

ETUDE STRUCTURALE DE DERIVES DU FER CARBONYLE

II*. STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE D'UN COMPLEXE DU FER CARBONYLE AVEC LA 2-MERCAPTO-PYRIDINE, $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4-S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$

GUY LE BORGNE et DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallographie Equipe de Recherche associee au C N R S U E R Structure et Proprietes de la matiere Universite de Rennes 35031 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 17 decembre 1974)

Summary

The crystal and molecular structure of a complex prepared by reaction between $Fe_3(CO)_{12}$ and 2 mercaptopyridine and of formula $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4-S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$ has been determined by a single crystal X-ray study. The compound crystallises in the monoclinic space group $P2_1/n$, with $Z = 4$. Data were collected on a NONIUS CAD-4 automatic diffractometer. The structure was solved both by the heavy atom method and direct methods and refined to R and R'' values of 0.041 and 0.038 for 2089 independent reflections. The molecule contains four $Fe(CO)_3$ groups with two iron-iron bonds bridged in a different way, and a sulphur atom tetrahedrally coordinated to the four iron atoms.

Resume

La structure cristalline et moleculaire d'un complexe prepare par reaction entre $Fe_3(CO)_{12}$ et la 2 mercapto pyridine et de formule $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4-S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$ a ete determinee par une etude aux rayons X sur mono cristal. Le compose cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$, avec $Z = 4$. Les donnees ont ete collectees sur un diffractometre automatique NONIUS CAD 4. La structure a ete resolue a la fois par la methode de l'atome lourd et par les methodes directes, et affinee jusqu'a des valeurs R et R'' de 0.041 et 0.038 pour 2089 reflexions independantes. La molecule contient 4 groupements $Fe(CO)_3$ avec deux liaisons fer-fer pontees de maniere differente, et un atome de soufre coordine tetraedriquement aux quatre atomes de fer.

* Pour partie I voir reference 14

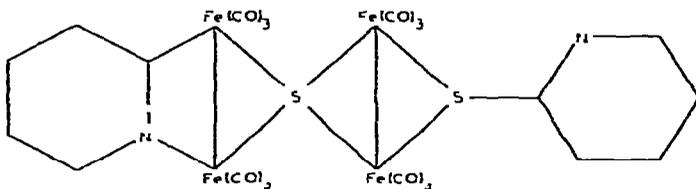


Fig 1

Introduction

Dans le cadre de notre étude des structures de dérivés du fer carbonyle présentant des liaisons métal—métal pontées par des atomes de soufre ou d'azote, nous décrivons dans ce mémoire la structure cristalline et moléculaire d'un composé original que nous avons préparé par action de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sur la 2 mercapto pyridine [1]. Ce complexe tétramétallique, de formule $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}_4$, présente des caractéristiques très intéressantes, notamment deux liaisons fer—fer pontées de manière différente.

La liaison C—S d'une des deux molécules de 2 mercapto pyridine s'est rompue, le soufre est tétracoordiné aux quatre atomes de fer, le cycle pyridinique résultant forme pont par l'azote et le carbone en α entre deux atomes de fer.

La structure peut être représentée schématiquement comme sur la Fig 1.

Partie expérimentale

La préparation et les principales caractéristiques physiques du complexe feront l'objet d'une publication prochaine [1]. Les cristaux obtenus par recristallisation dans le dichlorométhane, sont des plaquettes de couleur rouge brun, stables à l'air. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés par moindres carrés à partir des angles θ de quinze réflexions mesurées sur diffractomètre automatique.

Données cristallographiques $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}_4$, $M = 779,8$. Système monoclinique $a = 9,053(4) \text{ \AA}$, $b = 10,812(6) \text{ \AA}$, $c = 29,27(2) \text{ \AA}$, $\beta = 97,02(7)^\circ$, $V = 2844 \text{ \AA}^3$, d_m (flottation) = $1,80 \pm 0,03$, $d_c = 1,82 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$. Groupe spatial $P2_1/n$.

L'enregistrement de 5536 intensités diffractées dans l'intervalle $1^\circ < \theta < 30^\circ$ a été effectué sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4, avec un monocristal parallélépipédique dont les dimensions conduisent à une valeur maximum de μR de 0,8 pour la radiation $\text{Mo } K_\alpha$ utilisée ($0,71069 \text{ \AA}$). Dans ces conditions, les corrections d'absorption ont été négligées. Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes : monochromateur graphite, balayage $\omega - 2\theta$, angle de balayage $S = 1,40 + 0,35 \text{ tg } \theta$ (en degrés), ouverture du compteur $D = 2,50 + 0,50 \text{ tg } \theta$ (en mm).

Les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées, après corrections de Lorentz-polarisation et rejet des taches pour lesquelles $\sigma(I)/I > 1$, à l'aide du programme MAXE [2]. Nous disposons finalement de 2089 réflexions indépendantes non nulles.

Determination et affinement de la structure

Les quatre atomes de fer de la molécule qui constitue l'unité asymétrique ont été localisés à la fois par résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle, et par utilisation de la méthode de multirésolution à l'aide du programme MULTAN [3]. Les réflexions suivantes ont été choisies comme ensemble de départ pour la détermination des phases (Tableau 1)

Les phases de 316 réflexions avec $|E| \geq 1.30$ ont alors été déterminées par utilisation de la formule de la tangente. Parmi les huit séries de phases obtenues, nous avons testé les deux qui présentaient les meilleures "figures de mérite" par des calculs de synthèses de Fourier avec les facteurs de structure normalisés E . L'une d'entre elles a permis de trouver pour les quatre atomes de fer des positions en accord avec celles déduites de la fonction de Patterson, et de localiser en plus les deux atomes de soufre. Les coordonnées relatives des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd sur plusieurs synthèses de Fourier différence tridimensionnelles.

