

Etude Structurale de Fluoramines Aromatiques. I. Structure Cristalline et Moléculaire du (*N*-Fluoro,*N*-tert-butyl)-1 Amino Trinitro-2,4,6 Benzène, C₁₀H₁₁O₆N₄F

PAR PATRICK BATAIL ET DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallochimie, Equipe de Recherche Associée au CNRS, U.E.R.
Structure et Propriétés de la Matière, Faculté des Sciences, 35031 Rennes Cedex, France

ET FRANÇOIS DUDRAGNE ET CHRISTIAN MICHAUD

C.E.A., Etablissement T, B.P. n° 7, 93 Sevrans, France

(Reçu le 25 mai 1974, accepté le 26 juin 1974)

The crystal and molecular structure of 1-(*N*-fluoro-*N*-t-butyl)amino-2,4,6-trinitrobenzene has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallizes in space group $P2_1/c$ with four molecules in a unit cell of symmetry $P2_1/c$ with dimensions $a = 13.072(3)$, $b = 6.199(2)$, $c = 16.169(6)$ Å, $\beta = 96.12(3)^\circ$. The intensities of the reflexions were measured on a Nonius CAD-4 automatic diffractometer. The structure has been refined to R and R'' values of 0.050 and 0.041 respectively for 2208 independent reflexions. The main features of the molecule are a pseudo-tetrahedral coordination for the nitrogen atom of the amine group, an observed deformation of the aromatic ring and a N-F distance of 1.437(1) Å. A comparison is made with previous nitroaromatic amine structures.

Introduction

L'intérêt comme proergols de dérivés organiques à liaison azote-fluor, explique les nombreux travaux relatifs ces dernières années à la fluoration directe.

Deux d'entre nous (Michaud, Dudragne, Bonjean & Leroy, 1971) ont publié récemment la synthèse de dérivés fluorés du type $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R' \end{matrix} \text{NF}$ ou R est un cycle benzénique di- ou trinitré, R' étant soit un fluor, soit un radical organique.

Alors que les amines nitrobenzéniques ont été très étudiées sur le plan cristallographique (Holden, 1967; Cady, 1967; Holden & Dickinson, 1969; Holden, Dickinson & Bock, 1972), il n'existe pas à notre connaissance de détermination structurale de fluoramines nitrobenzéniques. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'entreprendre une telle étude, afin de déterminer plus particulièrement le type de coordination de l'azote et la longueur de la liaison azote-fluor. Le premier article de cette série rend compte de la structure cristalline et moléculaire du (*N*-fluoro, *N*-t-butyl)-1 amino trinitro-2,4,6 benzène.

Partie expérimentale

La synthèse de ce composé est une généralisation aux dérivés *N*-fluorés, *N*-alkylés d'une méthode que nous avons décrite par ailleurs (Michaud *et al.*, 1971). Les cristaux, obtenus par recristallisation dans l'acétonitrile, se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales de couleur jaune, stables à l'air. Les paramètres cristallins déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession ont été affinés à partir des données du diagramme de poudre.

Données radiocristallographiques

C₁₀H₁₁O₆N₄F; $M = 302,2$.

Système monoclinique: $a = 13,072(3)$, $b = 6,199(2)$,
 $c = 16,169(6)$ Å; $\beta = 96,12(3)^\circ$; $V = 1303$ Å³; $d_m =$
 $1,55 \pm 0,03$, $d_c = 1,54$; $Z = 4$.

Groupe de Laue: $2/m$.

Groupe spatial: $P2_1/c$.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD4 dans les conditions suivantes.

- Anticathode Mo.
- Monochromateur au graphite.
- Balayage $\omega/2\theta$.
- Angle de balayage: $S = 150 + 50 \text{ tg } \theta$ (en 1/100 de degrés).
- Ouverture du compteur à scintillations: $D = 3,0 + 0,5 \text{ tg } \theta$ (en 1/10 de mm).

L'exploitation du quart de l'espace réciproque pour les valeurs de θ comprises entre 2 et 30°, a permis l'enregistrement de 3117 plans non nuls. Trois standards ont été mesurés avec une périodicité de 80 réflexions. Le traitement des intensités a été réalisé par le programme *MAXE* mis au point au laboratoire (Le Marouille, 1972). Après moyenne des intensités équivalentes et rejet des plans tels que $i/\sigma(i) > 0,5$ (Bars, Guillevic & Grandjean, 1973), 2208 réflexions indépendantes ont été conservées. Le coefficient linéaire d'absorption pour la longueur d'onde Mo $K\alpha$ étant de $1,59 \text{ cm}^{-1}$, aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Détermination et affinement de la structure

Les phases de 460 facteurs de structure normalisés de modules les plus grands ($E > 1,2$) ont été déterminées par application de la formule des tangentes à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971).

