

calcium. A number of examples of such interactions, falling into two main categories, have been observed in crystal structures. The β -OH can join with the α -chelation pattern to form a tridentate site (Furberg & Helland, 1962; Cook & Bugg, 1973; Sicignano, Ghandi & Eriks, 1974; Mazid, Palmer & Balchin, 1976). Alternatively, the β -OH may join with the carboxyl O atom not involved in the α chelation to form a second chelation site (DeLucas, Bugg, Terzis & Rivest, 1975; Taga & Osaki, 1976). Given the predominance of the α -chelation pattern over other possible configurations, the cooperation of the α - and β -OH's to form a simple bidentate site, such as is observed in a number of Ca-carbohydrate complexes (Cook & Bugg, 1977), is not expected. In any case, none of the above possibilities is realized in calcium diglycerate dihydrate. Apart from the single unidentate interaction with Ca^{2+} mentioned above, the β -OH's serve only as participants in hydrogen bonding.

References

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CANNAN, R. K. & KIBRICK, A. (1938). *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2314–2320.
 COOK, W. J. & BUGG, C. E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 215–222.
 COOK, W. J. & BUGG, C. E. (1977). *Metal-Ligand Interactions in Organic Chemistry and Biochemistry*, edited by B. PULLMAN & N. GOLDBLUM, pp. 231–256. Dordrecht, Holland: Reidel.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 DAVIES, C. W. (1938). *J. Chem. Soc.* pp. 277–282.
 DELUCAS, L., BUGG, C. E., TERZIS, A. & RIVEST, R. (1975). *Carbohydr. Res.* **41**, 19–29.
 EINSPAHR, H. & BUGG, C. E. (1977). *Calcium Binding Proteins and Calcium Function*, edited by R. H. WASSERMAN, R. A. CORRADINO, E. CARAFOLI, R. H. KRETSINGER, D. H. MACLENNAN & F. L. SIEGEL, pp. 13–20. New York: Elsevier North-Holland.
 FURBERG, S. & HELLAND, S. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 2373–2383.
 GOULD, S. E. B., GOULD, R. O., REES, D. A. & SCOTT, W. E. (1975). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 237–242.
 GREENWALD, I. (1938). *J. Biol. Chem.* **124**, 437–452.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 202–214. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
 MAZID, M. A., PALMER, R. A. & BALCHIN, A. A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 885–890.
 NEWTON, M. D. & JEFFREY, G. A. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2413–2421.
 SICIGNANO, A., GHANDI, S. & ERIKS, K. (1974). Program and Abstracts, Am. Crystallogr. Assoc., Summer Meeting, August 18–23, Penn. State Univ., Univ. Park, Pennsylvania. Abstract E5, p. 227.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 TAGA, T. & OSAKI, K. (1976). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **49**, 1517–1520.
 WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. Report ORNL-TM-229. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151–152.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 832–837

Structure Moléculaire et Cristalline du Bis(μ -benzèthiolato)-bis[dicarbonyliridium(I)]: Un Exemple d'Empilement en Chaîne d'Entités Dinucléaires

PAR J. J. BONNET, D. DE MONTAUZON, R. POILBLANC ET J. GALY

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31030 Toulouse CEDEX, France

(Reçu le 28 juin 1978, accepté le 19 décembre 1978)

Abstract

The crystal and molecular structure of bis(μ -benzethiolato)-bis[dicarbonyliridium(I)] $[\text{Ir}(\mu\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$, $M_r = 714.76$, has been determined from single-crystal X-ray analysis. The space group is $P2_1/c$, with $a = 24.251(7)$, $b = 8.934(2)$, $c = 17.298(6)$ Å, $\beta = 103.95(5)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_x = 2.610$, $\rho_m = 2.61(1)$ Mg m $^{-3}$, $V = 0567-7408/79/040832-06\01.00

3637.5 Å 3 . Parameters of 24 non-hydrogen atoms in the asymmetric unit were refined by full-matrix least-squares techniques to a conventional R factor of 0.055. Two types of independent dinuclear $[\text{Ir}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ units of comparable geometry are observed. In both cases the iridium atom exhibits a square-planar arrangement of two carbonyl groups and two bridging S atoms of two phenylthiolato groups. The former (A) has an

© 1979 International Union of Crystallography

intramolecular Ir–Ir distance of 3.106 (3) Å and a dihedral angle of 115.2° between the two square planes, the latter (*B*) an intramolecular Ir–Ir distance of 3.103 (4) Å and a dihedral angle of 114.7°. In both cases the phenyl groups on the bridging S atoms lie in the *syn-endo* position. Surprisingly the packing arrangement shows two types of association: (*a*) intermolecular Ir–Ir interactions forming associations of two dinuclear (*A*) units; (*b*) intermolecular Ir–Ir interactions leading to infinite chains of (*B*) units. These chains probably explain the black colour of the crystals studied.