Les affinements par moindres carrés ont été effectués à l'aide d'un programme dérivé du programme SFLS 5 [4]. Les facteurs de diffusion atomiques sont calculés suivant la relation $f_j^0 = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C$ [5] avec les valeurs des constantes A , B , C , a , b tabulées par Mooie [6]. Les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ de la dispersion anormale, pris dans International Tables for X-ray Crystallography [7], ont été appliqués aux atomes de fer et de soufre. La fonction minimisée est $\sum \omega (|F_o| - K|F_c|)^2$. Nous avons utilisé un schéma de pondération basé sur les statistiques de comptage et décrit dans un précédent mémoire [8].

L'affinement des coordonnées des 42 atomes indépendants (non compris les hydrogènes) de la molécule, avec des facteurs de température isotropes, conduit à un indice $R = \sum (|F_o| - K|F_c|) / \sum |F_o|$ de 0.070. Le passage aux facteurs de température anisotropes et l'introduction de corrections d'extinction secondaire selon la méthode de Larson [9] conduisent à un facteur $R = 0.048$.

À ce stade de l'affinement, il subsiste une incertitude quant à la position de l'atome d'azote du cycle pyridine lié à Fe(1) et Fe(2) (cf. Fig. 2 pour la numérotation des atomes). Les sites correspondant aux atomes N(1) et C(13) sont en effet pratiquement symétriques par rapport aux deux atomes de fer et les résultats de l'affinement varient très peu selon qu'on place l'azote dans l'une ou l'autre position. La solution retenue, avec N(1) lié à Fe(2), a été choisie en fin d'affinement, après introduction des atomes d'hydrogène, car elle donne des dimensions du cycle en meilleur accord avec les valeurs théoriques.

TABLEAU 1

| h | k | l | ϕ | $ E $ | |
|-----|-----|-----|--------|-------|----------------|
| 1 | 3 | 2 | 0 | 2.67 | Origine |
| 3 | 4 | -6 | 0 | 2.45 | |
| 3 | 4 | -7 | 0 | 1.98 | |
| 2 | 6 | 4 | 0 | 1.65 | Phases connues |
| 4 | 0 | -16 | 0 | 1.50 | |
| 8 | 4 | -6 | 0 | 1.37 | |

TABLEAU 2
PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4 \mu$)

| | λ | ν | z | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} | $\beta_{1\gamma}$ | $\beta_{2\gamma}$ |
|-------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|-------------------|
| Fe(1) | 2077 (1) | 3513 (1) | 1517,2 (0,1) | 102 (2) | 87 (2) | 82 (0,2) | 7 (2) | 61 (0,5) | — | 16 (0,5) | — |
| Fe(2) | 1107 (1) | 3351 (1) | 1199,9 (0,1) | 101 (2) | 71 (1) | 72 (0,2) | 1 (2) | 31 (0,5) | — | 11 (0,1) | — |
| Fe(3) | 1806 (1) | 7018 (1) | 3877,9 (0,1) | 100 (2) | 55 (1) | 92 (0,2) | -17 (1) | 23 (0,5) | — | 07 (0,1) | — |
| Fe(4) | — | 103 (1) | 337,7 (0,1) | 110 (2) | 66 (1) | 89 (0,2) | -9 (1) | -19 (0,5) | — | — | — |
| S(2) | — | 121 (2) | 9610 (2) | 102 (3) | 56 (2) | 96 (0,3) | 0 (2) | 16 (0,8) | — | 01 (0,8) | — |
| S(1) | 1486 (2) | 5011 (2) | 3741,4 (0,6) | 87 (3) | 68 (2) | 72 (0,3) | -9 (2) | 06 (0,8) | — | 01 (0,7) | — |
| O(1) | 3712 (7) | 1151 (7) | 2570 (2) | 261 (1,6) | 199 (1,5) | 12 (1) | -1 (1,1) | 26 (4) | — | 6 (1) | — |
| O(2) | 1180 (8) | 1099 (7) | 3571 (2) | 702 (1,8) | 139 (1,1) | 21 (1) | 108 (1,2) | 18 (4) | — | 11 (1) | — |
| O(3) | 5573 (7) | 1737 (8) | 1016 (2) | 171 (1,1) | 275 (1,5) | 16 (1) | -15 (1,2) | 3 (1) | — | -20 (1) | — |
| O(4) | 2551 (8) | 922 (6) | 1182 (2) | 292 (1,7) | 211 (1,2) | 16 (1) | 65 (1,0) | 6 (4) | — | 13 (3) | — |
| O(5) | -1219 (7) | 1556 (7) | 1696 (2) | 185 (1,1) | 186 (1,2) | 17 (1) | 17 (1,2) | 72 (3) | — | 12 (3) | — |
| O(6) | 1110 (7) | 1502 (7) | 4916 (2) | 193 (1,1) | 188 (1,1) | 16 (1) | -18 (1,0) | -14 (3) | — | -13 (3) | — |
| O(7) | 1135 (7) | 7017 (6) | 3259 (2) | 175 (1,1) | 188 (1,1) | 16 (1) | -55 (1,0) | 25 (3) | — | -3 (1) | — |
| O(8) | 3082 (7) | 7150 (6) | 1751 (2) | 191 (1,3) | 180 (1,1) | 11 (1) | -15 (1,0) | -8 (3) | — | -6 (3) | — |
| O(9) | 1163 (8) | 9617 (6) | 3623 (2) | 251 (1,6) | 61 (8) | 22 (1) | -4 (0) | 5 (1) | — | 6 (3) | — |
| O(10) | -1956 (8) | 8395 (6) | 3023 (2) | 110 (1,7) | 91 (0) | 21 (1) | 39 (1,1) | -22 (1) | — | 10 (3) | — |
| O(11) | -2887 (7) | 1395 (6) | 7168 (2) | 131 (1,2) | 111 (9) | 21 (1) | -31 (9) | -1 (3) | — | -1 (3) | — |
| O(12) | 839 (8) | 6861 (8) | 2500 (2) | 297 (1,7) | 278 (1,4) | 10 (1) | 61 (1,2) | 22 (4) | — | 10 (3) | — |
| C(1) | 1116 (9) | 1911 (9) | 2949 (3) | 111 (1,8) | 101 (1,3) | 12 (2) | -7 (1,3) | 8 (1) | — | 2 (4) | — |
| C(2) | 3846 (10) | 2060 (9) | 3558 (3) | 165 (1,9) | 91 (1,3) | 13 (2) | 14 (1,3) | 7 (1) | — | 2 (1) | — |
| C(3) | 1579 (10) | 1263 (10) | 3836 (3) | 117 (1,7) | 183 (1,7) | 10 (2) | -5 (1,1) | 0 (1) | — | -11 (1) | — |
| C(4) | 2126 (10) | 1866 (8) | 1376 (3) | 176 (1,8) | 81 (2) | 7 (1) | 21 (1,2) | 2 (1) | — | 3 (3) | — |
| C(5) | -202 (9) | 3502 (8) | 1605 (3) | 146 (1,7) | 108 (1,1) | 9 (2) | -3 (1,1) | 8 (1) | — | 9 (1) | — |
| C(6) | 2544 (9) | 1071 (8) | 1646 (3) | 120 (1,6) | 105 (1,3) | 7 (1) | 7 (1,2) | -1 (1) | — | -6 (3) | — |