Les signes de trois réflexions:

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>
12	2	-1	3,17
3	4	8	3,00
8	3	-5	2,69

ont été fixés positifs pour définir l'origine. Par ailleurs, les signes de deux réflexions étaient à ce stade connus par application de la relation \sum_i :

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>
2	4	-14	1,50+
2	0	-12	1,29+

De plus, trois réflexions supplémentaires:

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>
9	2	-9	3,69
3	5	3	3,15
1	1	-4	2,46

qui apparaissent fréquemment dans les interactions \sum_2 , ont été incluses dans l'ensemble des réflexions de départ pour la détermination des phases.

La formule des tangentes avec pondération a alors été utilisée conjointement aux relations \sum_2 pour déterminer les signes supplémentaires. Huit solutions possibles ont été calculées. L'examen des 'figures de mérite' (Karle & Karle, 1966), calculées pour chaque série de signe déterminée, fait apparaître deux solutions plus probables. L'exploitation des fonctions densité électronique tridimensionnelles, calculées à partir des facteurs de structure normalisés pour chacune de ces deux hypothèses, a permis dans l'un des cas de déterminer la position de tous les atomes de la molécule (sauf les hydrogènes), constituant l'unité asymétrique

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^5$)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme: $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	25125 (12)	20600 (28)	11872 (10)	354 (11)	1379 (48)	264 (7)	14 (19)	61 (7)	-55 (16)
C(2)	32373 (12)	7659 (29)	16632 (11)	275 (10)	1643 (51)	325 (8)	22 (19)	61 (7)	-37 (18)
C(3)	29863 (13)	-10580 (30)	20890 (11)	412 (12)	1652 (52)	301 (8)	80 (22)	56 (7)	2 (18)
C(4)	19617 (14)	-16219 (30)	20510 (11)	447 (12)	1677 (55)	287 (8)	-95 (21)	116 (7)	-14 (17)
C(5)	12019 (13)	-4180 (32)	16218 (11)	346 (11)	2027 (57)	325 (8)	-71 (22)	92 (8)	-126 (19)
C(6)	14801 (13)	14118 (29)	12182 (11)	306 (11)	1691 (54)	293 (8)	130 (20)	31 (7)	-80 (17)
C(7)	28025 (15)	40285 (33)	-1589 (12)	524 (14)	1988 (57)	333 (9)	126 (23)	120 (8)	106 (20)
C(8)	18209 (16)	30841 (39)	-6088 (12)	662 (16)	3487 (82)	308 (9)	94 (30)	30 (9)	-36 (23)
C(9)	28955 (20)	64336 (38)	-3654 (14)	1000 (20)	2567 (74)	506 (12)	-6 (33)	149 (12)	467 (25)
C(10)	37364 (17)	27500 (41)	-3890 (14)	667 (16)	3729 (84)	449 (10)	419 (32)	224 (10)	26 (26)
N(1)	27151 (11)	39892 (25)	7699 (9)	356 (10)	1644 (44)	334 (7)	-75 (18)	28 (6)	15 (15)
N(2)	43516 (12)	12692 (28)	17778 (12)	348 (10)	2192 (53)	506 (9)	24 (20)	24 (8)	194 (20)
N(3)	16854 (15)	-35378 (29)	25204 (11)	705 (15)	2263 (57)	351 (8)	-244 (24)	156 (8)	53 (18)
N(4)	6025 (12)	27802 (29)	8787 (10)	357 (11)	2441 (57)	364 (8)	156 (21)	37 (7)	-67 (18)
O(1)	48590 (11)	8542 (30)	12159 (10)	454 (10)	4713 (67)	705 (9)	340 (22)	272 (8)	360 (22)
O(2)	46791 (11)	19637 (28)	24573 (11)	555 (11)	3987 (61)	636 (8)	-405 (22)	-159 (8)	-133 (21)
O(3)	23657 (13)	-48341 (26)	27413 (10)	939 (14)	2481 (51)	528 (8)	58 (22)	107 (8)	463 (17)
O(4)	7867 (13)	-36915 (29)	26593 (10)	746 (13)	4272 (66)	694 (10)	-418 (25)	347 (9)	450 (21)
O(5)	-1603 (10)	18472 (25)	5554 (9)	392 (9)	3438 (56)	637 (8)	-49 (20)	-114 (7)	-102 (19)
O(6)	6690 (11)	47230 (27)	9673 (10)	582 (11)	2549 (52)	678 (9)	338 (19)	-22 (8)	-133 (18)
F	36836 (8)	47703 (17)	11597 (7)	488 (8)	1959 (34)	487 (6)	-296 (13)	21 (5)	-38 (11)

