Werner Massa, Seema Agarwal, Norman Grabe

► **To cite this version:**

Kurt Dehnicke, Werner Massa, Seema Agarwal, Norman Grabe. Die Reaktion von mer-[ScCl₃(H₂O)₃] mit Pyridin. Kristallstruktur von [Sc₂Cl₄(μ-OH)₂(Py)₄×4Py. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, 635 (12), pp.1910. 10.1002/zaac.200900332 . hal-00515814

HAL Id: hal-00515814

<https://hal.science/hal-00515814>

Submitted on 8 Sep 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

**Die Reaktion von *mer*-[ScCl₃(H₂O)₃] mit Pyridin.
Kristallstruktur von [Sc₂Cl₄(μ-OH)₂(Py)₄·4Py**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900332
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	10-Jul-2009
Complete List of Authors:	Dehnicke, Kurt Massa, Werner; Universitaet Marburg, Chemistry Agarwal, Seema; Universitaet Marburg, Chemistry Grabe, Norman; Universitaet Marburg, Chemistry
Keywords:	Scandium complexes, Crystal structure, IR spectra



1
2
3
4
5
6
7
8 **Die Reaktion von *mer*-[ScCl₃(H₂O)₃] mit Pyridin. Kristallstruktur von**
9
10 **[Sc₂Cl₄(μ-OH)₂(Py)₄]₂·4Py**

11
12
13
14 **The Reaction of *mer*-[ScCl₃(H₂O)₃] with Pyridine. Crystal Structure of**
15
16 **[Sc₂Cl₄(μ-OH)₂(Py)₄]₂·4Py**

17
18
19
20 Werner Massa^[a], Seema Agarwal^[a], Norman Grabe^[a] und Kurt Dehnicke^{*[a]}

21
22
23
24 *Professor Martin Jansen zum 65. Geburtstag gewidmet*

25
26
27
28 **Keywords:** Scandium complexes; Crystal structure; IR spectra

29
30
31
32
33 **Abstract.** *mer*-[ScCl₃(H₂O)₃] (**1**) was prepared from aqueous solutions of scandium
34 trichloride by evaporation and subsequent treatment with thionyl chloride at room
35 temperature. The IR spectrum of **1** is in accordance with the meridional arrangement of the
36 chlorido and aqua ligands. Its reaction with excess pyridine yields [Sc₂Cl₄(μ-OH)₂(py)₄]₂·4py
37 (**2**·4py), which is characterized by X-ray diffraction: Space group *I2/a*, Z = 8, lattice
38 dimensions at 193(2) K: a = 2051.3(2), b = 1056.3(7), c = 4389.4(5) pm, β = 102.967(12)°, R₁
39 = 0.0584. The molecular structure of **2** consists of distorted octahedrally coordinated
40 scandium atoms which are connected by μ-OH groups to form planar Sc₂O₂ four-membered
41 rings. The coordination of the scandium atoms is completed by two chlorine ligands and by
42 the nitrogen atoms of the pyridine molecules, the latter being in *trans*-positions to one
43 another.
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54

55
56
57 * Prof. Dr. K. Dehnicke

58 Fax: +49 (0)6421 2825653

59 E-Mail: dehnicke@chemie.uni-marburg.de

60 ^[a] Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

Hans-Meerwein-Straße

35032 Marburg, Germany

1
2
3
4 Experiments to use **2** as possible catalyst for ring-opening polymerization of ϵ -
5 caprolactone (ROP) without co-catalysts were not successful.
6
7
8
9
10

11 **1 Einleitung**

12 Die Koordinationschemie des Scandiums ist im Vergleich zu der in den vergangenen zwei
13 Jahrzehnten gut entwickelten Chemie der übrigen Seltenerdelemente auffällig
14 zurückgeblieben [1]. Erst in jüngster Zeit läßt sich eine zumeist durch interessante
15 Katalyseeigenschaften von Scandium-Komplexen [2a-c] oder wegen ihrer möglichen Eignung
16 als Edukte zur Herstellung von Keramiken [2d,e] geweckte Belebung erkennen. Wir berichten
17 hier über einen einfachen Zugang zu *mer*-[ScCl₃(H₂O)₃], dessen meridionale
18 Ligandenanordnung aus dem IR-Spektrum abgeleitet wird, und dessen Struktur bisher nur
19 anhand des zufällig entstandenen Hydrolyseproduktes [H₂L]Cl₂·ScCl₃(H₂O)₃·3H₂O (L =
20 Cryptand 222) bekannt war [3]. Durch Einwirkung von überschüssigem Pyridin auf
21 [ScCl₃(H₂O)₃] läßt sich der μ -Hydroxo-Komplex [Sc₂Cl₄(μ -OH)₂(Py)₄]·4Py herstellen, den
22 wir kristallographisch charakterisiert haben.
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41