| | | | | | | | | | |
|-------|------------|------------|-----------|----------|----------|--------|----------|---------|---------|
| C(7) | 3221 (9) | 7053 (8) | 3607 (3) | 126 (16) | 83 (11) | 11 (2) | -30 (12) | 8 (1) | -3 (1) |
| C(8) | 2957 (9) | 7257 (8) | 1121 (3) | 126 (18) | 111 (13) | 9 (1) | -25 (12) | 1 (1) | -1 (1) |
| C(9) | 1397 (9) | 8626 (8) | 3711 (3) | 125 (17) | 80 (12) | 20 (2) | -18 (12) | 11 (5) | -1 (1) |
| C(10) | -1366 (10) | 7544 (8) | 3166 (3) | 160 (18) | 70 (11) | 11 (2) | 8 (11) | -15 (5) | 1 (1) |
| C(11) | -1920 (9) | 5060 (8) | 3256 (3) | 101 (16) | 75 (12) | 12 (1) | -2 (11) | -5 (1) | -1 (1) |
| C(12) | 157 (10) | 5964 (9) | 2811 (3) | 167 (19) | 111 (11) | 9 (1) | -3 (11) | -1 (1) | 6 (1) |
| C(13) | 1095 (8) | 2695 (7) | 3292 (2) | 90 (12) | 53 (9) | 1 (1) | 12 (8) | 5 (1) | -1 (2) |
| N(1) | 273 (7) | 2598 (6) | 3047 (2) | 121 (13) | 60 (8) | 11 (1) | 2 (9) | -2 (1) | 2 (3) |
| C(14) | -1090 (9) | 2012 (8) | 3692 (3) | 117 (15) | 74 (10) | 11 (1) | -19 (11) | -1 (1) | -1 (3) |
| C(15) | -1627 (11) | 1498 (8) | 3173 (1) | 111 (18) | 70 (12) | 21 (2) | -15 (12) | -12 (5) | -7 (4) |
| C(16) | -771 (11) | 1581 (9) | 2808 (3) | 167 (18) | 111 (12) | 15 (2) | 18 (13) | -12 (5) | -15 (4) |
| C(17) | 566 (16) | 2175 (8) | 2878 (3) | 115 (17) | 89 (11) | 11 (2) | 8 (11) | -1 (1) | -2 (3) |
| C(18) | -1182 (9) | 8099 (7) | 1230 (1) | 105 (11) | 50 (9) | 12 (1) | 11 (9) | 1 (3) | 1 (3) |
| N(2) | -715 (7) | 8912 (7) | 1160 (2) | 127 (12) | 79 (9) | 12 (1) | 1 (9) | 0 (3) | -9 (3) |
| C(19) | -1551 (11) | 9922 (9) | 1951 (4) | 159 (18) | 100 (13) | 11 (2) | 10 (13) | -5 (1) | -11 (4) |
| C(20) | -3063 (10) | 10011 (8) | 4115 (3) | 127 (17) | 73 (12) | 15 (2) | 22 (12) | 11 (1) | -4 (4) |
| C(21) | -3769 (11) | 9018 (9) | 1197 (1) | 137 (18) | 78 (11) | 26 (2) | 18 (13) | -5 (5) | 6 (3) |
| C(22) | -2987 (9) | 8011 (8) | 3100 (1) | 91 (11) | 66 (12) | 25 (2) | -1 (11) | -1 (1) | -1 (4) |
| H(1) | -1539 (80) | 1911 (19) | 18 (9) | | | | | | |
| H(1b) | -2530 (82) | 1097 (71) | 11 (3) | | | | | | |
| H(1c) | -1201 (79) | 1291 (70) | 2173 (25) | | | | | | |
| H(17) | 1231 (80) | 2191 (72) | 2616 (25) | | | | | | |
| H(19) | -1123 (81) | 10537 (72) | 1739 (25) | | | | | | |
| H(20) | -3617 (80) | 10806 (71) | 1622 (25) | | | | | | |
| H(21) | -1783 (83) | 9017 (70) | 1065 (25) | | | | | | |
| H(22) | -3119 (80) | 7271 (72) | 3076 (25) | | | | | | |

^a Les écarts indiqués sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes ont de la forme $\exp[-(h^2 \beta_{11} + l^2 \beta_{22} + k^2 \beta_{33} + 2hl\beta_{12} + 2hk\beta_{13} + 2lh\beta_{23})]$. Le facteur de température isotrope des atomes d'hydrogène est fixé à $\beta = 3/\lambda^2$.