Introduction

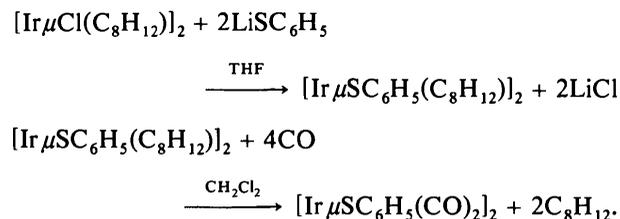
Les complexes dinucléaires des métaux de transition et plus particulièrement les complexes dinucléaires pontés du rhodium et de l'iridium d^8 font l'objet d'un intérêt croissant. Les structures cristallines des composés du rhodium(I) tels que $[\text{Rh}\mu\text{Cl}(\text{CO})_2]_2$ (Dahl, Martell & Wampler, 1961), $[\text{Rh}\mu\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (Klanderma & Dahl, cités par Bateman, Maitlis & Dahl, 1965), $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}_2\text{Cl}_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ (Coetzer & Gafner, 1970), $[\text{Rh}\mu\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_{10})_2]_2$ (Drew, Nelson & Sloan, 1973), $[\text{Rh}\mu\text{Cl}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$ (Bonnet, Jeannin, Kalck, Maisonnat & Poilblanc, 1975) et $[\text{Rh}\mu\text{Cl}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ (Ibers & Snyder, 1962) montrent que, dans ces complexes, chaque atome de rhodium se trouve dans un environnement plan carré et que l'angle dièdre, entre les deux plans ainsi formés, diffère de 180°, sauf dans le dernier cas cité.

Dans ces composés la substitution des ponts μ -chloro par des groupements μ -thiolato conduit à des dérivés plus inertes vis-à-vis de la rupture des ponts par attaque nucléophile. Des complexes du rhodium à ponts μ -thiolato ont été isolés et caractérisés: $[\text{Rh}\mu\text{SR}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ (Kemmitt & Rimmer, 1973), $[\text{Rh}\mu\text{SR}(\text{CO})_2]_2$ (Hieber & Heinicke, 1961; Palvi, Vizi-Orosz, Marko, Marcati & Bor, 1974), $[\text{Rh}\mu\text{SR}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (Bolton, Havlin & Knox, 1969), $[\text{Rh}\mu\text{SR}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\}_2]_2$ (Kemmitt & Rimmer, 1973) et $[\text{Rh}\mu\text{SC}_6\text{H}_5(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ (Bonnet, Kalck & Poilblanc, 1977). Dans ce dernier cas en particulier, l'étude cristallographique révèle que l'environnement plan-carré des atomes de rhodium est conservé.

On sait que, dans le complexe de l'iridium(I) à ponts μ -phosphido $[\text{Ir}\mu\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (Mason, Sætøfte, Robinson & Uttley, 1972; Bellon, Benedicenti, Aglio & Manassero, 1973) chaque atome d'iridium se trouve dans un environnement tétraédrique; dès lors il nous a semblé intéressant d'entreprendre l'étude des structures moléculaire et cristalline des nouveaux carbonyles d'iridium(I) $[\text{Ir}\mu\text{SR}(\text{CO})_2]_2$ (Bonnet, Galy, de Montauzon & Poilblanc, 1977), récemment décrits, en particulier lorsque $R = \text{C}_6\text{H}_5$.

Préparation de l'échantillon

Le bis(μ -benzénethiolato)-bis[dicarbonyliridium(I)] $[\text{Ir}\mu\text{SC}_6\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ peut être obtenu quantitativement à partir du di- μ -chloro-bis(cyclooctadièneiridium) $[\text{Ir}\mu\text{Cl}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ suivant:



De la solution *rouge* obtenue après barbotage de monoxyde de carbone dans le chlorure de méthylène, cristallise à 233 K le carbonyle d'iridium sous forme *d'aiguilles noires*.

Etudes radiocristallographiques

L'étude préliminaire des cristaux sur chambres de précession et Weissenberg montre que les cristaux appartiennent au système monoclinique. Les extinctions systématiques observées $l = 2n + 1$ pour $h0l$ et $k = 2n + 1$ pour $0k0$ impliquent le groupe spatial $P2_1/c$ (C_{2h}^5).