42 **2 Herstellung und IR-Spektrum von *mer*-[ScCl₃(H₂O)₃] (1)**

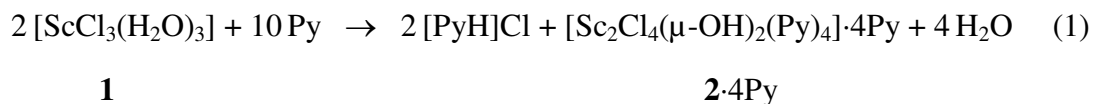
43 Die Herstellung und die Charakterisierung von reinem [ScCl₃(H₂O)₃] sind unseres Wissens
44 bisher nicht beschrieben. Dagegen sind Komplexe des Typs [ScCl₃(L)₃] mit L = Dioxan,
45 Benzaldehyd, Hexamethylphosphoramid, Trimorpholinophosphinoxid und Tetrahydrofuran
46 bereits länger bekannt [1c]. Wir erhielten [ScCl₃(H₂O)₃] in Anlehnung an das zur Herstellung
47 von reinem [Be(H₂O)₄]Cl₂ erprobte Verfahren [4] durch Auflösen von Scandium in
48 halbkonzentrierter Salzsäure, Evakuieren bis zur Trockne und anschließender mehrstündiger
49 Behandlung mit Thionylchlorid bei 20 °C.
50
51
52
53
54
55
56
57
58

59 Das IR-Spektrum (Tab. 1) läßt neben den charakteristischen Librationsschwingungen
60 der H₂O-Liganden [5] auch intermolekulare O–H···O- und O–H···Cl-

1
2
3
4 Wasserstoffbrückenbindungen erkennen. Charakteristisch für die Erkennung der
5
6 Ligandenverteilung (C_{3v} für *fac*-Anordnung, C_{2v} für *mer*-Anordnung) sind je drei Sc–O- und
7
8 Sc–Cl-Valenzschwingungen, jeweils in den Rassen A_1 (je zwei) und B_1 bzw. B_2 , die somit
9
10 nach den Auswahlregeln [6] nur die meridionale Ligandenanordnung der Symmetrie C_{2v}
11
12 erlauben. Die in Tabelle 1 getroffenen Zuordnungen im einzelnen folgen den beobachteten
13
14 Intensitäten, ihnen liegen aber auch die in der analog aufgebauten Verbindung *mer*-
15
16 $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$ [7] beobachteten Sc–Cl- und Sc–O-Bindungslängen zugrunde. Die
17
18 meridionale Ligandenanordnung wird auch für das Komplexfragment $\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ in der
19
20 Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{L}]\text{Cl}_2 \cdot \text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L = Cryptand 222) beobachtet [3],
21
22 allerdings läßt sich kein IR-spektroskopischer Vergleich mit *mer*- $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ anstellen, da
23
24 die Autoren [3] nur eine breite, unaufgelöste Bande für die ScCl_3 -Valenzschwingungen bei
25
26 340 cm^{-1} finden.
27
28
29
30
31
32

3 $[\text{Sc}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{Py})_4] \cdot 4\text{Py}$ (**2·4Py**)

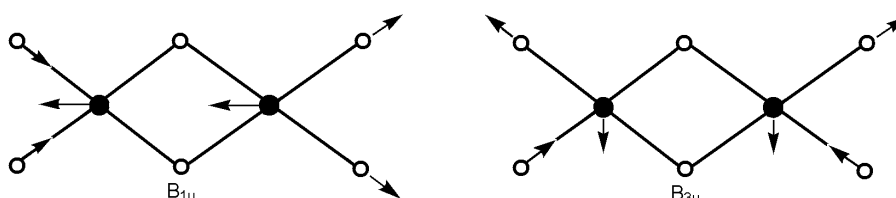
33
34
35 $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ reagiert mit überschüssigem, trockenem Pyridin gemäß Gleichung (1) zu einem
36
37 Gemisch von Pyridiniumhydrochlorid und dem zweikernigen μ -Hydroxokomplex
38
39 $[\text{Sc}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{Py})_4]$ (**2**), der beim Abkühlen unter Einschluß von vier Molekülen Pyridin
40
41 kristallisiert:
42
43
44
45



46
47
48
49
50
51
52 Neben einer Deprotonierung von **1**, die zu $[\text{PyH}]\text{Cl}$ führt, kommt es auch – vermutlich in
53
54 einem Folgeschritt – zum Ligandenaustausch $\text{H}_2\text{O}/\text{Pyridin}$ und Bildung von **2·4Py**. Wegen
55
56 seiner etwas geringeren Löslichkeit kristallisiert Pyridiniumhydrochlorid als erste
57
58 Kristallfraktion, so daß wir das Produkt kristallographisch charakterisieren konnten [8]. Das
59
60 Ergebnis erwies sich als identisch zur Kristallstrukturanalyse des $[\text{PyH}]\text{Cl}$ [9].

Das nach Gl. (1) freigesetzte Wasser lässt sich aus der Lösung von **2** in Pyridin durch Abdestillieren eines Teils des Lösungsmittels ausschleppen. Die nach dem Abkühlen gebildeten farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle von **2**·4Py geben im Vakuum die eingelagerten Pyridinmoleküle langsam unter Bildung von **2** ab.