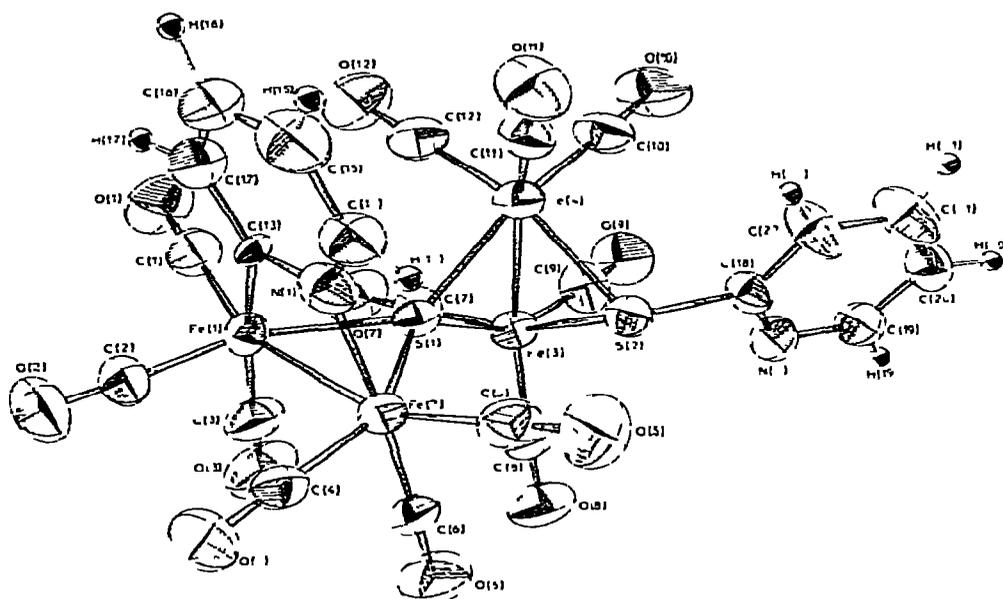


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule de $C_{22}H_{24}N(CO)_6Fe_2 \mu_4 S Fe_2(CO)_6SC_2H_4N$

Une synthèse de Fourier-différence effectuée à ce stade de l'affinement ne révèle pas de pics nets correspondant aux atomes d'hydrogène, mais il n'y apparaît pas non plus de pics parasites de hauteur supérieure. Les atomes d'hydrogène ont cependant été introduits dans des positions calculées, et leurs coordonnées ont été affinées avec un facteur d'agitation thermique isotrope fixé à la valeur de 3 \AA^2 . Un cycle d'affinement des coordonnées et des facteurs de température anisotropes des 42 premiers atomes, et un dernier cycle d'affinement des coordonnées des 50 atomes conduisent à la valeur finale $R = 0,041$. L'indice pondéré $R'' = [\sum \omega(|F_o| - |K|F_c|)^2 / \sum \omega |F_o|^2]^{1/2}$ est de 0,038. Au cours du dernier cycle d'affinement, les variations observées sur les paramètres sont toutes inférieures à 20% des écarts types correspondants.

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique finaux sont groupés dans le Tableau 2, avec les valeurs des écarts types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 2, qui donne une vue stéréoscopique de la molécule dessinée à l'aide du programme ORTEP [10]. Les distances interatomiques et les angles de liaison principaux sont indiqués dans le Tableau 3. Une table des facteurs de structure observés et calculés sous la forme $10 F_o$ et $10 F_c$ est disponible.

Description de la structure

La structure moléculaire du complexe $C_{22}H_{24}O_{12}N_2S_2Fe_4$ consiste en quatre groupements $Fe(CO)_3$ liés deux à deux par deux liaisons fer-fer qui présentent des ponts de nature différente. $Fe(1)$ et $Fe(2)$ sont pontés d'une part par l'atome d'azote $N(1)$ et un carbone adjacent $C(13)$ du cycle pyridine, et d'autre part par l'atome de soufre $S(1)$. Ce dernier, issu du substituant mercapto

TABLEAU 3

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CARACTERISTIQUES

Les écarts types sont donnés entre parenthèses

(a) Distances interatomiques (Å)

| | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| Fe(1)—Fe(2) | 2 598 (1) | N(1)—C(13) | 1 355 (9) |
| Fe(3)—Fe(4) | 2 532 (1) | N(1)—C(14) | 1 379 (10) |
| Fe(1)—S(1) | 2 236 (2) | C(14)—C(15) | 1 378 (13) |
| Fe(2)—S(1) | 2 248 (2) | C(15)—C(16) | 1 399 (15) |
| Fe(3)—S(1) | 2 247 (2) | C(16)—C(17) | 1 363 (13) |
| Fe(4)—S(1) | 2 263 (2) | C(17)—C(13) | 1 369 (10) |
| Fe(3)—S(2) | 2 276 (2) | N(2)—C(18) | 1 324 (9) |
| Fe(4)—S(2) | 2 286 (2) | N(2)—C(19) | 1 343 (12) |
| Fe(1)—C(13) | 1 976 (6) | C(19)—C(20) | 1 371 (13) |
| Fe(2)—N(1) | 1 983 (6) | C(20)—C(21) | 1 370 (13) |
| Fe(1)—C(1) | 1 808 (9) | C(21)—C(22) | 1 374 (13) |
| Fe(1)—C(2) | 1 783 (9) | C(22)—C(18) | 1 386 (11) |
| Fe(1)—C(3) | 1 803 (8) | S(2)—C(18) | 1 796 (8) |
| Fe(2)—C(4) | 1 788 (8) | S(1) S(2) | 2 804 (2) |
| Fe(2)—C(5) | 1 806 (8) | S(1) C(13) | 2 834 (7) |
| Fe(2)—C(6) | 1 790 (7) | S(1) N(1) | 2 834 (6) |
| Fe(3)—C(7) | 1 779 (9) | C(14)—H(14) | 0 95 (8) |
| Fe(3)—C(8) | 1 814 (7) | C(15)—H(15) | 0 92 (7) |
| Fe(3)—C(9) | 1 782 (9) | C(16)—H(16) | 1 06 (7) |
| Fe(4)—C(10) | 1 798 (8) | C(17)—H(17) | 1 03 (8) |
| Fe(4)—C(11) | 1 806 (8) | C(19)—H(19) | 0 91 (7) |
| Fe(4)—C(12) | 1 791 (9) | C(20)—H(20) | 1 01 (8) |
| C(1)—O(1) | 1 140 (11) | C(21)—H(21) | 0 95 (7) |
| C(2)—O(2) | 1 145 (11) | C(22)—H(22) | 0 99 (8) |
| C(3)—O(3) | 1 147 (11) | Fe(1) Fe(3) | 4 107 (1) |
| C(4)—O(4) | 1 155 (10) | Fe(1) Fe(4) | 4 138 (1) |
| C(5)—O(5) | 1 137 (11) | Fe(2) Fe(3) | 4 129 (1) |
| C(6)—O(6) | 1 148 (9) | Fe(2) Fe(4) | 4 081 (1) |
| C(7)—O(7) | 1 142 (11) | | |
| C(8)—O(8) | 1 141 (9) | | |
| C(9)—O(9) | 1 158 (10) | | |
| C(10)—O(10) | 1 137 (10) | | |
| C(11)—O(11) | 1 136 (10) | | |
| C(12)—O(12) | 1 140 (11) | | |

(b) Angles de liaison (°)

| | | | |
|-------------------|--------------|-------------------|-------------|
| Fe(2)—Fe(1)—S(1) | 54 80 (0 07) | C(1)—Fe(1)—C(2) | 97 5 (0 4) |
| Fe(2)—Fe(1)—C(13) | 71 93 (0 17) | C(2)—Fe(1)—C(3) | 91 9 (0 4) |
| Fe(1)—Fe(2)—S(1) | 54 37 (0 07) | C(3)—Fe(1)—C(1) | 96 9 (0 4) |
| Fe(1)—Fe(2)—N(1) | 71 45 (0 16) | C(4)—Fe(2)—C(5) | 103 0 (0 4) |
| Fe(4)—Fe(3)—S(2) | 56 48 (0 06) | C(5)—Fe(2)—C(6) | 94 1 (0 4) |
| Fe(4)—Fe(3)—S(1) | 56 14 (0 05) | C(6)—Fe(2)—C(4) | 90 3 (0 4) |
| Fe(3)—Fe(4)—S(2) | 56 08 (0 06) | C(7)—Fe(3)—C(8) | 99 1 (0 4) |
| Fe(3)—Fe(4)—S(1) | 55 54 (0 06) | C(8)—Fe(3)—C(9) | 99 2 (0 4) |
| S(1)—Fe(1)—C(13) | 84 33 (0 19) | C(9)—Fe(3)—C(7) | 90 3 (0 4) |
| S(1)—Fe(2)—N(1) | 83 85 (0 19) | C(10)—Fe(4)—C(11) | 98 5 (0 4) |
| S(1)—Fe(3)—S(2) | 76 63 (0 08) | C(11)—Fe(4)—C(12) | 97 4 (0 4) |
| S(1)—Fe(4)—S(2) | 76 10 (0 07) | C(12)—Fe(4)—C(10) | 91 0 (0 4) |
| Fe(1)—S(1)—Fe(2) | 70 83 (0 09) | S(2)—C(18)—N(2) | 117 8 (0 5) |
| Fe(3)—S(2)—Fe(4) | 67 44 (0 09) | S(2)—C(18)—C(22) | 118 8 (0 4) |
| Fe(3)—S(1)—Fe(4) | 68 32 (0 06) | Fe(1)—C(13)—C(17) | 132 9 (0 1) |
| | | Fe(2)—N(1)—C(14) | 130 7 (0 4) |

(4 suite)

TABLEAU 3 (suite)

(b) Angles de liaison (°)

| | | | |
|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| Fe(1)—C(1)—O(1) | 177.6 (0.6) | Fe(4)—S(2)—C(18) | 114.5 (0.2) |
| Fe(1)—C(2)—O(2) | 178.0 (0.7) | C(17)—C(13)—N(1) | 118.9 (0.5) |
| Fe(1)—C(3)—O(3) | 178.2 (0.7) | C(13)—N(1)—C(14) | 120.8 (0.6) |
| Fe(2)—C(4)—O(4) | 176.4 (0.3) | N(1)—C(14)—C(15) | 120.2 (0.6) |
| Fe(2)—C(5)—O(5) | 178.4 (0.7) | C(14)—C(15)—C(16) | 119.1 (0.6) |
| Fe(2)—C(6)—O(6) | 177.1 (0.4) | C(15)—C(16)—C(17) | 118.7 (0.6) |
| Fe(3)—C(7)—O(7) | 179.5 (0.7) | C(16)—C(17)—C(13) | 122.3 (0.9) |
| Fe(3)—C(8)—O(8) | 176.7 (0.4) | C(22)—C(18)—N(2) | 123.1 (0.8) |
| Fe(3)—C(9)—O(9) | 175.2 (0.4) | C(18)—N(2)—C(19) | 117.2 (0.7) |
| Fe(4)—C(10)—O(10) | 177.9 (0.6) | N(2)—C(19)—C(20) | 123.8 (0.8) |
| Fe(4)—C(11)—O(11) | 177.7 (0.6) | C(19)—C(20)—C(21) | 117.5 (0.9) |
| Fe(4)—C(12)—O(12) | 179.4 (0.8) | C(20)—C(21)—C(22) | 120.5 (0.7) |
| Fe(1)—C(13)—N(1) | 108.1 (0.4) | C(21)—C(22)—C(18) | 117.7 (0.8) |
| Fe(2)—N(1)—C(13) | 108.5 (0.4) | | |
| Fe(3)—S(2)—C(18) | 113.3 (0.2) | | |

