

**Etude Structurale de Fluoramines Aromatiques.**  
**III. Structure Cristalline et Moléculaire du (*N,N*-Difluoroamino) Dinitro-2,4**  
**Benzène, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F<sub>2</sub>**

PAR PATRICK BATAIL, MICHÈLE LOUËR ET DANIEL GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristalchimie, E.R.A. au CNRS n° 139, U.E.R. 'S.P.M.', Université de Rennes,*  
*35031 Rennes Cédex, France*

ET FRANÇOIS DUDRAGNE ET CHRISTIAN MICHAUD

*C.E.A. Etablissement T, B.P. n° 7, 93270 Sevrans, France*

(Reçu le 6 avril 1976, accepté le 14 avril 1976)

The crystal and molecular structure of (*N,N*-difluoroamino)-2,4-dinitrobenzene has been determined from three-dimensional X-ray data collected by counter methods. The compound crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with eight molecules in the unit cell. Cell dimensions are  $a = 11.974$  (4),  $b = 11.040$  (4),  $c = 14.435$  (6) Å,  $\beta = 119.76$  (5)°,  $V = 1657$  Å<sup>3</sup>. Refinement for 1658 reflexions with  $F_o^2 > 2\sigma(F_o)^2$  converged to conventional and weighted  $R$  values of 0.058 and 0.042. The nitrogen atom of the amine group has a pseudo-tetrahedral coordination and evidence for a nonbonded interaction between this atom and an oxygen atom of the *ortho* nitro group is given. The details of the geometry of the molecule are compared with those previously determined. The molecular packing is also discussed.

### Introduction

Les études structurales de fluoramines précédentes ont mis en évidence la configuration pseudo-tétraédrique de l'atome d'azote du groupement amine fluoré, substitué par un groupement *tert*-butyle (Batail, Grandjean, Dudragne & Michaud, 1974) et porteur de deux atomes de fluor (Batail, Grandjean, Dudragne & Michaud, 1975). Une interaction intramoléculaire entre le groupement amine et les groupements nitro en *ortho* a été mise en évidence pour ces deux molécules dont les cycles benzéniques sont trinitrés.

Nous présentons ici l'étude structurale du (*N,N*-difluoroamino) dinitro-2,4 benzène qui ne comporte qu'un groupement nitro en *ortho* du groupement amine.

Les synthèses des composés étudiés ont été décrites par ailleurs (Michaud, Dudragne, Bonjean & Leroy, 1971).

Selon la convention établie dans le mémoire précédent (Batail *et al.*, 1975), les dérivés étudiés du type  $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \rangle \text{NF}$  où  $R$  est un cycle benzénique di- ou trinitré,  $R'$  étant soit un fluor soit un radical organique, sont symbolisés par les trois lettres XFY:

X est D ou T selon que le cycle benzénique est di- ou trinitré,

Y est le symbole chimique ou l'initiale du radical organique lié à l'atome d'azote du groupement amine.

Le (*N,N*-difluoroamino) dinitro-2,4 benzène est donc symbolisé par DFF alors que le (*N*-fluoro, *N-tert*-Bu)-1 amino trinitro-2,4,6 benzène est le TTF et le (*N,N*-difluoroamino) trinitro-2,4,6 benzène est le TFF.

### Partie expérimentale

Les cristaux, obtenus par recristallisation dans l'acétone, se présentent sous la forme de plaquettes jaunes stables à l'air.

L'étude préliminaire sur chambres de Weissenberg et de Buerger a montré que le composé appartient au système monoclinique avec les extinctions caractéristiques du groupe d'espace centrosymétrique  $P2_1/c$ .