Das IR-Spektrum von **2** wird durch die Banden der Pyridinliganden dominiert. Je nach Schwingungstyp treten dabei im Vergleich zum Spektrum des Pyridins in flüssiger Phase [10] sowohl kleinere kurzwellige wie auch langwellige Verschiebungen auf, wie wir sie auch in den Peroxo-Chlorido-Komplexen $[\text{Ln}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{Py})_{10}]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) [11] beobachtet haben. Daneben treten im IR-Spektrum von **2** charakteristische Banden auf, die in Tabelle 2 mit den Zuordnungen zusammengestellt sind. Gemäß dem kristallographischen Befund (s.u.), wonach das Grundgerüst $\{\text{Cl}_2\text{Sc}(\mu\text{-OH})_2\text{ScCl}_2\}$ angenähert lokale Symmetrie D_{2h} aufweist, lassen sich die für das innere Fragment $\{\text{Sc}(\mu\text{-OH})_2\text{Sc}\}$ nach den irreduziblen Darstellungen [6] im IR-Spektrum aktiven sechs Banden der Rassen B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} identifizieren. Bemerkenswert ist die auffällig langwellige Lage der ScCl_2 -Valenzschwingungen bei 280 cm^{-1} , unter der sich die beiden Schwingungen der Rassen B_{1u} und B_{3u} verbergen (Schema 1):



Schema 1

Ihre mittlere Lage ist damit 40 cm^{-1} längerwellig als die mittlere Lage im Spektrum von **1** (s.o.) bzw. 60 cm^{-1} längerwellig als im Spektrum von $\{[\text{H}_2\text{L}]\text{Cl}_2 \cdot \text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ [3], dessen ScCl_3 -Abstände im Mittel mit 241.7 pm deutlich kürzer sind als in der Struktur von **2**·4Py mit 248.5 pm (s.u.). Somit spiegeln diese Befunde $\text{Sc}-\text{Cl}$ -Bindungslängen und Lage der Valenzschwingungen sehr gut wider.

4 Kristallstruktur von $[\text{Sc}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{Py})_4]\cdot 4\text{Py}$ (**2·4Py**)

2·4Py kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $I2/a$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Kristall- und experimentelle Daten siehe [12]. Die nicht an die Scandiumatome koordinierten Pyridinmoleküle sind deutlich fehlgeordnet. Dies und der relativ schwache Datensatz bedingen die mäßige Qualität der Strukturdaten. In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur von **2** wiedergegeben. Der Komplex ist ohne kristallographische Lagesymmetrie, doch zeigen alle Strukturparameter nur geringe Abweichungen von Zentrosymmetrie (Tabellen 3 und 4).

Die beiden Scandiumatome sind über $\mu\text{-OH}$ -Gruppen zu einem nahezu planaren (Tab. 4) Sc_2O_2 -Vierring verknüpft (max. Abweichung von der besten Ebene 0.5(4) pm) mit spitzen Bindungswinkeln von $75.4(2)^\circ$ an den Scandiumatomen und entsprechend stumpfen Bindungswinkeln von $104.6(2)^\circ$ an den Sauerstoffatomen. Die Sc–O-Abstände weisen eine nur geringe Streubreite von 204.9(4) bis 206.2(4) pm auf, im Mittel betragen sie 205.5 pm. Sie sind damit etwas kürzer als in der Struktur des $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Sc}(\mu\text{-OH})_2\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ -Ions mit siebenfach koordinierten Scandiumatomen, die mit den Gegenionen Phenyl-Sulfonat (207.2 pm) [13] sowie Chlorid (206.7 pm) und Bromid (206.1 pm) [14] kristallographisch charakterisiert wurde. In den trans-Positionen zu den O-Atomen und nahezu coplanar mit ihnen befinden sich in der Struktur von **2·4Py** die Chloridoliganden mit Sc–Cl-Abständen von 248.1(2) bis 249.2(2) pm, im Mittel 248.5 pm. Sie sind damit deutlich länger als die Sc–Cl-Bindungen in $\{[\text{H}_2\text{L}]\text{Cl}_2\cdot\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ (L = Cryptand 222) [3] mit im Mittel 241.7 pm, in *mer*- $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$ [7] mit 241.4 pm oder in $[\text{Sc}(i\text{-Pr-trisox})\text{Cl}_3]$ (trisox = tris(oxazoliny)ethan) [2a-c] mit 240.5 pm, alles Komplexe mit verzerrt oktaedrischer Koordination an den Scandiumatomen. Die auffällig langen Sc–Cl-Abstände in **2·4Py** sind offensichtlich eine Folge des starken trans-Einflusses der kurzen Sc–O-Bindungen, die ihrerseits vermutlich deutliche π -Bindungsanteile enthalten. Diese lassen sich durch Überlappung der beiden unbesetzten d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale der Scandiumatome mit den orthogonal zur Sc_2O_2 -Ringebene angeordneten, besetzten p_z -Orbitale der O-Atome verstehen.