du ligande organique réactionnel, n'est plus lié au cycle pyridine. Les deux autres atomes de fer Fe(3) et Fe(4) sont pontés par deux atomes de soufre, d'une part le même atome S(1), qui est donc tétracoordonné aux quatre atomes métalliques, et d'autre part l'atome S(2) qui, quant à lui, reste lié en position 2 au deuxième cycle pyridine, comme dans le ligande organique non coordonné. L'atome d'azote N(2) de ce cycle et les atomes de carbone adjacents C(18) et C(19) ne jouent aucun rôle dans la liaison entre le cycle et les atomes de fer Fe(3) et Fe(4).

Cette différence dans la nature des ponts entre les atomes de fer entraîne des valeurs nettement différentes pour les deux liaisons fer—fer : 2 598(1) Å pour Fe(1)—Fe(2) et 2 532(1) Å pour Fe(3)—Fe(4). Les liaisons Fe—S sont légèrement différentes relativement à S(1) et à S(2). La valeur moyenne est de 2 249(1) Å pour Fe—S(1) et de 2 281(1) Å pour Fe—S(2). Les liaisons Fe(1)—C(13) et Fe(2)—N(1) sont quasiment égales, respectivement 1 976(6) Å et 1 983(6) Å.

Les groupements $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ont la symétrie ternaire usuelle. La moyenne des distances Fe—C est de 1 796(3) Å, celle des distances C—O de 1 144(3) Å et la moyenne des angles Fe—C—O est de 177.7(2)°. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs moyennes calculées sur une vingtaine de complexes du fer carbonylé [11].

Les distances et angles des cycles pyridine sont en bon accord avec les valeurs relatives à la molécule de pyridine libre [12] ou avec les valeurs tabulées pour plusieurs dérivés pyridiniques [13]. Cependant, comme le montre la Fig. 3, il y a des différences significatives entre les deux cycles de la molécule, résultant vraisemblablement de la nature différente de leurs liaisons avec les atomes métalliques. Ainsi, la moyenne des deux distances N—C du cycle I est de 1 367(7) Å, alors que pour le cycle II elle est de 1 336(8) Å. Les distances C—C du cycle I présentent une dispersion plus grande que celles du cycle II, mais les valeurs moyennes sont strictement identiques, respectivement 1 377(6) Å et 1 375(6) Å. Il est à noter que les distances interatomiques des deux cycles ont subi une contraction assez nette lors de l'introduction des atomes d'hydrogène dans l'affinement. La moyenne des huit distances C—H est de 0 98(3) Å.

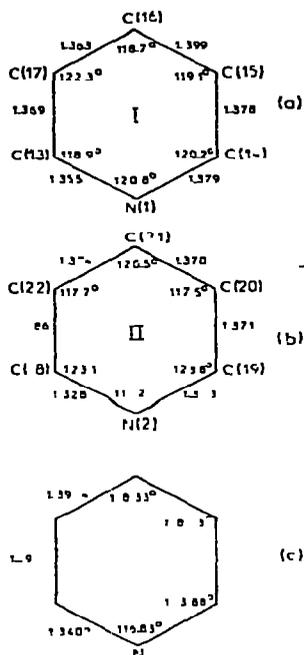


Fig 3 Distances interatomiques et angles des cycles pyridine (a) cycle I (b) cycle II (c) cycle pyridine libre [12]

En ce qui concerne les angles les différences les plus notables portent sur les angles avant l'azote au sommet $120.8(6)^\circ$ pour le cycle I et $117.2(7)^\circ$ pour le cycle II. Au total, le cycle I qui est directement lié aux atomes de fer Fe(1) et

TABLEAU 4

DISTANCES (Å) DES ATOMES AUX PLANS MOYENS DES DEUX CYCLES PYRIDINE

(A) Plan I plan défini par C(13) N(1) C(14) C(15) C(16) C(17)

| | | | | | |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Fe(1) | -0.068 | C(1) | 0.511 | C(15) | 0.004 |
| Fe(2) | -0.097 | C(2) | -1.809 | C(16) | -0.003 |
| S(1) | 1.725 | C(3) | -0.216 | C(17) | -0.004 |
| O(1) | 0.832 | C(4) | -1.876 | H(14) | -0.072 |
| O(2) | -2.919 | C(5) | 0.453 | H(15) | -0.000 |
| O(3) | -0.291 | C(6) | -0.192 | H(16) | 0.112 |
| O(4) | -3.030 | C(13) | 0.006 | H(17) | -0.064 |
| O(5) | 0.774 | N(1) | -0.006 | | |
| O(6) | -0.279 | C(14) | 0.003 | | |

(B) Plan II plan défini par C(18) N(2) C(19) C(20) C(21) C(22)

| | | | | | |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Fe(1) | 0.992 | O(11) | 0.817 | C(19) | 0.004 |
| Fe(2) | -1.328 | O(12) | 4.121 | C(20) | -0.005 |
| Fe(3) | 1.280 | C(7) | 2.594 | C(21) | 0.013 |
| Fe(4) | 1.663 | C(8) | 0.219 | C(22) | -0.015 |
| S(2) | -0.103 | C(9) | 2.253 | H(19) | -0.100 |
| S(1) | 0.642 | C(10) | 2.600 | H(20) | 0.001 |
| O(7) | 3.432 | C(11) | 1.118 | H(21) | 0.111 |
| O(8) | -0.409 | C(12) | 3.161 | H(22) | -0.023 |
| O(9) | 2.965 | C(18) | 0.009 | | |
| O(10) | 3.227 | N(2) | -0.004 | | |