Les angles d'orientation de 25 réflexions hkl d'angles de Bragg compris entre 9 et 16°, choisies pour leur répartition spatiale régulière, automatiquement centrées sur un diffractomètre CAD-4 Enraf–Nonius, ont servi de base à un affinement par moindres carrés de paramètres réticulaires.

Calculée sur la base de huit unités formulaires $[\text{Ir}\mu\text{SC}_6\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$, la masse volumique $\rho_x = 2,610 \text{ Mg m}^{-3}$ est en parfait accord avec la masse volumique mesurée par flottation dans une solution aqueuse d'iodure de zinc [$\rho_m = 2,61 (1) \text{ Mg m}^{-3}$].

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont précisées dans le Tableau 1, suivant le schéma détaillé dans un précédent article (Mosset, Bonnet & Galy, 1977). A chaque intensité I , corrigée du fond continu suivant la relation $I = CT - 0,5(t_c/t_b)(B_1 + B_2)$ une déviation standard $\sigma(I)$ est calculée: $\sigma(I) = [CT + 0,25(t_c/t_b)^2(B_1 + B_2) + (PI)^2]^{1/2}$ où CT est le comptage intégré obtenu durant un temps t_c , et B_1 et B_2 sont les comptages mesurés pendant un temps t_b (le rapport t_c/t_b est maintenu égal à 4). La valeur de P a été choisie égale à 0,02. Les valeurs de I et $\sigma(I)$ sont ensuite corrigées du facteur de Lorentz et de polarisation, enfin la correction d'absorption a été calculée et appliquée: elle tient compte de la valeur du coefficient d'absorption ($\mu = 15,85 \text{ mm}^{-1}$) et pour le cristal sélectionné des indices de face qui sont de la forme $\{010\}$, $\{001\}$, $\{102\}$ et $\{100\}$ avec des distances respectivement de 0,095; 0,03; 0,054 et 0,036 mm. Le facteur de transmission varie alors de 0,312 à 0,448.

Détermination de la structure

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée par moindres carrés en inversant la totalité de la matrice des équations normales. La quantité minimisée est $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés, mis à une même échelle et où les poids w sont pris égaux à $4F_o^2/\sigma^2(F_o)^2$. Les facteurs de convergence R et R_w utilisés ont la forme qui apparaît dans le Tableau 1.

Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Cromer & Waber (1974); ceux des atomes d'iridium et de soufre sont corrigés de la partie anormale (Cromer & Liberman, 1970).

La déconvolution de la fonction de Patterson, permet de repérer les quatre atomes indépendants d'iridium. Les phases des différents facteurs de structure, calculées à partir de la position de ces atomes lourds, sont utilisées dans une série de Fourier qui révèle l'ensemble des atomes formant le complexe, à l'exclusion cependant des atomes d'hydrogène.

L'affinement par moindres carrés, de tous les atomes ainsi repérés en utilisant des facteurs isotropes d'agitation thermique et en introduisant sous forme de groupes rigides les cycles C_6H_5 liés aux atomes de soufre (symétrie D_{6h} et $C-C = 1,392 \text{ \AA}$), conduit à $R = 0,14$ et $R_w = 0,12$. A ce stade de l'affinement apparaissent des anomalies structurales au niveau des groupements carbonyles. En effet, les longueurs de liaison Ir-C et C-O sont anormalement trop courtes ou trop longues, de plus les groupements carbonyles

terminaux ne sont pas linéaires comme normalement attendus. L'affinement est poursuivi en ne laissant varier pour chaque ligand CO que l'atome de carbone; c'est-à-dire qu'on impose à l'atome d'oxygène d'être dans le prolongement de la direction Ir-C de manière telle que, d'une part la distance C-O soit de $1,15 \text{ \AA}$ et que d'autre part son facteur isotrope d'agitation thermique soit supérieur de 1 \AA^2 à celui de l'atome de carbone correspondant. L'utilisation de facteurs anisotropes pour les atomes d'iridium et de soufre, conduit dans un dernier affinement par moindres carrés, aux valeurs de $0,055$ et $0,066$ pour R et R_w .*

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique avec leurs écarts standard pour les atomes individuels, le Tableau 3 ceux des atomes des groupes rigides. Les principaux angles et distances interatomiques sont donnés dans le Tableau 4.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34163: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les atomes individuels