Die in **2·4Py** beobachteten Sc–N-Abstände der Pyridinliganden streuen nur wenig im Bereich von 230.3(6) bis 232.0(6) pm, im Mittel betragen sie 231.2 pm. Sie sind damit den

1
2
3
4 Sc–N-Abständen in [Sc(*i*-Pr-trisox)Cl₃] [2a-c] mit 228.8(3) pm ähnlich, jedoch deutlich
5
6 kürzer als die Sc–N-Bindungen in dem 2-Methyl-8-chinolinolat-Komplex
7
8 [Sc(q^{Me})₃(Hq^{Me})]·2H₂O [15] mit 242.0(1) und 242.9(1) pm. Nochmals kräftig kürzere Sc–N-
9
10 Abstände werden für die Sc–N-Pyridinbindungen in den silylierten *tris*-Aminopyridinat-
11
12 Chelatkomplexen mit $\overline{\text{ScNCN}}$ -Vierringstruktur mit 223 pm beobachtet [2d], so daß sich keine
13
14 charakteristischen Sc–N-Abstände ergeben. Von Interesse in der Struktur von **2·4Py** ist aber
15
16 die nahezu coplanare Ausrichtung der Pyridinringe der Ebenen 1/3 mit Diederwinkeln von
17
18 8.6(2)° und 2/4 mit 7.5(2)° zueinander (siehe Tabelle 4), so daß sich π - π -Wechselwirkungen
19
20 ergeben können. Da der Sc···Sc-Abstand von 325.3(1) pm kürzer ist als der Ebenenabstand
21
22 im Graphit (335 pm), ist klar, daß die Hauptkomponente des Diederwinkels einem
23
24 Auseinanderklappen der Pyridinringe entspricht. Daher ist der Abstand N(1)···N(3) schon
25
26 345.1(9) pm (N(2)···N(4) 349.1(8) pm) und der periphere Abstand C(13)···C(33) wie
27
28 C(23)···C(43) jeweils 387(1) pm. Der Abstand der Ringzentren beträgt 365.5(5) pm (Ring
29
30 1/3) bzw. 366.7(5) pm. Bemerkenswert ist, daß dieser Effekt nicht stärker ausgeprägt ist.
31
32 Dafür dürfte neben der möglichen π - π -Wechselwirkung die sterische Wechselwirkung mit
33
34 den Chloridoliganden eine Rolle spielen. Ebenfalls damit zu tun hat wohl die Verdrillung der
35
36 gegenüberliegenden Pyridinringe gegeneinander, die einseitig Raum für die Chloridoliganden
37
38 schaffen, den diese durch Verdrillung der [ScCl₂]-Ebenen gegen die zentrale [Sc₂O₂]-Ebene
39
40 um 4.2(1)° bzw. 4.0(1)° nutzen.
41
42
43
44

45 *H-Brückenbindungen.* Zwei der vier nicht an den Sc-Atomen koordinierten Pyridinmoleküle
46
47 sind durch starke H-Brückenbindungen an die verbrückenden OH⁻-Liganden gebunden
48
49 (O(1)···N(7) 278.5(7) pm, O(2)···N(5) 281.2(7) pm). Die Ringe liegen dabei recht gut in der
50
51 [Sc₂O₂]-Ebene (Abb. 2).
52

53 Ihre Auslenkungsellipsoide deuten auf Rotationsfehlordnung um die Richtung der
54
55 O···N-Achsen hin. Diese H-Brücken-gebundenen Pyridinmoleküle stehen senkrecht nach
56
57 „oben“ und „unten“ von den in Abbildung 3a gezeichneten Ebenen ab, zu denen die
58
59 alternierend orientierten [Sc₂(OH)₂Cl₄(Py)₄]-Moleküle gepackt sind, und verzahnen sich bei
60

1
2
3
4 der Stapelung dieser Schichten (Abb. 3b). In die dabei entstehenden Lücken sind – stark
5 fehlgeordnet – die restlichen Pyridinmoleküle eingelagert.
6
7

8 Scandiumverbindungen sind bekannte Katalysatoren in der
9 Ringöffnungspolymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton (CL). Zum Beispiel wird die ROP von
10 CL, katalysiert durch Scandium(III)trifluormethansulfonat [$\text{Sc}(\text{OTf})_3$], in der Literatur
11 beschrieben und zeigt quasilebendes Verhalten [16-18]. Aktuell wird auch polymergetragertes
12 [$\text{Sc}(\text{OTf})_3$] für die ROP von CL verwendet [19]. Daher war es von Interesse, die hier
13 beschriebene Scandiumverbindung **2** auf ihre katalytische Aktivität bei der ROP von CL zu
14 testen, was angesichts des kristallographisch festgestellten *trans*-Einflusses der Sc–OH-
15 Bindungen aussichtsreich erschien. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur und bei 70
16 °C durchgeführt, bei einem 50:1-Verhältnis von Monomer zu Initiator. Auch nach 24 Stunden
17 wurde jedoch kein Polymer erhalten.
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32

33 **5 Experimentelles**

34
35 Alle Chemikalien waren handelsübliche Präparate in p.A.-Reinheit, die ohne weitere
36 Behandlung direkt eingesetzt wurden. Scandium-Metallpulver (Chem. Pur., Karlsruhe), konz.
37 Salzsäure, Thionylchlorid und Pyridin (Merck, Darmstadt). Zur Aufnahme der IR-Spektren
38 diente das Bruker-Gerät IFS-88, Silberchlorid- und Polyethylenscheiben, Nujolverreibungen.
39
40
41
42
43
44
45