Le Tableau 1 rassemble les données cristallographiques ainsi que les conditions de l'enregistrement des intensités diffractées effectué sur diffractomètre automatique Nonius CAD 4. Les intensités de trois réflexions standard ont été mesurées toutes les 100 réflexions. Les intensités de 3144 réflexions ont été mesurées dans le quart de l'espace réciproque à la longueur

Tableau 1. *Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités*

Composé	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NF <sub>2</sub> )
Formule brute	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> F <sub>2</sub>
Poids moléculaires	218,98
$a$	11,974 (4) Å
$b$	11,040 (4)
$c$	14,435 (6)
Densité	1,756 g cm <sup>-3</sup> (calculée) 1,78 (2) (mesurée)
Groupe spatial	$C_{2h}^5, P2_1/c$ monoclinique
Longueur d'onde	0,71069 Å
$\mu$	1,08 cm <sup>-1</sup>
Ouverture du compteur	(2,50 + 0,50 tg $\theta$ ) mm
Angle de balayage	(1,20 + 0,30 tg $\theta$ )°
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
Limites en $\theta$	2,0–35,0°
Nombre de plans indépendants utilisés dans l'affinement	1658

d'onde  $K\bar{x}$  du molybdène. Après le traitement habituel et correction de Lorentz-polarisation, 1658 réflexions indépendantes satisfaisant à la condition  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$  ont été conservées pour l'affinement.

**Détermination et affinement de la structure**

La méthode des tangentes a été utilisée par le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) pour rechercher une hypothèse de structure. Les positions des 30 atomes de l'unité asymétrique (à l'exception des atomes d'hydrogène), ont été déduites de la 'E map' réalisée à partir de la solution la plus probable (en regard aux figures de mérite) des huit sets calculés par le programme. L'indice *R* obtenu par un calcul de facteurs de structure à partir de cette hypothèse est de 0,26.

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide d'une adaptation locale du programme *SFLS-5*

(Prewitt, 1966), la quantité minimisée étant  $\sum w(|F_o| - K|F_c|)^2$  où  $|F_o|$  et  $|F_c|$  sont les modules des facteurs de structure observés et calculés.

Le schéma de pondération est celui de Doedens & Ibers (1967). Les facteurs de diffusion atomique ont été calculés selon la formulation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) en utilisant les constantes tabulées par Moore (1963).

Trois cycles d'affinement des paramètres de position et des facteurs de température isotropes de tous les atomes et quatre cycles d'affinement des facteurs de température anisotropes convergent vers la valeur  $R = 0,076$ .

A ce stade, les positions des six atomes d'hydrogène ont été déduites avec précision d'une synthèse de Fourier-différence. Après trois cycles d'affinement des coordonnées atomiques de tous les atomes et des facteurs de température anisotropes des atomes de carbone, oxygène, azote et fluor, le facteur *R* a convergé

Tableau 2. Paramètres atomiques ( $\times 10^5$ , pour H  $\times 10^4$ )

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme:

$$\exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

Molécule A

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(11)	4760 (33)	48300 (32)	30277 (28)	790 (43)	588 (38)	588 (30)	-56 (33)	339 (31)	-38 (28)
C(21)	15875 (39)	42527 (38)	37723 (32)	1026 (51)	930 (47)	581 (32)	86 (41)	259 (36)	22 (32)
C(31)	22299 (41)	35141 (40)	34371 (36)	865 (52)	1010 (52)	764 (39)	211 (40)	204 (36)	105 (35)
C(41)	17634 (38)	33487 (34)	23633 (34)	849 (49)	735 (42)	844 (38)	62 (36)	492 (38)	28 (33)
C(51)	6465 (36)	38957 (35)	16003 (30)	860 (47)	751 (40)	537 (28)	-121 (36)	346 (33)	22 (30)
C(61)	15 (32)	46287 (31)	19514 (27)	595 (38)	635 (38)	499 (28)	-41 (32)	246 (27)	29 (27)
N(11)	-2021 (30)	56930 (28)	33473 (24)	998 (38)	991 (36)	650 (26)	-198 (33)	429 (28)	-122 (27)
N(21)	24773 (43)	25674 (33)	20020 (40)	1299 (54)	891 (42)	1231 (42)	136 (39)	788 (43)	29 (36)
N(31)	-12108 (29)	51748 (29)	11418 (25)	737 (38)	924 (37)	587 (27)	-82 (30)	184 (28)	24 (26)
O(11)	35202 (35)	21640 (32)	26918 (31)	1266 (45)	1682 (47)	1665 (39)	590 (39)	661 (35)	-62 (35)
O(21)	20083 (35)	23672 (30)	10596 (30)	2159 (57)	1420 (43)	1273 (35)	318 (38)	1195 (40)	5 (32)
O(31)	-13587 (25)	53206 (29)	2566 (21)	1096 (35)	1982 (45)	557 (21)	177 (32)	264 (23)	369 (26)
O(41)	-20367 (24)	53925 (27)	13905 (21)	783 (32)	1503 (37)	839 (23)	243 (28)	350 (23)	-27 (24)
F(11)	7516 (21)	62059 (21)	43023 (17)	1274 (30)	1285 (28)	762 (19)	-326 (24)	425 (20)	-396 (19)
F(21)	-8249 (22)	49455 (22)	37493 (18)	1683 (34)	1311 (30)	1244 (24)	-497 (26)	1094 (26)	-278 (22)