Tableau 1 (suite)

Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
H(1)	3515 (16)	-1864 (34)	2421 (12)	2,65
H(2)	500 (16)	-720 (35)	1596 (12)	2,68
H(3)	1201 (20)	3935 (44)	506 (15)	4,97
H(4)	1892 (18)	3105 (41)	-1199 (16)	4,97
H(5)	1749 (18)	1501 (46)	-447 (15)	4,97
H(6)	3540 (23)	7065 (49)	50 (17)	6,76
H(7)	2267 (24)	7125 (51)	-224 (18)	6,76
H(8)	2913 (22)	6523 (50)	-908 (20)	6,76
H(9)	3707 (20)	1261 (49)	-209 (17)	6,12
H(10)	4340 (21)	3374 (47)	-91 (17)	6,12
H(11)	3734 (19)	2835 (47)	-988 (18)	6,12

L'indice $R = \sum(|F_o| - K|F_c|) / \sum|F_o|$ obtenu par un calcul de facteurs de structure à partir de cette hypothèse, est de 0,47.

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide d'un programme dérivé du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966), les facteurs de diffusion atomiques sont calculés d'après la relation $f_{0j} = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C$ (Vand, Eiland & Pepinsky, 1957), en utilisant les constantes données par Moore (1963). La fonction minimisée est $\sum \omega_o (|F_o| - K|F_c|)^2$. Le schéma de pondération utilisé, basé sur la statistique de comptage, est décrit dans un précédent mémoire (Bars *et al.*, 1973). L'affinement des coordonnées de

21 atomes indépendants de la molécule (hydrogènes non compris), avec des facteurs de température isotropes, conduit à un indice R de 0,144. L'utilisation de facteurs de température anisotropes pour tous les atomes conduit à un indice R de 0,078.

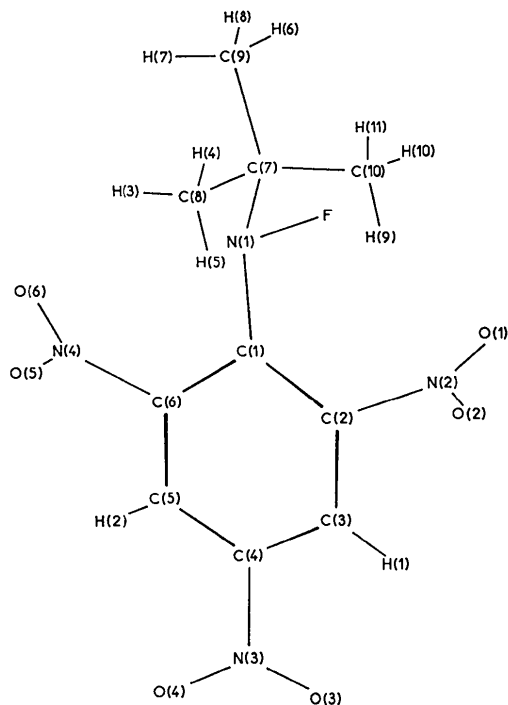
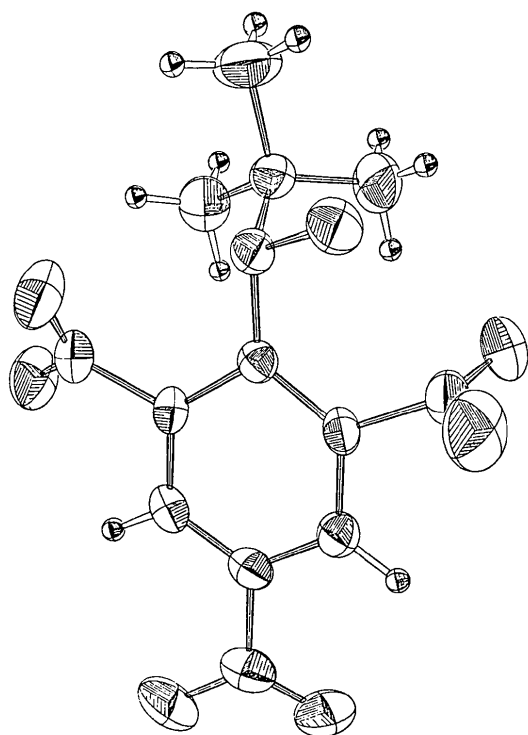