46 [$\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$] (**1**). 0,68 g Sc-Pulver werden in 2 mL destilliertem Wasser suspendiert und
47 unter Rühren tropfenweise mit 5 mL konz. Salzsäure gelöst. Nach Filtration einer geringen
48 Trübung wird die Lösung unter Rühren im dynamischen Vakuum insgesamt sieben Stunden
49 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird der Ansatz 12 h unter Rühren mit 10
50 mL Thionylchlorid behandelt, wobei auf das Entweichen geringer Mengen SO_2 und HCl zu
51 achten ist. Sodann wird Thionylchlorid abdekantiert und der weiße,
52 feuchtigkeitsempfindliche, mikrokristalline Rückstand i. Vak. getrocknet. Ausbeute 3.09 g **1**,
53 ber. 3.11 g.
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4 **[Sc₂Cl₄(μ-OH)₂(NC₅H₅)₄] (2)**. Zu 2.0 g **1** tropft man unter Rühren 4 mL Pyridin hinzu,
5
6 wobei sich der Ansatz erwärmt. Nach 12 h ist eine homogene Mischung entstanden, von der
7
8 man 2 mL Pyridin unter Normaldruck abdestilliert, um freigesetztes Hydratwasser
9
10 auszutragen. Der Rückstand wird mit 3 mL trockenen Pyridins verdünnt und nach 12 h
11
12 filtriert. Aus dem bei 4 °C ruhiggestellten Filtrat kristallisiert Pyridiniumhydrochlorid. Der
13
14 Rückstand wird erneut in 3 mL Pyridin suspendiert und die Suspension mehrere Tage bei
15
16 Raumtemperatur ruhiggestellt. Hierbei entstehen Einkristalle von **2**-4Pyridin. Die
17
18 Hauptmenge wird filtriert und 6 h i. Vak. getrocknet, wobei das eingelagerte Pyridin unter
19
20 Bildung von **2** abgegeben wird. Nicht optimierte Ausbeute etwa 30%.
21
22
23
24
25

26 **Ringöffnungspolymerisation von ε-Caprolacton**

27
28
29

30 Alle Polymerisationsexperimente wurden unter Argon mittels Schlenktechnik ausgeführt.
31
32 0.1 g (0.17 mmol) des Katalysators wurde in der Glovebox in einen 25 mL Stickstoffkolben
33
34 eingewogen. Nach kurzzeitigem Anlegen von Hochvakuum und Spülen mit Argon wurden
35
36 2 mL (1.96 g, 17.2 mmol) ε-Caprolacton eingefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 bzw.
37
38 24 Stunden bei 70 °C bzw. 25 °C gerührt. Der Katalysator wurde dabei im ε-Caprolacton
39
40 suspendiert. Weitere Reaktionen wurden mit Toluol als Cosolvents durchgeführt. Während
41
42 der Reaktionen in Substanz und auch in Toluol war der Katalysator nicht komplett gelöst und
43
44 es konnte keine Viskositätsänderung beobachtet werden. Nach der angegebenen Zeit wurde
45
46 mit 5 mL Tetrahydrofuran verdünnt und die Reaktionsmischung in eisgekühltes Methanol
47
48 gegeben.
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Literatur

- [1] Übersichten: a) S. A. Cotton, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1691-1715; b) *Gmelin Handbook of Inorg. Chem. Sc, Y, La-Lu, Coordination Compounds* D1: 1980; D2: 1982; D3: 1981; D4: 1986, Springer, Berlin - Heidelberg - New York; c) G. A. Melson, R. W. Stotz, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 133-160.
- [2] a) B. D. Ward, L. Lukešová, H. Wadepohl, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 866-871; b) L. H. Gade, G. Marconi, C. Dro, B. D. Ward, M. Poyatos, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl, L. Sorace, G. Poneti, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3058; c) B. D. Ward, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1668; d) G. Glatz, S. Demeshko, G. Motz, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1385; e) M. Karl, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 375.
- [3] G. R. Willey, P. R. Meehan, M. D. Rudd, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3173-3177.
- [4] W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1366.
- [5] a) H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, Heidelberg 1966; b) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme, Stuttgart - New York 1981.
- [6] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme, Stuttgart - New York, 2. Aufl. 1988.
- [7] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 921.
- [8] B. Neumüller, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [9] P. C. Rérat, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 427.
- [10] B. Schrader, W. Meier, *Raman/IR-Atlas organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [11] B. Neumüller, F. Weller, T. Gröb, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2365.
- [12] Kristalldaten von 2·4Py: Empirische Formel C₄₀H₄₂Cl₄N₈O₂Sc₂, Formelgewicht 898.54, Meßtemperatur 193(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, Meßgerät IPDS (Stoe),