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z	B*
Ir(1)	0,02173 (9)	0,4682 (3)	0,27080 (14)	3,15
Ir(2)	-0,00618 (9)	0,3682 (3)	0,42908 (14)	3,20
Ir(3)	0,48697 (9)	0,1314 (3)	0,33127 (15)	3,24
Ir(4)	0,51344 (9)	0,4717 (3)	0,33835 (14)	3,21
S(1)	0,0723 (5)	0,5050 (16)	0,4027 (9)	3,16
S(2)	-0,0522 (6)	0,5415 (18)	0,3329 (9)	3,47
S(3)	0,5637 (6)	0,2657 (16)	0,3001 (8)	2,78
S(4)	0,4375 (6)	0,3308 (18)	0,2550 (8)	3,50
C(1)	-0,0202 (11)	0,4462 (28)	0,1738 (19)	2,3 (7)
C(2)	0,0873 (17)	0,423 (4)	0,2278 (20)	6,3 (12)
C(3)	-0,0735 (14)	0,261 (3)	0,4297 (16)	4,0 (8)
C(4)	0,0365 (13)	0,233 (4)	0,4987 (20)	4,8 (9)
C(5)	0,4186 (15)	0,036 (4)	0,3484 (17)	4,7 (9)
C(6)	0,5329 (15)	-0,004 (4)	0,4098 (23)	5,9 (10)
C(7)	0,4628 (20)	0,633 (6)	0,3860 (29)	3,5 (12)
C(8)	0,5868 (24)	0,565 (7)	0,409 (3)	6,0 (16)
O(1)	-0,048	0,432	0,110	3,3
O(2)	0,126	0,397	0,202	7,3
O(3)	-0,114	0,195	0,430	5,0
O(4)	0,063	0,148	0,542	5,8
O(5)	0,378	-0,020	0,359	5,7
O(6)	0,560	-0,083	0,456	6,9
O(7)	0,436	0,718	0,411	4,5
O(8)	0,627	0,617	0,448	7,0

* B équivalent en \AA^2 pour les atomes d'iridium et de soufre affinés de manière anisotrope, ou B en \AA^2 avec leurs écarts-type pour les autres atomes affinés de manière isotrope.

Tableau 1. Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Conditions d'enregistrement

Température: 294 K
 Radiation: Mo $K\alpha$
 Monochromatisation: graphite orienté
 Distance cristal-détecteur: 208 mm
 Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = $2,5^\circ + 1,15^\circ \text{ tg } \theta$
 Angle de 'take-off': $2,5^\circ$
 Mode de balayage: ω -2 θ
 Angle de Bragg maximum: $20,0^\circ$
 Amplitude de balayage: $0,75^\circ + 0,35^\circ \text{ tg } \theta$
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage:
 $\sigma_{\text{pre}}^* = 0,25$, $\sigma^* = 0,01$, $V_{\text{pre}}^* = 2$, $T_{\text{max}}^* = 80$
 Contrôles d'intensité: Réflexions choisies: 020, 706, 306;
 Périodicité: 5400 s

Conditions d'affinement

Nombre de réflexions enregistrées: 6390
 Nombre de réflexions utilisées: 1883 [$F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$]
 Nombre de variables affinées: 154
 Facteurs de reliabilité: $R = \frac{\sum |k F_o| - |F_c|}{\sum k F_o}$
 $R_w = \frac{\sum w(k F_o - F_c)^2}{\sum w k^2 F_o^2}^{1/2}$

* Toutes les grandeurs marquées d'un astérisque ont été mesurées expérimentalement.

Tableau 3. *Coordonnées atomiques et écarts-type pour les atomes des groupes rigides*

x_c , y_c et z_c sont les coordonnées de l'origine du groupe rigide. Les angles δ , ε et η (radians) qui définissent l'orientation du group rigide ont été définis précédemment par La Placa & Ibers (1965).

