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

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

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

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

Professor Martin Jansen zum 65. Geburtstag gewidmet

Keywords: Scandium complexes; Crystal structure; IR spectra

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

* Prof. Dr. K. Dehnicke

Fax: +49 (0)6421 2825653

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

^[a] Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

Hans-Meerwein-Straße

35032 Marburg, Germany

Experiments to use **2** as possible catalyst for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone (ROP) without co-catalysts were not successful.

1 Einleitung

Die Koordinationschemie des Scandiums ist im Vergleich zu der in den vergangenen zwei Jahrzehnten gut entwickelten Chemie der übrigen Seltenerdelemente auffällig zurückgeblieben [1]. Erst in jüngster Zeit läßt sich eine zumeist durch interessante Katalyseeigenschaften von Scandium-Komplexen [2a-c] oder wegen ihrer möglichen Eignung als Edukte zur Herstellung von Keramiken [2d,e] geweckte Belebung erkennen. Wir berichten hier über einen einfachen Zugang zu *mer*-[ScCl₃(H₂O)₃], dessen meridionale Ligandenanordnung aus dem IR-Spektrum abgeleitet wird, und dessen Struktur bisher nur anhand des zufällig entstandenen Hydrolyseproduktes [H₂L]Cl₂·ScCl₃(H₂O)₃·3H₂O (L = Cryptand 222) bekannt war [3]. Durch Einwirkung von überschüssigem Pyridin auf [ScCl₃(H₂O)₃] läßt sich der μ -Hydroxo-Komplex [Sc₂Cl₄(μ -OH)₂(Py)₄]·4Py herstellen, den wir kristallographisch charakterisiert haben.

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

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

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

Wasserstoffbrückenbindungen erkennen. Charakteristisch für die Erkennung der Ligandenverteilung (C_{3v} für *fac*-Anordnung, C_{2v} für *mer*-Anordnung) sind je drei Sc–O- und Sc–Cl-Valenzschwingungen, jeweils in den Rassen A_1 (je zwei) und B_1 bzw. B_2 , die somit nach den Auswahlregeln [6] nur die meridionale Ligandenanordnung der Symmetrie C_{2v} erlauben. Die in Tabelle 1 getroffenen Zuordnungen im einzelnen folgen den beobachteten Intensitäten, ihnen liegen aber auch die in der analog aufgebauten Verbindung *mer*-[ScCl₃(THF)₃] [7] beobachteten Sc–Cl- und Sc–O-Bindungslängen zugrunde. Die meridionale Ligandenanordnung wird auch für das Komplexfragment ScCl₃(H₂O)₃ in der Kristallstruktur von [H₂L]Cl₂·ScCl₃(H₂O)₃·3H₂O (L = Cryptand 222) beobachtet [3], allerdings läßt sich kein IR-spektroskopischer Vergleich mit *mer*-[ScCl₃(H₂O)₃] anstellen, da die Autoren [3] nur eine breite, unaufgelöste Bande für die ScCl₃-Valenzschwingungen bei 340 cm⁻¹ finden.

3 [Sc₂Cl₄(μ-OH)₂(Py)₄].4Py (2·4Py)

[ScCl₃(H₂O)₃] reagiert mit überschüssigem, trockenem Pyridin gemäß Gleichung (1) zu einem Gemisch von Pyridiniumhydrochlorid und dem zweikernigen μ-Hydroxokomplex [Sc₂Cl₄(μ-OH)₂(Py)₄] (2), der beim Abkühlen unter Einschluß von vier Molekülen Pyridin kristallisiert:

Neben einer Deprotonierung von **1**, die zu [PyH]Cl führt, kommt es auch – vermutlich in einem Folgeschritt – zum Ligandenaustausch H₂O/Pyridin und Bildung von **2·4Py**. Wegen seiner etwas geringeren Löslichkeit kristallisiert Pyridiniumhydrochlorid als erste Kristallfraktion, so daß wir das Produkt kristallographisch charakterisieren konnten [8]. Das Ergebnis erwies sich als identisch zur Kristallstrukturanalyse des [PyH]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 $[\text{Sc}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{Py})_4]\cdot 4\text{Py}$ ($2\cdot 4\text{Py}$)

$2\cdot 4\text{Py}$ 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 $2\cdot 4\text{Py}$ 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 $\{[\text{H}_2\text{L}]\text{Cl}_2\cdot\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ ($\text{L} = \text{Cryptand 222}$) [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 $2\cdot 4\text{Py}$ 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 $2\cdot 4\text{Py}$ 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

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

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

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

der Stapelung dieser Schichten (Abb. 3b). In die dabei entstehenden Lücken sind – stark fehlgeordnet – die restlichen Pyridinmoleküle eingelagert.

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

5 Experimentelles

Alle Chemikalien waren handelsübliche Präparate in p.A.-Reinheit, die ohne weitere Behandlung direkt eingesetzt wurden. Scandium-Metallpulver (Chem. Pur., Karlsruhe), konz. Salzsäure, Thionylchlorid und Pyridin (Merck, Darmstadt). Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Bruker-Gerät IFS-88, Silberchlorid- und Polyethylenscheiben, Nujolverreibungen.

[ScCl₃(H₂O)₃] (1). 0,68 g Sc-Pulver werden in 2 mL destilliertem Wasser suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit 5 mL konz. Salzsäure gelöst. Nach Filtration einer geringen Trübung wird die Lösung unter Rühren im dynamischen Vakuum insgesamt sieben Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird der Ansatz 12 h unter Rühren mit 10 mL Thionylchlorid behandelt, wobei auf das Entweichen geringer Mengen SO₂ und HCl zu achten ist. Sodann wird Thionylchlorid abdekantiert und der weiße, feuchtigkeitsempfindliche, mikrokristalline Rückstand i. Vak. getrocknet. Ausbeute 3.09 g **1**, ber. 3.11 g.

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

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

- [13] F. Matsumoto, Y. Ohki, Y. Suzuki, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 2081.
- [14] A. B. Ilyushin, S. P. Petrosyants, *Zh. Neorg. Khim.* **1994**, 39, 1517; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1994**, 39, 1449.
- [15] M. A. Katkova, V. Ilichev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 1393.
- [16] N. Nomura, A. Taira, A. Nakase, T. Tomioka, M. Okada, *Tetrahedron* **2007**, 63, 8478.
- [17] M. Möller, R. Känge, J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 2067.
- [18] N. Nomura, A. Taira, T. Tomioka, M. Okada, *Macromolecules* **2000**, 33, 1497.
- [19] M. Oshimura, A. Takasu, K. Nagata, *Macromolecules* **2009**, 42, 3086.

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)

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

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)⋯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)

Legende:

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

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

Abbildung 2. Projektion des $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4(\text{Py})_4]$ -Moleküls auf die $[\text{Sc}_2\text{O}_2]$ -Ringe Ebene mit H-

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

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

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

Schichten parallel (001) in Projektion aus Richtung der b-Achse (unten).

750x500mm (96 x 96 DPI)

311x216mm (96 x 96 DPI)

311x216mm (96 x 96 DPI)

248x216mm (96 x 96 DPI)

7x1mm (600 x 600 DPI)