1
2
3
4 Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $I2/a$, Gitterkonstanten $a = 2051.3(2)$, $b =$
5 $1056.63(7)$, $c = 4389.4(5)$ pm, $\beta = 102.967(12)^\circ$, Zellvolumen 9271.0 \AA^3 , $Z = 8$,
6 $\text{Dichte (ber.) } 1.288 \text{ Mg/m}^3$, Absorptionskoeffizient 0.564 mm^{-1} , $F(000) 3712$,
7
8 Kristallabmessungen $0.28 \times 0.19 \times 0.09$ mm. Meßbereich 1.99 bis 25.00° , hkl-Werte
9
10 $-24 \leq h \leq 24$, $-12 \leq k \leq 12$, $-52 \leq l \leq 52$, Anzahl der Reflexe 34677, unabhängige
11
12 Reflexe 8161 [$R_{\text{int}} = 0.1522$], Absorptionskorrektur numerisch, maximale und
13
14 minimale Transmission 0.958 und 0.878. Verfeinerungen gegen F^2 (SHELXL-97),
15
16 Strukturlösung SHELXS-97, Anzahl der Parameter 493, R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 =$
17
18 0.0576 , $wR_2 = 0.0872$, [alle Daten]: $R_1 = 0.1688$, $wR_2 = 0.0992$. H-Atomlagen in
19
20 berechneten Positionen, die der OH-Gruppen aus einer Differenz-Fouriersynthese
21
22 entnommen, aber nicht verfeinert, maximale Restelektronendichte 0.781 und -0.347
23
24 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als
25
26 „supplementary publication no. CCDC 735425“ beim Cambridge Crystallographic
27
28 Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union
29
30 Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail:
31
32 deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden
33
34
35

- 36
37 [13] F. Matsumoto, Y Ohki, Y Suzuki, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 2081.
38
39 [14] A. B. Ilyushin, S. P. Petrosyants, *Zh. Neorg. Khim.* **1994**, 39, 1517; *Russ. J. Inorg.*
40
41 *Chem.* **1994**, 39, 1449.
42
43 [15] M. A. Katkova, V. Ilichev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev, *Inorg. Chim. Acta* **2009**,
44
45 1393.
46
47 [16] N. Nomura, A. Taira, A. Nakase, T. Tomioka, M. Okada, *Tetrahedron* **2007**, 63, 8478.
48
49 [17] M. Möller, R. Känge, J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38,
50
51 2067.
52
53 [18] N. Nomura, A. Taira, T. Tomioka, M. Okada, *Macromolecules* **2000**, 33, 1497.
54
55 [19] M. Oshimura, A. Takasu, K. Nagata, *Macromolecules* **2009**, 42, 3086.
56
57
58
59
60

Tabelle 1 Charakteristische Absorptionsbanden im IR-Spektrum von **2**. Symmetrierassen gemäß lokaler Symmetrie D_{2h} für das planare Gerüst $\{\text{Cl}_2\text{Sc}(\mu\text{-OH})_2\text{ScCl}_2\}$

cm^{-1}	Int.	Zuordnung
3443	m	νOH (B_{2u})
1540	w	δOH (B_{1u})
1301	w	γOH (B_{3u})
578	m	$\nu\text{Sc}_2\text{O}_2$ (B_{1u})
475	st	$\nu\text{Sc}_2\text{O}_2$ (B_{2u})
424	m	$\nu\text{Sc-Py}$
403	w	γPy
280	vst, br	νScCl_2 (B_{1u}, B_{3u})
196	w	$\gamma\text{Sc}_2\text{O}_2$ (B_{3u})
155	sh	δScPy_2
120	vst	δScCl_2 (B_{1u})

Tabelle 2 IR-Spektrum von *mer*-[ScCl₃(H₂O)₃] (Symmetrie C_{2v})

cm ⁻¹	Int.	Zuordnung (Rasse)
3301	vst, br	$\nu_{\text{as}}\text{OH}_2$
3174	m	$\nu_{\text{s}}\text{OH}_2$
2229	st	$\nu\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$
1609	vst	δOH_2
1306	m	} $\nu\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$
1155	m	
966	m	} ρOH_2
892	w	
845	vw	} ωOH_2
680	m	
629	w	τOH_2
478	st	$\nu_{\text{as}}\text{ScO}_2$ (B ₁)
455	m	$\nu_{\text{s}}\text{ScO}_2$ (A ₁)
436	m	νScO (A ₁)
339	sh	νScCl (A ₁)
319	vst	$\nu_{\text{as}}\text{ScCl}_2$ (B ₂)
301	st	$\nu_{\text{s}}\text{ScCl}_2$ (A ₁)
146	vst	δScCl_2 (A ₁)

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in [Sc₂Cl₄(OH)₂(Py)₄] \cdot 4Py