	x	y	z	B (Å ²)		x	y	z	B (Å ²)
C(9)	0,1347 (13)	0,381 (4)	0,4304 (22)	4,3 (14)	C(21)	0,6288 (12)	0,245 (4)	0,3731 (21)	2,4 (11)
C(10)	0,1784 (17)	0,430 (3)	0,4930 (22)	3,9 (14)	C(22)	0,6780 (17)	0,237 (4)	0,3454 (17)	3,2 (14)
C(11)	0,2251 (14)	0,338 (5)	0,5227 (18)	5,6 (16)	C(23)	0,7303 (13)	0,214 (4)	0,3987 (26)	4,9 (15)
C(12)	0,2280 (13)	0,197 (4)	0,4896 (22)	4,5 (14)	C(24)	0,7334 (13)	0,200 (4)	0,4797 (23)	4,8 (17)
C(13)	0,1843 (17)	0,148 (3)	0,4270 (22)	4,8 (15)	C(25)	0,6842 (19)	0,208 (5)	0,5074 (16)	7,2 (19)
C(14)	0,1376 (13)	0,240 (4)	0,3974 (18)	3,9 (13)	C(26)	0,6319 (14)	0,231 (4)	0,4542 (23)	3,9 (15)
C(15)	-0,1202 (13)	0,459 (5)	0,2822 (21)	3,7 (12)	C(27)	0,3714 (11)	0,354 (4)	0,2788 (21)	4,0 (13)
C(16)	-0,1260 (14)	0,323 (4)	0,2425 (23)	3,8 (14)	C(28)	0,3236 (15)	0,365 (4)	0,2156 (15)	3,5 (12)
C(17)	-0,1798 (20)	0,269 (3)	0,2057 (21)	5,2 (16)	C(29)	0,2702 (12)	0,385 (4)	0,2305 (19)	4,2 (13)
C(18)	-0,2278 (13)	0,352 (5)	0,2086 (23)	6,8 (18)	C(30)	0,2645 (12)	0,393 (4)	0,3085 (24)	5,3 (14)
C(19)	-0,2220 (15)	0,489 (5)	0,2483 (25)	7,4 (18)	C(31)	0,3122 (17)	0,381 (4)	0,3717 (16)	6,0 (16)
C(20)	-0,1682 (20)	0,543 (3)	0,2851 (22)	5,5 (16)	C(32)	0,3657 (13)	0,361 (4)	0,3569 (17)	3,1 (12)

Paramètres des groupes rigides

Groupe	x_c	y_c	z_c	δ	ε	η
PHI(1)	0,1813 (10)	0,2890 (28)	0,4600 (14)	0,512 (23)	-2,996 (22)	-2,497 (21)
PHI(2)	-0,1740 (11)	0,406 (3)	0,2454 (13)	-1,680 (27)	3,138 (24)	2,654 (23)
PHI(3)	0,6811 (11)	0,2225 (23)	0,4264 (16)	1,32 (4)	2,163 (24)	1,72 (4)
PHI(4)	0,3179 (10)	0,3730 (22)	0,2937 (14)	-1,74 (4)	2,197 (21)	1,63 (4)

Tableau 4. *Principaux angles en degrés et distances interatomiques en Å*

Ir(1)—Ir(2)	3,106 (3)	Ir(3)—Ir(4)	3,103 (4)
Ir(2)—Ir(2)'	3,362 (4)	Ir(3)—Ir(4)'	3,261 (4)
Ir(1)—S(1)	2,34 (1)	Ir(3)—S(3)	2,38 (1)
Ir(1)—S(2)	2,39 (1)	Ir(3)—S(4)	2,36 (1)
Ir(2)—S(1)	2,40 (1)	Ir(4)—S(3)	2,39 (1)
Ir(2)—S(2)	2,35 (1)	Ir(4)—S(4)	2,40 (1)
Ir(1)—C(1)	1,75 (3)	Ir(3)—C(5)	1,95 (4)
Ir(1)—C(2)	1,95 (4)	Ir(3)—C(6)	1,95 (4)
Ir(2)—C(3)	1,90 (4)	Ir(4)—C(7)	2,18 (5)
Ir(2)—C(4)	1,84 (4)	Ir(4)—C(8)	2,07 (6)
S(1)—S(2)	2,99 (2)	S(3)—S(4)	3,03 (2)
S(1)—C(9)	1,84 (3)	S(3)—C(21)	1,78 (3)
S(2)—C(15)	1,82 (3)	S(4)—C(27)	1,76 (3)
C(1)—Ir(1)—C(2)	87,2 (1,2)	C(5)—Ir(3)—C(6)	89,3 (1,2)
C(1)—Ir(1)—S(1)	176,0 (0,8)	C(5)—Ir(3)—S(3)	173,6 (0,9)
C(1)—Ir(1)—S(2)	97,8 (0,8)	C(5)—Ir(3)—S(4)	94,4 (1,0)
C(2)—Ir(1)—S(1)	96,7 (1,0)	C(6)—Ir(3)—S(3)	97,1 (0,9)
C(2)—Ir(1)—S(2)	173,9 (1,0)	C(6)—Ir(3)—S(4)	168,9 (1,0)
S(1)—Ir(1)—S(2)	78,3 (0,5)	S(3)—Ir(3)—S(4)	79,2 (0,5)
C(3)—Ir(2)—C(4)	90,7 (1,2)	C(7)—Ir(4)—C(8)	89,5 (2,0)
C(3)—Ir(2)—S(1)	169,6 (0,9)	C(7)—Ir(4)—S(3)	170,5 (1,4)
C(3)—Ir(2)—S(2)	94,3 (0,9)	C(7)—Ir(4)—S(4)	98,8 (1,3)
C(4)—Ir(2)—S(1)	96,5 (0,9)	C(8)—Ir(4)—S(3)	92,9 (1,6)
C(4)—Ir(2)—S(2)	173,5 (0,9)	C(8)—Ir(4)—S(4)	171,2 (1,6)