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

A ce stade, une synthèse de Fourier-différence révèle des pics faiblement positifs ($0,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) attribués aux atomes d'hydrogène. Les positions de ces atomes ont alors été introduites affectées d'un facteur de température isotrope maintenu constant dans la suite de l'affinement. Les corrections d'extinction secondaire selon la méthode de Larson (1967) ont été introduites pour trois cycles d'affinement supplémentaires des coordonnées atomiques et des facteurs de température anisotropes des atomes de la molécule, les paramètres des atomes d'hydrogène étant maintenus constants.

Enfin, l'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique anisotrope des carbones porteurs des atomes d'hydrogène et des paramètres de position atomique des atomes d'hydrogène, conduit à une valeur finale de l'indice $R = 0,050$. La valeur de l'indice pondéré $R'' = [\sum \omega(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum \omega |F_o|^2]$ est de 0,041.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau 1, avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1, vue en perspective de la molécule. Cette figure représente les ellipsoïdes d'agitation thermique qui contiennent 50 % de la densité de probabilité (Johnson, 1965).*

Description de la molécule

Le Tableau 2 rassemble les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques.

Le Tableau 3 réunit les équations des plans moyens relatifs au cycle benzénique et aux groupements C-NO₂, les écarts des atomes à ces différents plans, ainsi que les angles dièdres des plans C-NO₂ et du cycle benzénique.

Le cycle benzénique

Malgré l'écart de $0,02 \text{ Å}$ des atomes C(1) et C(6), le cycle peut être considéré plan.

Deux types de longueurs de liaisons y existent; celles relatives au carbone C(1) sur lequel est fixé le groupement amine, strictement comparables, et dont la moyenne de $1,410 (2) \text{ Å}$ est significativement différente de la valeur moyenne des autres liaisons C-C du cycle. Cette valeur moyenne de $1,377 (2) \text{ Å}$ est inférieure à celle de $1,397 \text{ Å}$ admise pour le benzène (Langseth & Stoicheff, 1956), mais se retrouve dans certains dérivés nitroaromatiques comme la tétranitro-2,3,4,6 aniline (Dickinson, Stewart & Holden, 1966).

Si la moyenne des angles du cycle est pratiquement de $120^\circ [119,97^\circ (0,11^\circ)]$, ces angles sont très différents entre eux; ceux relatifs aux carbones porteurs des groupes nitro sont supérieurs à 120° , comme l'ont déjà remarqué différents auteurs (Bailey & Prout, 1965;

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30550: 8pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Carter, McPhail & Sim, 1966), les valeurs concernant les carbones porteurs des groupes nitro en *ortho* étant supérieures (123,95 et 123,39° contre 122,21°), alors que la valeur de l'angle du carbone porteur du groupement amine est nettement inférieure à 120°.

Tableau 2. Distances interatomiques et angles de liaison caractéristiques de la molécule

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

(a) Distances interatomiques (Å)

C(1)–C(2)	1,405 (2)	C(1)–N(1)	1,414 (2)
C(2)–C(3)	1,381 (2)	C(2)–N(2)	1,485 (2)
C(3)–C(4)	1,379 (2)	C(4)–N(3)	1,475 (2)
C(4)–C(5)	1,371 (2)	C(6)–N(4)	1,484 (2)
C(5)–C(6)	1,378 (2)	N(2)–O(1)	1,207 (2)
C(6)–C(1)	1,415 (2)	N(2)–O(2)	1,215 (2)
C(7)–C(8)	1,523 (2)	N(3)–O(3)	1,222 (2)
C(7)–C(9)	1,536 (3)	N(3)–O(4)	1,222 (2)
C(7)–C(10)	1,534 (3)	N(4)–O(5)	1,221 (2)
		N(4)–O(6)	1,215 (2)
F·····O(1)	2,869 (2)	N(1)–F	1,437 (1)
F·····O(2)	2,923 (1)	N(1)–C(7)	1,518 (2)
F·····H(6)	2,410 (29)	C(3)–H(1)	0,967 (19)
F·····H(10)	2,439 (28)	C(5)–H(2)	0,933 (20)
F·····N(2)	2,507 (2)	C(8)–H(3)	0,996 (26)
N(1)···O(6)	2,767 (2)	C(8)–H(4)	0,969 (26)
O(1)···H(9)	2,627 (25)	C(8)–H(5)	1,022 (28)
O(1)···H(10)	2,657 (27)	C(9)–H(6)	1,016 (28)
O(2)···H(1)	2,817 (20)	C(9)–H(7)	0,975 (31)
O(3)···H(1)	2,467 (20)	C(9)–H(8)	0,881 (31)
O(4)···H(2)	2,521 (20)	C(10)–H(9)	0,970 (30)
O(5)···H(2)	2,408 (20)	C(10)–H(10)	0,961 (26)
O(6)···H(3)	2,599 (25)	C(10)–H(11)	0,969 (28)