Sc(1)–O(1)	205.5(4)	Sc(2)–O(1)	205.0(4)
Sc(1)–O(2)	205.6(4)	Sc(2)–O(2)	206.1(4)
Sc(1)–N(1)	232.0(6)	Sc(2)–N(3)	231.8(6)
Sc(1)–N(2)	230.3(6)	Sc(2)–N(4)	230.9(5)
Sc(1)–Cl(1)	248.4(2)	Sc(2)–Cl(3)	248.2(2)
Sc(1)–Cl(2)	249.2(2)	Sc(2)–Cl(4)	248.4(2)
Sc(1) \cdots Sc(2)	325.3(1)		
O(1)–Sc(1)–O(2)	75.4(2)	O(1)–Sc(2)–O(2)	75.4(2)
O(1)–Sc(1)–N(1)	90.9(2)	O(1)–Sc(2)–N(3)	93.2(2)
O(1)–Sc(1)–N(2)	93.8(2)	O(1)–Sc(2)–N(4)	90.7(2)
O(1)–Sc(1)–Cl(1)	93.9(1)	O(1)–Sc(2)–Cl(3)	94.1(1)
O(1)–Sc(1)–Cl(2)	168.6(1)	O(1)–Sc(2)–Cl(4)	168.3(1)
O(2)–Sc(1)–N(1)	93.0(2)	O(2)–Sc(2)–N(3)	91.1(2)
O(2)–Sc(1)–N(2)	90.8(2)	O(2)–Sc(2)–N(4)	93.3(2)
O(2)–Sc(1)–Cl(1)	169.1(1)	O(2)–Sc(2)–Cl(3)	169.2(1)
O(2)–Sc(1)–Cl(2)	93.8(2)	O(2)–Sc(2)–Cl(4)	93.5(1)
N(1)–Sc(1)–N(2)	174.6(2)	N(3)–Sc(2)–N(4)	174.8(2)
N(1)–Sc(1)–Cl(1)	89.6(2)	N(3)–Sc(2)–Cl(3)	86.9(2)
N(1)–Sc(1)–Cl(2)	86.1(2)	N(3)–Sc(2)–Cl(4)	90.3(2)
N(2)–Sc(1)–Cl(1)	87.4(2)	N(4)–Sc(2)–Cl(3)	89.3(2)
N(2)–Sc(1)–Cl(2)	89.9(2)	N(4)–Sc(2)–Cl(4)	86.6(2)
Cl(1)–Sc(1)–Cl(2)	97.02(7)	Cl(3)–Sc(2)–Cl(4)	97.21(7)
Sc(1)–O(1)–Sc(2)	104.8(2)	Sc(1)–O(2)–Sc(2)	104.4(2)

Tabelle 4 „Beste Ebenen“ und Diederwinkel in **2**

Ebene	maximale Abweichung/pm	Diederwinkel/°
1 [N1, C11-C15]	0.6(1)	1/2 28.6(3)
2 [N2, C21-C25]	1.1(7)	1/3 8.6(2)
3 [N3, C31-C35]	1.8(9)	1/4 30.0(3)
4 [N4, C41-C45]	2.0(11)	2/3 26.1(3)
5 [Sc1, Sc2, O1, O2]	0.5(4)	2/4 7.5(2)
6 [Sc1, C11, C12]		3/4 29.7(3)
7 [Sc2, C13, C14]		5/6 4.2(1)
		5/7 4.0(1)
		6/7 8.08(6)

1
2
3
4 **Legende:**
5
6

7 **Abbildung 1.** Molekülstruktur von $[\text{Sc}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{Py})_4]$ (**2**) im Kristall von **2·4Py**.
8

9 Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193(2) K.
10
11

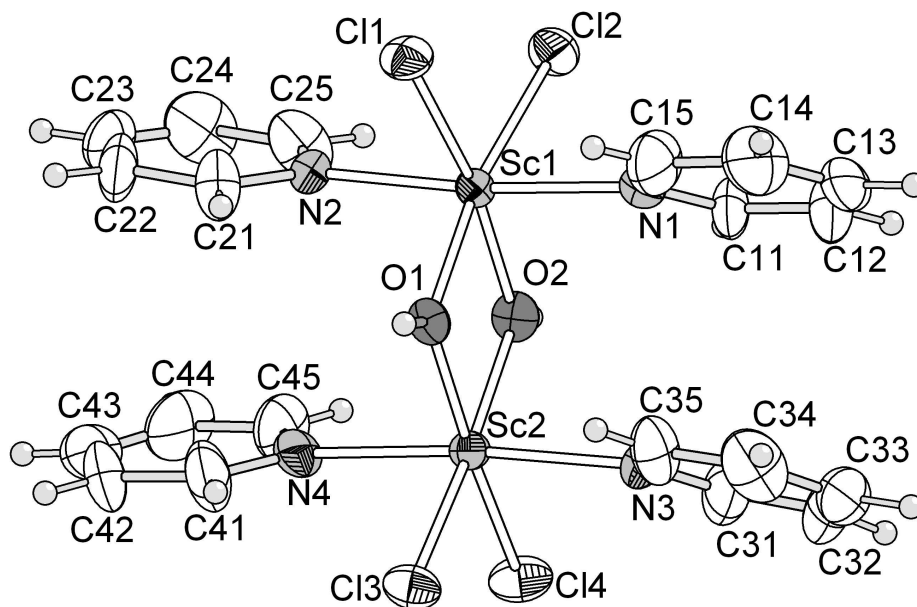
12
13 **Abbildung 2.** Projektion des $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4(\text{Py})_4]$ -Moleküls auf die $[\text{Sc}_2\text{O}_2]$ -Ringebene mit H-
14