Description et discussion de la structure

La Fig. 1 montre une vue perspective de chacune des entités dinucléaires A et B, cristallographiquement indépendantes; elle précise en particulier les numéros d'ordre des atomes qui apparaissent dans les différents tableaux.

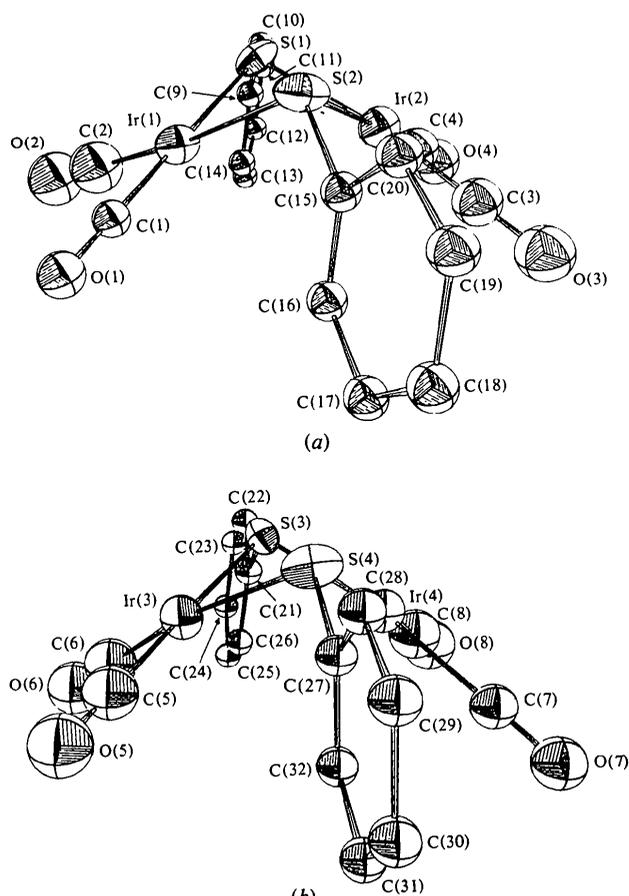


Fig. 1. (a) Perspective de A. (b) Perspective de B.

Les deux entités dinucléaires *A* et *B* ont une architecture semblable (Fig. 1 et Tableau 3). Les deux atomes d'iridium sont pontés par deux atomes de soufre de groupements benzénethiolato, la coordination à chaque métal de deux ligands carbonyle termine l'environnement de type plan carré autour de chaque atome d'iridium. Les angles dièdres entre les deux plans carrés, de $115,2^\circ$ dans la molécule *A*, de $114,7^\circ$ dans la molécule *B*, font apparaître pour le complexe étudié une forme coudée, tout à fait semblable à celle déjà signalée pour différents complexes dinucléaires du rhodium(I). La distance Ir—Ir est de 3,106 (3) Å dans la molécule *A*, de 3,103 (4) Å dans la molécule *B*, distances du même ordre de grandeur que celle observée (3,061 Å) dans le complexe $[\text{Rh}\mu\text{SC}_6\text{H}_5(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ par Bonnet, Kalck & Poilblanc (1977) et celles citées par ces mêmes auteurs dans d'autres composés dinucléaires pontés du rhodium(I). Les cycles benzéniques des groupements ponteurs SC_6H_5 sont en position *syn-endo* aussi bien dans la molécule *A* que dans la molécule *B*. Une différence notable entre les deux entités dinucléaires *A* et *B* est cependant à signaler: l'angle dièdre entre les deux cycles C_6H_5 est de 21° dans *A*, et 7° dans *B*.