Les groupes nitro

Malgré de légers écarts des atomes d'azote, [en particulier N(4) et N(2)] aux plans moyens, les groupes nitro peuvent être considérés plans.

Ces groupes ne sont pas coplanaires du cycle benzénique, mais sont tous situés d'un même coté de ce cycle. Les angles de rotation, relativement faibles pour le groupement NO₂ situé en *para* (16,92°) sont très importants pour les substitués en *ortho* (40,23 et 75,42°), effet déjà noté dans différents dérivés aromatiques (Holden *et al.*, 1972; Holden & Dickinson, 1969).

Les longueurs de liaison C–N et N–O, identiques à leurs valeurs moyennes 1,481 (2) Å et 1,217 (2) Å, ainsi que la valeur moyenne de 125,21° pour l'angle O–N–O, donc supérieure à 120°, ont déjà été notées par différents auteurs dans des dérivés du nitrobenzène (Cady, 1967).

Le groupement amine

L'atome d'azote du groupement amine n'est pas situé dans le plan bissecteur des liaisons C(2)–C(1) et C(1)–C(6) du cycle benzénique, les angles formés avec ces liaisons étant de 126,52 et 118,99°. Un tel phénomène a déjà été rencontré dans des amines nitroaromatiques (Willis *et al.*, 1971) où, comme dans cette étude, les angles de rotation des groupements NO₂ en *ortho* sont nettement différents, mais le déplacement se fait en sens inverse, c'est-à-dire vers le groupement

Tableau 2 (suite)

(b) Angles de liaison (°)

C(6)–C(1)–C(2)	114,17 (10)	C(2)–N(2)–O(1)	118,18 (11)
C(1)–C(2)–C(3)	123,95 (11)	C(2)–N(2)–O(2)	115,73 (11)
C(2)–C(3)–C(4)	117,76 (11)	O(2)–N(2)–O(1)	125,96 (12)
C(3)–C(4)–C(5)	122,21 (11)	C(4)–N(3)–O(3)	117,96 (11)
C(4)–C(5)–C(6)	118,36 (11)	C(4)–N(3)–O(4)	116,88 (11)
C(5)–C(6)–C(1)	123,39 (11)	O(3)–N(3)–O(4)	125,16 (12)
C(6)–C(1)–N(1)	118,99 (10)	C(6)–N(4)–O(5)	116,74 (11)
C(2)–C(1)–N(1)	126,52 (10)	C(6)–N(4)–O(6)	118,67 (11)
C(1)–C(2)–N(2)	122,95 (10)	O(5)–N(4)–O(6)	124,52 (11)
C(3)–C(2)–N(2)	113,08 (10)	C(1)–N(1)–F	106,06 (8)
C(3)–C(4)–N(3)	118,20 (11)	C(7)–N(1)–F	105,86 (9)
C(5)–C(4)–N(3)	119,55 (11)	C(1)–N(1)–C(7)	121,57 (11)
C(1)–C(6)–N(4)	121,95 (10)	N(1)–C(7)–C(8)	108,56 (10)
C(5)–C(6)–N(4)	114,43 (10)	N(1)–C(7)–C(9)	104,22 (11)
C(2)–C(3)–H(1)	120,33 (0,84)	N(1)–C(7)–C(10)	112,14 (11)
C(4)–C(3)–H(1)	121,81 (0,84)	C(8)–C(7)–C(9)	110,62 (12)
C(4)–C(5)–H(2)	124,75 (0,87)	C(9)–C(7)–C(10)	111,42 (13)
C(6)–C(5)–H(2)	116,88 (0,87)	C(8)–C(7)–C(10)	109,75 (12)
C(7)–C(8)–H(5)	110,04 (0,97)	C(7)–C(10)–H(9)	111,17 (1,05)
C(7)–C(8)–H(3)	112,13 (0,98)	C(7)–C(10)–H(10)	107,67 (1,05)
C(7)–C(8)–H(4)	107,50 (0,95)	C(7)–C(10)–H(11)	107,19 (1,04)
H(3)–C(8)–H(4)	108,79 (2,11)	H(9)–C(10)–H(10)	106,81 (2,36)
H(4)–C(8)–H(5)	106,62 (2,07)	H(10)–C(10)–H(11)	113,19 (2,34)
H(3)–C(8)–H(5)	111,51 (2,08)	H(9)–C(10)–H(11)	110,82 (2,33)
C(7)–C(9)–H(6)	110,24 (1,11)		
C(7)–C(9)–H(7)	106,69 (1,15)		
C(7)–C(9)–H(8)	106,78 (1,13)		
H(6)–C(9)–H(7)	112,82 (2,46)		
H(7)–C(9)–H(8)	108,53 (2,68)		
H(6)–C(9)–H(8)	111,48 (2,58)		