Molécule B

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(12)	62089 (37)	29914 (32)	12826 (29)	934 (48)	623 (37)	625 (32)	-85 (35)	497 (34)	-88 (28)
C(22)	50512 (39)	36261 (37)	7553 (32)	965 (52)	833 (44)	574 (30)	-75 (38)	299 (34)	14 (32)
C(32)	46621 (36)	43239 (36)	13244 (36)	703 (43)	761 (44)	706 (35)	75 (35)	241 (34)	68 (31)
C(42)	54205 (33)	43857 (31)	24154 (28)	732 (43)	574 (36)	649 (31)	-14 (33)	402 (32)	-34 (27)
C(52)	65717 (34)	37563 (34)	29729 (29)	629 (43)	688 (37)	541 (27)	-55 (33)	290 (30)	-3 (29)
C(62)	69469 (33)	30681 (31)	23841 (29)	600 (39)	559 (36)	567 (29)	1 (30)	280 (29)	18 (26)
N(12)	66504 (33)	21699 (31)	7370 (26)	1131 (44)	1308 (43)	643 (26)	-226 (36)	525 (30)	-207 (29)
N(22)	50041 (34)	51486 (28)	30256 (28)	977 (43)	748 (35)	866 (31)	29 (33)	532 (31)	-27 (29)
N(32)	81915 (30)	24210 (27)	29825 (28)	763 (39)	666 (33)	763 (29)	-4 (29)	373 (30)	-74 (25)
O(12)	38641 (28)	54261 (28)	25921 (25)	1015 (38)	1548 (41)	1480 (34)	420 (33)	605 (30)	-275 (31)
O(22)	58019 (28)	54681 (26)	39201 (23)	1325 (40)	1175 (35)	805 (25)	114 (30)	560 (27)	-135 (24)
O(32)	84705 (26)	20238 (27)	38524 (23)	1128 (37)	1461 (38)	693 (23)	452 (30)	298 (24)	268 (25)
O(42)	88596 (25)	23475 (24)	25619 (22)	989 (34)	1082 (33)	1154 (27)	124 (27)	703 (27)	-69 (24)
F(12)	55359 (28)	17327 (26)	-1199 (23)	1690 (41)	2277 (43)	1218 (25)	-586 (33)	751 (27)	-998 (28)
F(22)	70626 (27)	29511 (24)	2025 (20)	2400 (45)	1483 (32)	1315 (26)	-139 (30)	1425 (31)	-59 (23)

Molécule A

	x	y	z
H(21)	1862 (36)	4468 (35)	4538 (30)
H(31)	2983 (39)	3071 (35)	3943 (31)
H(51)	327 (35)	3843 (32)	871 (29)