15 Brücken zu zwei Pyridinmolekülen (Kugel/Stab-Modell).
16
17

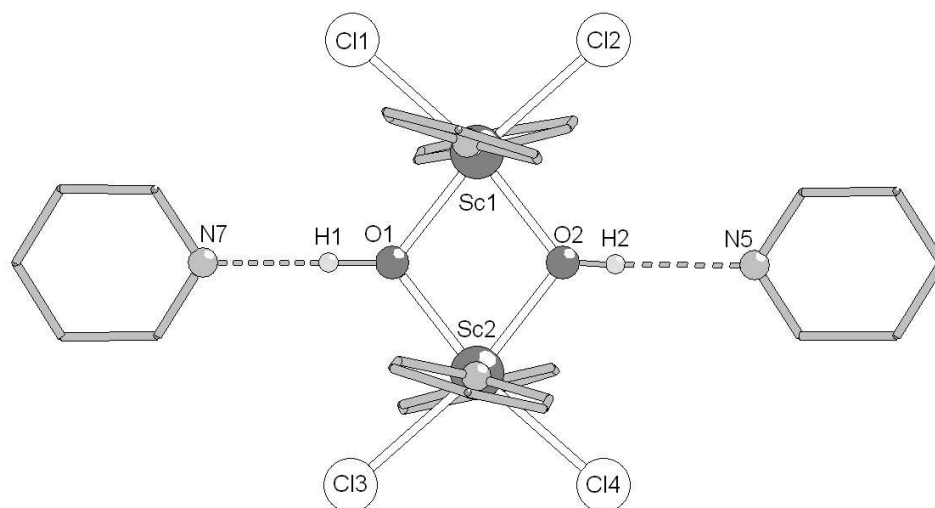
18
19 **Abbildung 3.** Hexagonale Packung alternierend orientierter $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4(\text{Py})_4]$ -Moleküle
20

21 in Schichten parallel (001) (oben) und durch Pyridinmoleküle getrennte
22

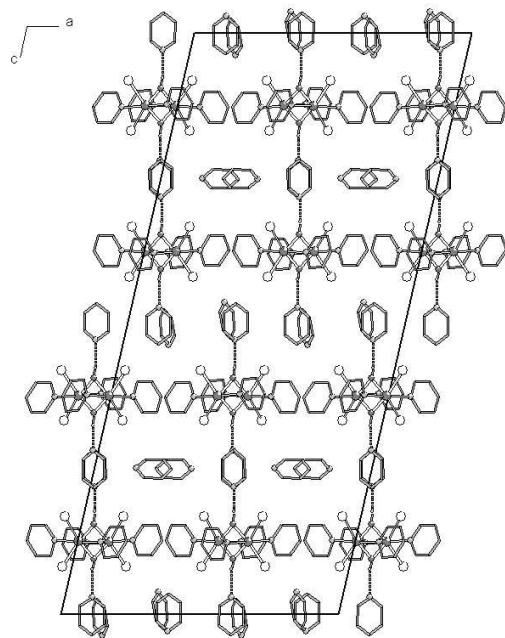
23 Schichten parallel (001) in Projektion aus Richtung der b-Achse (unten).
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



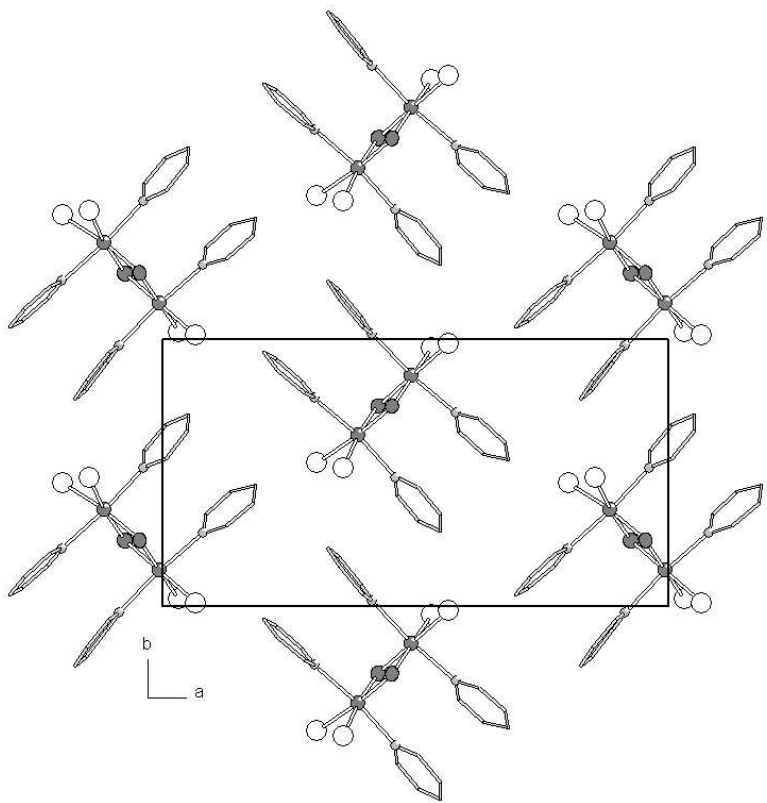
750x500mm (96 x 96 DPI)



311x216mm (96 x 96 DPI)



311x216mm (96 x 96 DPI)



248x216mm (96 x 96 DPI)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



7x1mm (600 x 600 DPI)