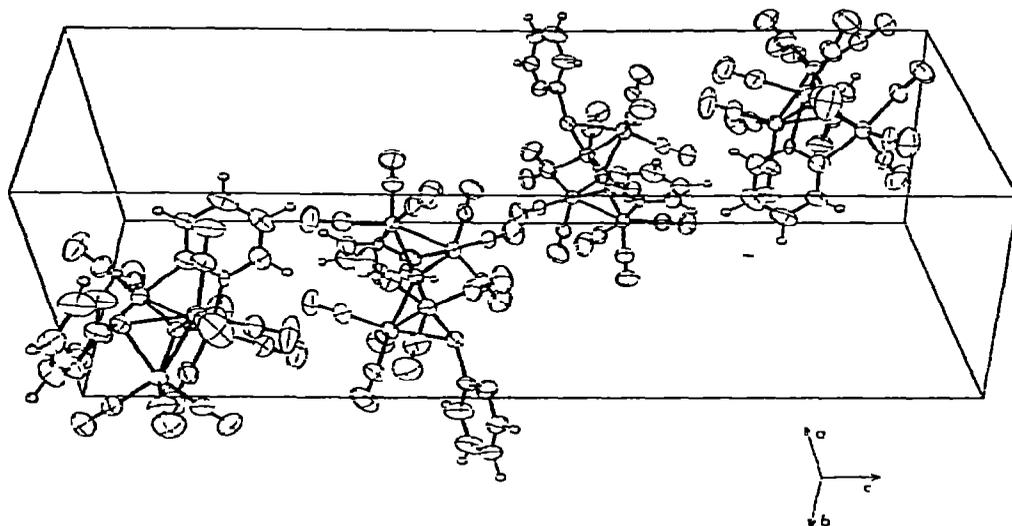


FIG. 4. Empilement des quatre molécules dans la maille élémentaire

Fe(2) subit de ce fait une certaine contrainte, et diffère plus nettement du cycle pyridine libre que le cycle II qui n'est pas directement lié aux atomes Fe(3) et Fe(4)

Les six atomes de chacun des cycles sont rigoureusement coplanaires, les écarts maxima aux plans moyens I et II des deux cycles (Tableau 4) étant ce pendant plus importants pour le cycle II (0 015 Å) que pour le cycle I (0 006 Å). Les deux atomes de fer Fe(1) et Fe(2) sont pratiquement situés dans le plan moyen I, et l'atome de soufre S(2) dans le plan moyen II. Les quatre atomes d'hydrogène de chaque cycle s'écartent très peu des plans moyens respectifs.

TABLEAU 5
DISTANCES (Å) INTERMOLECULAIRES LES PLUS COURTES RELATIVEMENT À LA MOLECULE I
(x y z)^a

| | | | | | |
|------|-----------------------|------|-------|----------------------|------|
| O(2) | C(21 ^{VI}) | 3 21 | O(9) | N(1 ^{IV}) | 3 30 |
| O(2) | H(21 ^{VI}) | 2 71 | O(9) | C(14 ^{IV}) | 3 27 |
| O(3) | O(6 ^{VIII}) | 3 10 | O(10) | H(15 ^{IV}) | 2 99 |
| O(3) | -O(11 ^{II}) | 3 09 | O(11) | C(3 ^{III}) | 3 19 |
| O(3) | H(22 ^{II}) | 2 92 | O(11) | H(16 ^X) | 2 83 |
| O(4) | O(9 ^V) | 3 04 | C(7) | H(21 ^{II}) | 3 13 |
| O(4) | C(19 ^{VII}) | 3 24 | C(7) | H(22 ^{II}) | 3 15 |
| O(4) | C(20 ^{VII}) | 3 30 | C(8) | H(21 ^{II}) | 3 09 |
| O(5) | O(8 ^{VII}) | 3 09 | C(10) | H(16 ^X) | 3 02 |
| O(5) | C(8 ^{VII}) | 3 30 | C(11) | H(16 ^X) | 2 89 |
| O(6) | O(6 ^{VII}) | 3 05 | C(10) | H(14 ^{IV}) | 2 97 |
| O(7) | -H(17 ^{IX}) | 2 58 | C(20) | H(14 ^{IV}) | 3 09 |
| O(7) | -H(22 ^{II}) | 2 78 | | | |
| O(9) | -C(4 ^{IV}) | 3 31 | | | |

^a Numérotation des molécules

| | | | | | | | | |
|-----|-------|-------|---|--|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| II | x + 1 | y | - | | VII | \bar{x} | $\bar{y} + 1$ | $\bar{z} + 1$ |
| III | x - 1 | y | - | | VIII | $\bar{x} + 1$ | $\bar{y} + 1$ | $\bar{z} + 1$ |
| IV | x | y + 1 | - | | IX | $\bar{x} + \frac{1}{2}$ | $\bar{y} + \frac{1}{2}$ | $\bar{z} + \frac{1}{2}$ |
| V | x | y - 1 | - | | X | $\bar{x} - \frac{1}{2}$ | $\bar{y} + \frac{1}{2}$ | $\bar{z} - \frac{1}{2}$ |
| VI | x + 1 | y - 1 | z | | | | | |

L'empilement moléculaire dans la maille cristalline de $C_6H_4N(CO)_6Fe_2 \cdot \mu_3-S Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$ est représenté en vue stéréoscopique sur la Fig. 4. Il résulte d'interactions normales de van der Waals. Les plus courtes distances intermoléculaires correspondent à des contacts oxygène-hydrogène, carbone-hydrogène et oxygène-oxygène (Tableau 5).