Molécule B

	x	y	z
H(22)	4594 (34)	3573 (30)	-80 (30)
H(32)	3869 (34)	4731 (33)	1002 (27)
H(52)	7043 (34)	3774 (33)	3669 (27)

vers la valeur finale  $R=0,058$ . Le facteur pondéré  $R'' = [\sum w(F_o - K|F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$  est de 0,042 pour 1658 réflexions indépendantes.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température des atomes sont rassemblés dans le Tableau 2.\*

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31819: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. Distances interatomiques et angles de liaisons caractéristiques des molécules de l'unité asymétrique

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

(a) Distances interatomiques (Å)

C(11)–C(21)	1,383 (4)	C(12)–C(22)	1,394 (5)
C(21)–C(31)	1,364 (7)	C(22)–C(32)	1,366 (7)
C(31)–C(41)	1,374 (6)	C(32)–C(42)	1,375 (5)
C(41)–C(51)	1,380 (4)	C(42)–C(52)	1,389 (4)
C(51)–C(61)	1,377 (6)	C(52)–C(62)	1,371 (6)
C(61)–C(11)	1,382 (5)	C(62)–C(12)	1,386 (4)
C(11)–N(11)	1,467 (5)	C(12)–N(12)	1,461 (6)
C(41)–N(21)	1,479 (7)	C(42)–N(22)	1,473 (6)
C(61)–N(31)	1,467 (3)	C(62)–N(32)	1,483 (4)
N(11)–F(11)	1,401 (3)	N(12)–F(12)	1,380 (3)
N(11)–F(21)	1,415 (4)	N(12)–F(22)	1,400 (5)
N(21)–O(11)	1,231 (4)	N(22)–O(12)	1,225 (4)
N(21)–O(21)	1,207 (6)	N(22)–O(22)	1,216 (3)
N(31)–O(31)	1,211 (4)	N(32)–O(32)	1,210 (5)
N(31)–O(41)	1,231 (5)	N(32)–O(42)	1,223 (5)
C(21)–H(21)	1,012 (42)	C(22)–H(22)	1,049 (38)
C(31)–H(31)	0,966 (35)	C(32)–H(32)	0,939 (35)
C(51)–H(51)	0,926 (39)	C(52)–H(52)	0,875 (32)

(b) Angles de liaison (°)

C(61)–C(11)–C(21)	119,98 (25)	C(62)–C(12)–C(22)	119,37 (24)
C(11)–C(21)–C(31)	119,62 (26)	C(12)–C(22)–C(32)	119,90 (26)
C(21)–C(31)–C(41)	119,65 (27)	C(22)–C(32)–C(42)	119,26 (24)
C(31)–C(41)–C(51)	122,18 (45)	C(32)–C(42)–C(52)	122,69 (40)
C(41)–C(51)–C(61)	117,49 (36)	C(42)–C(52)–C(62)	117,01 (38)
C(51)–C(61)–C(11)	121,04 (32)	C(52)–C(62)–C(12)	121,77 (38)
C(61)–C(11)–N(11)	118,38 (25)	C(62)–C(12)–N(12)	117,46 (34)
C(21)–C(11)–N(11)	121,60 (35)	C(22)–C(12)–N(12)	123,03 (39)
C(31)–C(41)–N(21)	119,52 (27)	C(32)–C(42)–N(22)	119,11 (23)
C(51)–C(41)–N(21)	118,30 (31)	C(52)–C(42)–N(22)	118,20 (28)
C(51)–C(61)–N(31)	117,51 (32)	C(52)–C(62)–N(32)	116,70 (37)
C(11)–C(61)–N(31)	121,44 (32)	C(12)–C(62)–N(32)	121,52 (34)
C(11)–N(11)–F(11)	105,32 (26)	C(12)–N(12)–F(12)	104,65 (34)
C(11)–N(11)–F(21)	103,69 (33)	C(12)–N(12)–F(22)	103,61 (36)
F(11)–N(11)–F(21)	99,79 (17)	F(12)–N(12)–F(22)	99,77 (21)
C(41)–N(21)–O(11)	117,21 (44)	C(42)–N(22)–O(12)	117,35 (35)
C(41)–N(21)–O(21)	118,51 (31)	C(42)–N(22)–O(22)	118,70 (24)
O(11)–N(21)–O(21)	124,29 (39)	O(12)–N(22)–O(22)	123,95 (34)
C(61)–N(31)–O(31)	117,66 (30)	C(62)–N(32)–O(32)	117,33 (34)
C(61)–N(31)–O(41)	117,89 (28)	C(62)–N(32)–O(42)	117,26 (34)
O(31)–N(31)–O(41)	124,32 (28)	O(32)–N(32)–O(42)	125,40 (20)
C(11)–C(21)–H(21)	114 (2)	C(12)–C(22)–H(22)	114 (2)
C(31)–C(21)–H(21)	126 (2)	C(12)–C(22)–H(22)	126 (2)
C(21)–C(31)–H(31)	121 (2)	C(22)–C(32)–H(32)	122 (2)
C(41)–C(31)–H(31)	119 (2)	C(42)–C(32)–H(32)	118 (2)
C(41)–C(51)–H(51)	125 (2)	C(42)–C(52)–H(52)	123 (2)
C(61)–C(51)–H(51)	118 (2)	C(62)–C(52)–H(52)	120 (2)