Tableau 3. *Plans moyens*

Equation du plan: $AX+BY+CZ+D=0$, où X, Y, Z sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux $a, c^* \wedge a, c^*$.

Angle avec le plan
du cycle
benzénique Plan

	I	$0,1681X - 0,5548Y - 0,8149Z + 1,7692 = 0$		
75,42°	II	$-0,1378X + 0,9264Y - 0,3503Z + 1,0353 = 0$		
16,92	III	$-0,1182X - 0,5018Y - 0,8568Z + 2,5819 = 0$		
40,23	IV	$0,4697X + 0,0599Y - 0,8808Z + 0,8575 = 0$		

Distance des atomes au plan (Å)

	I	II	III	IV
C(1)	0,023*			
C(2)	-0,010*	-0,005*		
C(3)	-0,008*			
C(4)	0,012*		0,0*	
C(5)	0,005*			
C(6)	-0,022*			-0,004*
N(1)	-0,037			
N(2)	-0,091	0,021*		
N(3)	-0,018		0,001*	
N(4)	-0,231			0,015*
F	-0,615			
O(1)		-0,006*		
O(2)		-0,006*		
O(3)			0,0*	
O(4)			0,0*	
O(5)				-0,004*
O(6)				-0,004*
H(1)	-0,058			
H(2)	-0,010			

* Atomes dont les coordonnées ont servi au calcul du plan moyen.

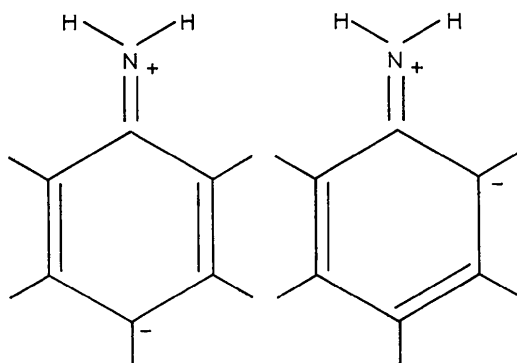


Fig. 2. Formules de résonance pour des amines aromatiques d'après Holden *et al.* (1972).

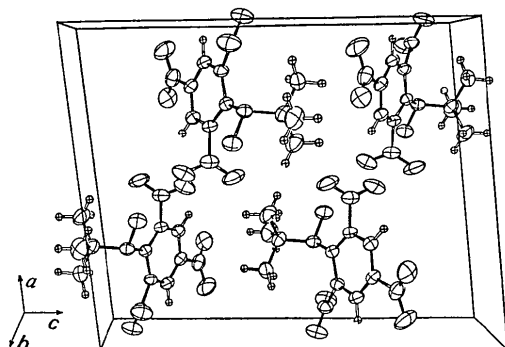


Fig. 3. Vue en perspective de la maille.

dont l'angle de rotation est le plus faible, par suite de la répulsion azote N(2)-fluor.

L'atome d'azote et les atomes auxquels il est lié, ne sont pas coplanaires: les deux angles C-N-F sont très proches de leur valeur moyenne 105,96 (9)°, significativement différente de la valeur de 121,57 (11)° de l'angle C-N-C.

Un résultat important de cette étude est la détermination de la longueur de la liaison N-F, puisque, à notre connaissance, il n'existe à ce jour aucune détermination de cette distance par diffraction des rayons X.