Discussion

La molécule peut être considérée comme étant formée de deux moitiés contenant chacune deux atomes de fer liés par une liaison directe métal-métal, mais différant l'une de l'autre par la manière dont est pontée cette liaison. Les deux moitiés sont réunies par l'intermédiaire de l'atome de soufre S(1). Chacune des deux moitiés possède un plan de symétrie approximatif. Pour l'une, ce plan est défini par S(1), par le milieu de Fe(1)-Fe(2) et par le milieu de C(13)-N(1). Pour l'autre, le plan de symétrie passe par S(1), S(2) et le milieu de Fe(3)-Fe(4).

La moitié qui contient la liaison Fe(3)-Fe(4) présente la géométrie classique que l'on rencontre dans les molécules qui possèdent une liaison fer-fer pontée symétriquement par deux atomes de soufre ou deux atomes d'azote, ou de manière dissymétrique par un soufre et un azote, comme dans $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$ [14]. Chaque atome de fer Fe(3) et Fe(4) est coordonné à trois atomes de carbone des groupements carbonyles et aux deux atomes de soufre, ces cinq atomes constituant les sommets d'une pyramide tétragonale déformée. Les atomes Fe(3) et Fe(4) sont déplacés de leurs plans de base respectifs de 0,39 et 0,38 Å en direction des carbones apicaux C(8) et C(11). La géométrie de cette moitié de la molécule résulte de la jonction des deux plans de base de ces pyramides suivant l'arête soufre-soufre. L'angle dièdre entre les plans Fe(3)-S(1)-S(2) et Fe(4)-S(1)-S(2) est de $90,5(3)^\circ$. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs relevées dans les complexes présentant un groupement ponteur analogue Fe-S₂ (voir ref. 14, Tableau 5). La longueur de la liaison Fe(3)-Fe(4) 2,532(1) Å est également strictement identique aux valeurs citées. Cette liaison métal-métal peut être décrite comme une liaison "coude" [15] provenant du recouvrement non colinéaire d'orbitales de type octaédrique. Elle assure à chacun des atomes de fer une configuration à dix-huit électrons de valence.

L'autre moitié de la molécule présente deux ponts de nature différente sur la liaison Fe(1)-Fe(2). L'un est constitué par l'atome de soufre S(1) et l'autre par deux atomes adjacents du cycle pyridine, C(13) et N(1), et non plus par un atome unique. Ceci entraîne pour la liaison Fe(1)-Fe(2) une longueur de 2,598(1) Å, nettement supérieure à celle de la liaison Fe(3)-Fe(4), et encore plus nettement à la valeur de 2,411 Å que nous avons trouvée dans $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$ [14] où la liaison fer-fer est pontée par un soufre d'une part et un azote de l'autre. L'entourage des atomes de fer Fe(1) et Fe(2) peut encore à la limite être considéré comme une pyramide tétragonale déformée, si l'on prend comme sommets communs aux deux pyramides S(1) et le milieu de la liaison C(13)-N(1). Mais la géométrie du groupement formé par les deux atomes de fer et les atomes ponteurs ne peut plus être comparée à celle de la première

moitié de la molécule, du fait qu'un des ponts n'est plus constitué par un atome unique

L'intérêt de la présente structure en dehors de la nature différente des ponts sur chacune des liaisons fer—fer, tient au fait que le ligande organique de départ se retrouve coordonné de deux manières tout à fait différentes à des groupes $\text{Fe}(\text{CO})_2$, dans la même molécule du composé issu de la réaction. Ceci entraîne la présence de l'atome de soufre S(1) qui sert de pont à la fois aux deux liaisons métal—métal et qui est ainsi tétracoordonné aux 4 atomes de fer. À notre connaissance, le seul autre exemple d'un atome de soufre ayant une telle coordination dans un dérivé du fer carbonylé est observé dans la structure de $[\text{CH}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6]_2\text{S}$ [16]. Les quatre atomes de fer forment une cage tétraédrique très déformée autour de l'atome de soufre, avec deux liaisons directes Fe—Fe de longueur moyenne 2 565(1) Å situées dans des directions quasiment perpendiculaires, et quatre distances Fe—Fe non liées de valeur moyenne 4 114(1) Å. Ces valeurs sont très proches de celles qu'on trouve dans $[\text{CH}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6]_2\text{S}$, respectivement 2 540 Å et 4 119 Å. Dans les deux structures, les distances moyennes Fe—S sont plus courtes relativement à l'atome de soufre central qu'aux autres atomes de soufre, mais il n'y a par contre aucune différence significative en ce qui concerne les angles Fe—S—Fe entre les deux types de soufre.

Bibliographie

- 1 G. Le Borgne et R. Dabard, publication en préparation.
- 2 J. Y. Le Marouille, Thèse de 3ème Cycle, Rennes, 1972.
- 3 G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr. Sect. A* 27 (1971) 368.
- 4 C. T. Frewitt, Fortran IV full matrix crystallographic least-squares program, SFLS 5, 1966.
- 5 V. Vand, P. F. Eiland et R. Pepinsky, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 303.
- 6 P. H. Moore, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 1169.
- 7 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham, 1962, p. 215.
- 8 O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 48.
- 9 A. C. Larson, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 664.
- 10 C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- 11 K. B. Birnbaum, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 161.
- 12 B. Bak, L. Hansen, Nygaard et J. Rastrup Andersen, *J. Mol. Spectrosc.* 2 (1958) 361.
- 13 T. C. Downie, W. Harrison, E. S. Raper et M. A. Hepworth, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 283.
- 14 G. Le Borgne et D. Grandjean, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1040.
- 15 L. F. Dahl et C. H. Wei, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 328.
- 16 J. M. Coleman, A. Wojcicki, P. J. Pollack et L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1236.