## Discussion

L'unité asymétrique est constituée de deux molécules (*A* et *B*). Une vue générale de chacune de ces molécules

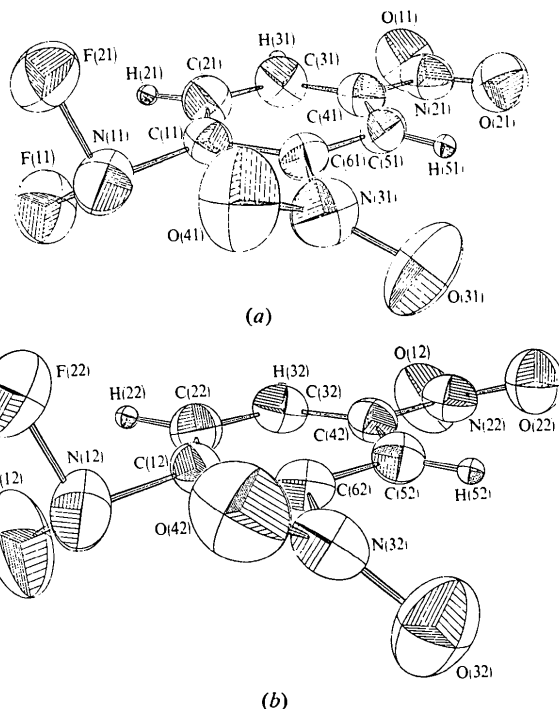


Fig. 1. Vue en perspective de (a) molécule *A* et (b) molécule *B* de l'unité asymétrique (dessin ORTEP, les ellipsoïdes contiennent 50% de la densité de probabilité).

Tableau 3 (suite)

Tableau 4. Distances (Å) des atomes aux plans moyens

Plan ( $I_A$ ): plan défini par C(11), C(21), C(31), C(41), C(51), C(61)

C(11)	0,013	N(11)	0,100	N(31)	-0,064
C(21)	-0,006	F(11)	0,809	N(31)	0,348
C(31)	-0,007	F(21)	-1,204	O(41)	-0,612
C(41)	0,007	N(21)	0,035		
C(51)	0,003	O(11)	0,142		
C(61)	-0,011	O(21)	-0,045		

Plan ( $I_B$ ): plan défini par C(12), C(22), C(32), C(42), C(52), C(62)

C(12)	0,003	N(12)	-0,082	N(32)	0,022
C(22)	-0,004	F(12)	-0,807	O(32)	-0,602
C(32)	-0,001	F(22)	1,199	O(42)	0,685
C(42)	0,004	N(22)	0,022		
C(52)	-0,005	O(12)	-0,336		
C(62)	0,001	O(22)	0,389		