Sa valeur, 1,437 (1) Å, est proche de la valeur de 1,44 (4) Å obtenue par diffraction électronique en phase gazeuse (Bauer, 1947), ainsi que de la valeur approchée de 1,45 Å déduite du spectre infrarouge du trifluore d'azote (Bailey, Hale & Thompson, 1937). Par contre, elle diffère de la valeur de 1,371 Å déduite du spectre microonde de NF₃ (Sheridan & Gordy, 1950) et de la valeur de 1,37 Å obtenue pour le même composé par diffraction électronique en phase gazeuse (Lu & Schomaker, 1950).

Enfin, les longueurs et les angles de liaisons C-C relatives au tertio-butyle, ne s'écartent pas de leurs valeurs moyennes respectives 1,528 (3) Å et 109,45 (11)°, qui sont celles attendues pour un atome de carbone en site tétraédrique, les longueurs des distances C-H, égales à leur valeur moyenne de 0,969 (27) Å, étant normales.

Tableau 4. Distances intermoléculaires inférieures à 3,5 Å relatives à la molécule I (x, y, z)

O(2)···H(1 ⁱ)	2,48 Å	C(3)···F ^v	3,18 Å
O(4)···H(2 ⁱⁱ)	2,52	C(1)···O(3 ^{xiii})	3,19
O(6)···H(3 ⁱⁱⁱ)	2,63	O(2)···O(2 ⁱ)	3,21
O(3)···H(4 ^{iv})	2,77	O(1)···H(1 ⁱ)	3,23
O(5)···H(7 ^{vii})	2,84	O(1)···O(1 ^{ix})	3,24
O(4)···O(6 ^v)	2,90	O(2)···F ^{ix}	3,24
N(3)···O(6 ^v)	2,92	C(4)···O(6 ^v)	3,24
O(1)···H(9 ^{xii})	2,93	C(5)···O(6 ^v)	3,24
O(2)···H(11 ^{viii})	2,93	O(1)···H(6 ^{xi})	3,24
O(5)···H(5 ^{vii})	2,94	O(3)···F ^v	3,25
O(5)···H(3 ⁱⁱⁱ)	2,95	O(5)···O(6 ⁱⁱⁱ)	3,27
O(5)···O(5 ^{vii})	2,97	C(10)···O(1 ^{xii})	3,28
O(1)···H(11 ^{xiii})	2,99	O(3)···H(5 ^x)	3,29
O(6)···H(2 ^{xiii})	3,02	C(3)···O(2 ^{ix})	3,32
O(3)···H(8 ^{viii})	3,03	N(1)···O(3 ^{xiii})	3,35
O(4)···O(5 ⁱⁱ)	3,10	O(1)···H(10 ^{xiii})	3,42
N(4)···H(3 ⁱⁱⁱ)	3,14	O(1)···H(8 ^{xi})	3,44
N(2)···O(2 ^{ix})	3,15	O(6)···O(6 ⁱⁱⁱ)	3,44
O(3)···H(11 ^x)	3,18	O(3)···O(6 ^v)	3,45
N(2)···H(1 ⁱ)	3,18	O(1)···H(6 ^v)	3,46
C(9)···H(9 ^{xiii})	3,18	C(8)···O(3 ^x)	3,48
		C(9)···H(5 ^{xiii})	3,48

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes:

i	$\bar{x} + 1, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	viii	$x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
ii	$\bar{x}, y - \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	ix	$\bar{x} + 1, y - \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
iii	$\bar{x}, \bar{y} + 1, \bar{z}$	x	$x, \bar{y} - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$
iv	$x, \bar{y} - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	xi	$\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z}$
v	$x, y - 1, z$	xii	$\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z}$
vi	$\bar{x} + 1, y, z$	xiii	$x, y + 1, z$
vii	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$		

L'empilement moléculaire est représenté sur la Fig. 3, vue en perspective de la maille réalisée par le programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Les distances intermoléculaires les plus courtes résultent de contacts de van der Waals oxygène-hydrogène. Leur nombre important témoigne des interactions avec les hydrogènes du groupement tertio-butyle (Tableau 4).