La différence la plus remarquable entre les molécules *A* et *B* réside cependant dans leur mode d'enchaînement. L'origine de la maille, également centre de symétrie, associe deux dinucléaires *A* de manière à former une entité 'dimère', 'tétra-métallique' dans laquelle il faut noter une interaction intermoléculaire caractérisée par une distance Ir(2)—Ir(2)' de 3,362 (4) Å. La Fig. 2 illustre une telle association. Les distances Ir—Ir inter 'dimère' sont ensuite supérieures à 5 Å. Pour

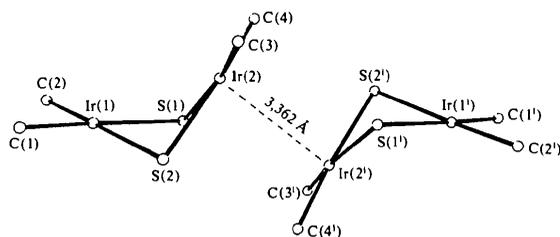


Fig. 2. Mode d'enchaînement des molécules *A*.

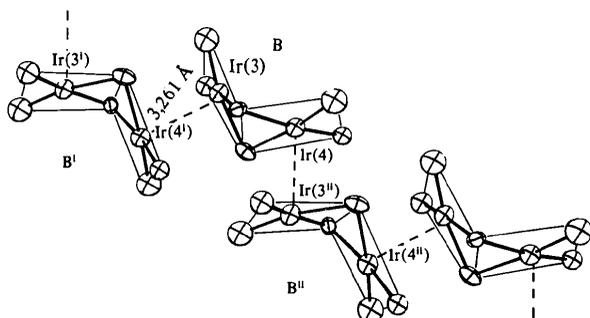


Fig. 3. Mode d'enchaînement des molécules *B*.

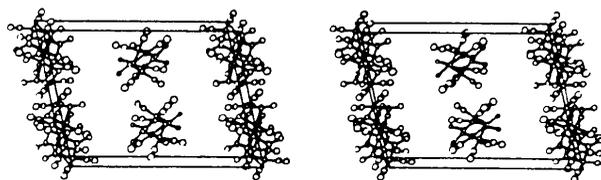


Fig. 4. Vue stéréoscopique de la maille.

les molécules *B*, un arrangement de type tout différent s'établit suivant les axes hélicoïdaux: chaque entité dinucléaire *B* se trouve associée à deux autres *B'* et *B''* par des interactions intermoléculaires caractérisées par des distances Ir(3)—Ir(4') et Ir(4)—Ir(3'') remarquablement courtes [3,261 (4) Å]. De véritables chaînes, infinies, se développent autour des axes hélicoïdaux et de la manière illustrée par la Fig. 3. La vue stéréoscopique (Fig. 4) permet de se rendre compte de l'existence simultanée des entités dimères de molécules *A* et des chaînes infinies de molécules *B*.

Discussion des spectres infrarouge en solution et à l'état solide

En solution dans l'hexadécane le spectre infrarouge du bis(μ -benzénethiolato)-bis[dicarbonyliridium(I)] $[\text{Ir}\mu\text{SC}_6\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ présente trois bandes de vibration de valence CO à 2072 (m), 2052 (TF), 2003 (TF) cm^{-1} , tout à fait compatibles avec une symétrie C_{2v} , pour laquelle trois modes actifs A_1 , B_1 et B_2 sont attendus (le mode A_2 étant seulement actif en Raman).

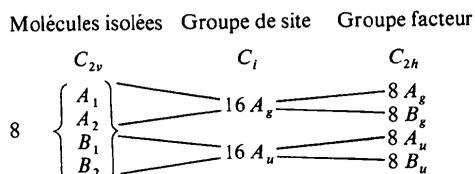
En dispersion dans CsBr, le spectre infrarouge d'un monocristal de ce même composé présente au moins dix bandes de vibration de valence CO bien résolues (Tableau 5). Cette différence qui ne peut pas être expliquée simplement, nous conduit à considérer la symétrie de la maille élémentaire. Nous avons tenté une approche du problème en faisant appel au groupe facteur. Au cours de celle-ci, nous avons considéré globalement les huit molécules de la maille élémentaire,

Tableau 5. Fréquences de vibrations de valence CO à l'état solide et en solution de $[\text{Ir}\mu\text{SC}_6\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$

TF: très forte, F: forte, m: moyenne, f: faible, ep.: épaulement.