Plan ( $II_A$ ): plan défini par C(41), N(21), O(11), O(21)

C(41)	0,000	O(11)	0,000
N(21)	0,000	O(21)	0,000

Plan ( $II_B$ ): plan défini par C(42), N(22), O(12), O(22)

C(42)	0,000	O(12)	0,000
N(22)	-0,001	O(22)	0,000

Plan ( $III_A$ ): plan défini par C(61), N(31), O(31), O(41)

C(61)	0,008	O(31)	0,007
N(31)	-0,023	O(41)	0,006

Plan ( $III_B$ ): plan défini par C(62), N(32), O(32), O(42)

C(62)	-0,002	O(32)	-0,001
N(32)	0,005	O(42)	-0,001

Equations des plans:  $AX+BY+CZ+D=0$ , où  $X, Y, Z$  sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux  $a, c^* \lambda a, c^*$ 

( $I_A$ )	$0,626X+0,780Y-0,018Z-3,101=0$
( $I_B$ )	$0,615X+0,783Y-0,092Z-6,460=0$
( $II_A$ )	$0,587X+0,804Y-0,095Z-2,954=0$
( $II_B$ )	$0,433X+0,818Y-0,379Z-4,898=0$
( $III_A$ )	$-0,288X-0,918Y-0,271Z+4,993=0$
( $III_B$ )	$-0,275X-0,861Y-0,428Z+6,027=0$

Angles dièdres ( $^\circ$ ) entre les plans moyens

	Molécule A	Molécule B
(I), (II)	5,21	19,68
(I), (III)	26,97	36,52

précisant la numérotation des atomes est présentée sur la Fig. 1. Le Tableau 3 rassemble les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques. Le Tableau 4 réunit les équations des plans moyens relatifs aux cycles benzéniques et aux groupements C-NO<sub>2</sub>, les écarts des atomes à ces différents plans, ainsi que les angles dièdres des plans C-NO<sub>2</sub> et du cycle benzénique.

#### Le cycle benzénique

Les cycles benzéniques de chaque molécule sont très proches de la planéité [plans ( $I_A$ ) et ( $I_B$ ), Tableau 4]. Les valeurs moyennes des liaisons C-C, 1,377 (6) et 1,380 (6) Å, respectivement pour les molécules A et B, sont égales entre elles, légèrement inférieures à celle observée pour la molécule de TFF [1,386 (4) Å] et significativement inférieures à la valeur de 1,397 Å admise pour le benzène (Langseth & Stoicheff, 1956).

Les longueurs de liaison ne sont cependant pas toutes équivalentes, et des écarts à la valeur moyenne sont observés pour chaque cycle. Ainsi, en particulier:

- la longueur de liaison la plus longue, comparable à la liaison cyclique normale observée dans le benzène, est, pour chaque cycle de DFF, relative à la liaison entre le carbone C(1) porteur du groupement amine et le carbone C(2) porteur d'un atome d'hydrogène. Un résultat analogue a été observé pour chacun des dérivés trinitrés TFT et TFF; il faut remarquer que dans le cas des dérivés trinitrés, ce carbone C(2) est porteur du groupement -NO<sub>2</sub> dont l'angle de rotation avec le plan du cycle benzénique est le plus important et qui, par conséquent, présente la conjugaison la plus faible avec le cycle aromatique.

- les liaisons C-C relatives aux carbones C(4) et C(6) porteurs de groupements nitro sont de deux types: les liaisons C(1)-C(6) 1,382 (5) et 1,386 (4) et C(4)-C(5) 1,380 (4) et 1,389 (4) Å sont significativement supérieures aux liaisons C(5)-C(6), 1,377 (6) et 1,371 (6) Å et C(3)-C(4), 1,374 (6) et 1,375 (5) Å, la différence la plus importante étant relative au carbone C(4).