Discussion de la structure

L'étude d'amines aromatiques ou nitroaromatiques a fait l'objet de nombreux travaux. Le plus récent d'entre eux (Holden *et al.*, 1972), sur la base d'un site trigonal plan pour l'azote du groupement amine, montre que la résonance du groupement amine et du cycle aromatique est accentuée par la présence de groupements nitro attracteurs d'électrons, particulièrement en *ortho*. Cette résonance, fondée sur l'existence de formules mésomères (Fig. 2), se traduirait par une diminution de la longueur de la liaison C-N et par une augmentation des longueurs des liaisons C-C en *ortho*. D'autre part, si les interactions électroniques entre les groupements NO₂ et le noyau aromatique stabilisent également la planéité de l'ensemble (Holden & Dickinson, 1969), les interactions stériques entre les groupements situés en *ortho* et le groupement amine conduisent à des angles de torsion importants (Huse & Powell, 1940; Willis *et al.*, 1971) qui, dans certains cas peuvent favoriser des interactions intermoléculaires (Holden & Dickinson, 1969; Holden *et al.*, 1972).

Il est difficile à partir de ce seul exemple d'amine fluorée de faire des comparaisons avec les amines d'autant plus que l'azote de ce groupement est dans un site pseudotétraédrique. Toutefois, différentes remarques peuvent être faites.

Alors que la liaison C-N longue indiquerait d'après Holden *et al.* (1972) un manque de résonance, la déformation du cycle aromatique est dans notre cas comparable aux résultats de ces auteurs.

Les angles de rotation des groupements nitro évitent les liaisons intramoléculaire ou les interactions sont faibles (Tableau 2). Notons en particulier, les distances intramoléculaires du type F...O et O...H, comparables ou supérieures à la somme des rayons de van der Waals, fluor-oxygène 2,75 Å et oxygène-hydrogène 2,60 Å, et la longueur de la liaison N(1)...O(6) comparable à celle de 2,72 Å trouvée pour la distance correspondante dans la tétranitro-2,3,4,6 aniline (Dickinson *et al.*, 1966), qui ne peut-être considérée comme une liaison intramoléculaire comparée aux valeurs distribuées entre 2,54 et 2,60 Å pour de telles liaisons dans le diamino-1,3 trinitro-2,4,6 benzène (Holden, 1967) et entre 2,480 et 2,506 Å pour la tri-amino-1,3,4 trinitro-2,4,6 benzène (Cady & Larson, 1965).

Il faut enfin remarquer que la valeur de 16,92° observée pour l'angle de torsion du groupement nitro en C(4) est proche de la valeur trouvée pour la nitro-4 aniline (Trueblood, Goldish & Donohue, 1961) et caractéristique des dérivés nitroaromatiques sans substituants en *ortho* (Holden & Dickinson, 1969; Willis *et al.*, 1971) ce qui semblerait indiquer une contribution faible des groupements nitro en *ortho* au phénomène de résonance.

Ces différentes remarques trouveront peut-être leur explication dans d'autres études de fluoramines aromatiques actuellement en cours.

Références

- BAILEY, C. R., HALE, J. B. & THOMPSON, J. W. (1937). *J. Chem. Phys.* **5**, 274-275.
- BAILEY, A. S. & PROUT, C. K. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 4867-4881.
- BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48-57.
- BAUER, S. H. (1947). *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 3104-3108.
- CADY, H. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 601-609.
- CADY, H. H. & LARSON, A. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 485-496.
- CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 822-838.
- DICKINSON, C., STEWART, J. M. & HOLDEN, J. R. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 663-670.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- HOLDEN, J. R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 545-550.
- HOLDEN, J. R. & DICKINSON, C. (1969). *J. Phys. Chem.* **73**, 1199-1204.
- HOLDEN, J. R., DICKINSON, C. & BOCK, C. M. (1972). *J. Phys. Chem.* **76**, 3597-3602.
- HUSE, G. & POWELL, H. M. (1940). *J. Chem. Soc.* pp. 1398-1402.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, révisé en 1971.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664-665.
- LANGSETH, A. & STOICHEFF, B. P. (1956). *Canad. J. Phys.* **34**, 350.
- LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de 3ème cycle, Rennes.
- LU, C. S. & SCHOMAKER, V. (1950). Cité par ALLEN, P. W. & SUTTON, L. E. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 65.
- MICHAUD, C., DUDRAGNE, F., BONJEAN, S. & LEROY, J. (1971). *Bull. Inf. Sci. Tech. C.E.A.*, n° 161, pp. 51-60.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
- SHERIDAN, J. & GORDY, W. (1950). *Phys. Rev.* **7**, 513-515.
- TRUEBLOOD, K. N., GOLDISH, E. & DONOHUE, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1009-1017.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.
- WILLIS, J. S., STEWART, J. M., AMMON, H. L., PRESTON, H. S., GLUYAS, R. E. & HARRIS, P. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 786-793.