Hexadécane	$\nu_{\text{CO}} \text{ cm}^{-1}$
	CsBr
2072 (m)	2060 (TF)
2052 (TF)	2056 (F)
2003 (TF)	2052 (F)
	2042 (F)
	2032 (ep.)
	2030 (F)
	2023 (TF)
	2007 (TF)
	2003 (ep.)
	1985 (f)

bien qu'elles appartiennent à deux types d'ensembles différents, à savoir: les dimères et les chaînes infinies, chacun des deux ensembles respectivement de six et deux molécules sont d'ailleurs de symétrie C_{2h} . Le groupe facteur des huit molécules de la maille élémentaire est C_{2h} . Il n'y a pas d'atome dans une situation privilégiée. Les éléments de symétrie sont $6C_2$, $17i$ et $6\sigma_h$ perpendiculaires aux axes C_2 . En considérant seulement les coordonnées internes d'extension des groupements CO, le diagramme de corrélation pour les trente-deux vecteurs CO est le suivant:



Les seize modes A_g et B_g sont actifs en Raman, tandis que les seize modes A_u et B_u sont actifs en infrarouge. Dans le cas de la molécule étudiée on s'attend à ce que les modes A_u soient de plus faibles intensités que les modes B_u , et soient situés en plus haute fréquence. Il nous paraît cependant très illusoire, à la lumière du spectre obtenu (Fig. 5), de proposer une attribution sélective des différentes bandes. L'approche par le groupe facteur permet seulement de rendre compte qualitativement de l'accroissement du nombre de bandes observées lorsqu'on passe de la solution à l'état solide. Une analyse plus complète du problème en coordonnées normales est en cours de réalisation (Pince & Poilblanc, à paraître).

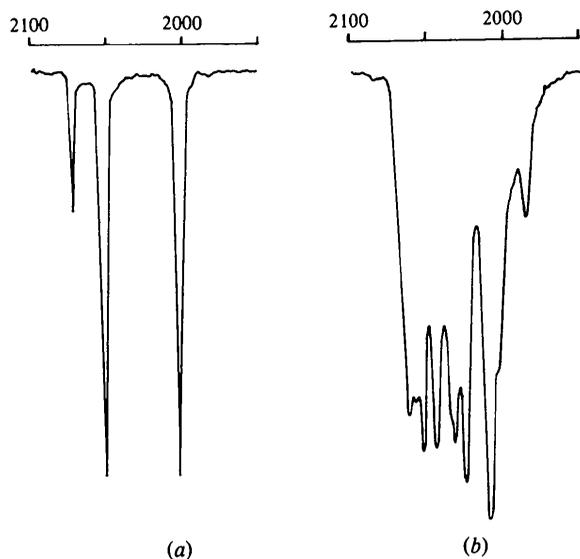


Fig. 5. Spectres IR (dans le domaine des ν_{CO}) (cm^{-1}) (a) en solution dans l'hexadécane, (b) en dispersion dans CsBr.

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Les programmes utilisés sont des versions locales des programmes suivants: *FORDAP*: programme de sommation de Fourier et de recherche de pics de Zalkin (non publié); *NUCLS 5*: programme d'affinement par moindres carrés issu du programme *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962); *ORFFE*: Busing, Martin & Levy (1964); *ORTEP*: Johnson (1965).

Références

- BATEMAN, L. R., MAITLIS, P. M. & DAHL, L. F. (1965). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7292–7300.
- BELLON, P. L., BENEDECENTI, C., AGLIO, G. C. & MANASSERO, M. (1973). *Chem. Commun.* pp. 946–947.
- BOLTON, E. S., HAVLIN, R. & KNOX, G. R. (1969). *J. Organomet. Chem.* **18**, 153–160.
- BONNET, J. J., GALY, J., DE MONTAUZON, D. & POILBLANC, R. (1977). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 47–49.
- BONNET, J. J., JEANNIN, Y., KALCK, PH., MAISONNAT, A. & POILBLANC, R. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 743–745.
- BONNET, J. J., KALCK, PH. & POILBLANC, R. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 1514–1518.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COETZER, J. & GAFNER, G. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 985–991.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.2A. Birmingham: Kynoch Press.
- DAHL, L. F., MARTELL, C. & WAMPLER, D. J. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1761–1762.
- DREW, M. G. B., NELSON, S. M. & SLOAN, M. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1484–1489.
- HIEBER, W. & HEINICKE, K. (1961). *Z. Naturforsch. Teil B*, **16**, 554–560.
- IBERS, J. A. & SNYDER, R. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 923–930.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KEMMITT, R. D. W. & RIMMER, G. D. (1973). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 3155–3159.
- LA PLACA, S. J. & IBERS, J. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 511–519.
- MASON, R., SØTOFTE, I., ROBINSON, S. D. & UTTLEY, M. F. (1972). *J. Organomet. Chem.* **46**, C61–C62.
- MOSSET, E., BONNET, J. J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2644.
- PALVI, G., VIZI-OROSZ, A., MARKO, L., MARCATI, F. & BOR, G. (1974). *J. Organomet. Chem.* **66**, 295–301.