Les valeurs moyennes des angles internes des cycles sont de 119,99 (27) et 120,00 (24)<sup>o</sup> pour les molécules A et B respectivement [Tableau 3(b)]; ces valeurs qui sont celles des angles internes d'un hexagone plan prouvent la bonne planéité des cycles.

Les angles internes des cycles sont de trois types selon la nature du substituant -NF<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub> ou -H, supporté par les carbones:

- la valeur de l'angle interne relatif au carbone C(1) porteur du groupement amine, strictement égale à 120<sup>o</sup>, est significativement supérieure aux valeurs correspondantes observées pour les molécules de TFT et de TFF [114,17 (10) et 116,79 (34)<sup>o</sup>, respectivement].

- les angles internes aux carbones C(4) et C(6) ont des valeurs supérieures à 120<sup>o</sup>, normales pour des carbones porteurs de groupement nitro. La valeur la plus élevée est relative au carbone C(4) en position *para* par rapport au groupement amine.

- les angles internes aux carbones C(2), C(3) et C(5) porteurs d'un atome d'hydrogène, sont de deux types: les angles relatifs aux carbones C(2) et C(3) sont de 120<sup>o</sup> alors que la valeur de l'angle au carbone C(5), pour lequel les carbones en *ortho* portent des groupes -NO<sub>2</sub>, est significativement inférieure [117,49 (36) et 117,101 (38)<sup>o</sup> pour A et B]. Ces dernières valeurs sont comparables à celles observées pour des carbones de ce type dans les molécules de TFT et de TFF.

#### Les groupes nitro

Comme dans les cas du TFT et du TFF, les groupes nitro sont parfaitement plans [plans (II) et (III), Tableau 4] et ne sont pas coplanaires du cycle benzénique.

Pour chaque molécule, pour des raisons stériques évidentes, l'angle de rotation du groupement nitro en *ortho* du groupement amine est le plus important (Tableau 4).

Toutefois, les angles de rotation en *ortho* et en *para*

sont plus faibles pour la molécule *A* que les angles correspondants de la molécule *B*. Cette différence observée au niveau des angles de rotation se retrouve partiellement entre les molécules *A* et *B* en ce qui concerne les longueurs et les angles de liaison.

Dans le cas des  $-\text{NO}_2$  en *ortho*, la valeur plus élevée de l'angle de rotation pour la molécule *B* ( $36,5^\circ$ ) que pour la molécule *A* ( $27,0^\circ$ ), s'accompagne d'une augmentation de la longueur de liaison C(cycle)- $\text{NO}_2$  [1,483 (4) pour *B* et 1,467 (3) Å pour *A*]. Cette augmentation de la longueur de la liaison C-N traduit la perte de conjugaison conséquence de la rotation plus importante du  $-\text{NO}_2$  par rapport au cycle aromatique.

Dans le cas des groupements  $-\text{NO}_2$  en *para* du groupement amine, la différence de valeur importante entre les angles de rotation ( $5,1$  et  $19,7^\circ$  pour les molécules *A* et *B*, respectivement) ne s'accompagne pas de variation de la longueur de la liaison C(cycle)- $\text{NO}_2$ . Il semble donc que la valeur extrême de  $19,7^\circ$  observée dans ce cas ne soit pas suffisante pour entraîner une perte de conjugaison entre le  $-\text{NO}_2$  en *para* et le cycle aromatique, à la différence des groupements en *ortho* pour lesquels les angles de rotation sont, en valeur absolue, plus importants.

#### Les groupements amine

La valeur moyenne observée pour les liaisons N-F est de 1,399 (4) Å. Elle est identique à celle de 1,397 (4) Å déterminée pour le TFF. Les liaisons N(1)-F(2) [1,415 (4) Å] pour la molécule *A* et N(1)-F(1) [1,380 (3) Å] pour la molécule *B* s'écartent significativement de la valeur moyenne. Il est remarquable que ces disparités observées ici parmi les longueurs de liaison relatives à l'atome d'azote, n'affectent pas sa configuration angulaire. Nous retrouvons en effet pour l'atome d'azote du groupement amine une configuration pseudo-tétraédrique, schématisée sur la Fig. 2, très proche de celle observée pour cet atome dans les molécules de TFT et de TFF.

Les angles F-N-F sont strictement égaux entre les molécules *A* et *B* et leur valeur [ $99,78$  (20) $^\circ$ ] légèrement inférieure à celle de  $102,28^\circ$  observée pour le TFF, est identique à la valeur [ $100,1$  (3) $^\circ$ ] déterminée pour un groupement  $\text{NF}_2$  lié à un carbone saturé (Surles, Bumgardner & Bordner, 1975). Les angles C-N-F présentent de légers écarts à leurs valeurs moyennes de  $104,50$  (29) et  $104,13$  (35) $^\circ$ , respectivement pour les molécules *A* et *B*. Ces valeurs moyennes des angles C-N-F sont comparables à celle de  $105,07^\circ$  observée pour TFT et TFF.

Cette étude donne une nouvelle détermination de la longueur de la liaison entre un carbone aromatique et un groupement  $\text{NF}_2$ , après celle de 1,461 (4) Å déterminée pour la molécule de TFF. Les valeurs observées pour cette liaison dans les deux molécules de DFF sont strictement comparables (Fig. 2). Leur moyenne, 1,464 (5) Å, est identique à la précédente. Elle est significativement inférieure à celle de 1,518 (2) Å que nous avons observée pour la liaison entre un atome de carbone

saturé et le groupement amine  $-\text{N} \begin{array}{l} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$  dans la molécule de TFT, ainsi qu'à celle de 1,528 (6) Å déterminée récemment pour une liaison entre un carbone saturé et un groupement amine  $\text{NF}_2$  par Surles *et al.* (1975) dans une étude de la *p*-bromophenyldiphenylcarbinyl difluoramine.

Nous avons mis en évidence, pour les molécules de TFT et de TFF, un écart significatif de l'atome d'azote du groupement amine au plan bissecteur des liaisons C-C relatives au carbone porteur du groupement amine. Dans chaque cas, l'azote amino N(1) se place par rapport à ce plan du côté du  $\text{NO}_2$  en *ortho* dont l'angle de rotation avec le cycle benzénique est le plus faible. Ce phénomène avait été interprété pour ces deux molécules comme une répulsion intramoléculaire. Nous avons observé en effet une interaction entre atomes non liés résultant de contacts intramoléculaires particulièrement courts entre l'azote N(2) du groupement  $\text{NO}_2$  en *ortho* dont l'angle de rotation est le plus marqué, et un atome de fluor du groupement amine:  $\text{F} \cdots \text{N}(2)$ , 2,507 (2) Å pour TFT,  $\text{F}(2) \cdots \text{N}(2)$ , 2,609 (3) Å pour TFF (la somme des rayons de van der Waals des atomes de fluor et d'azote est de 2,85 Å).

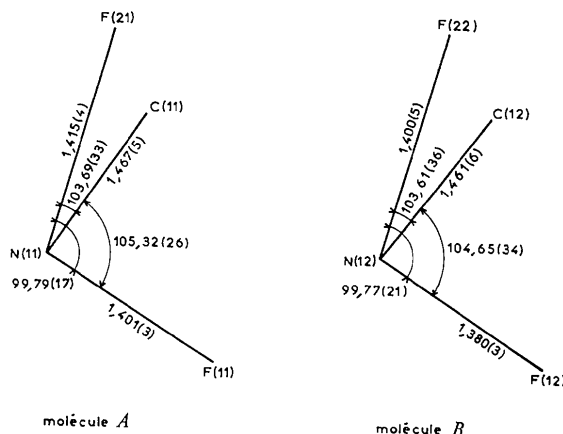


Fig. 2. Configuration de l'atome d'azote du groupement amine.

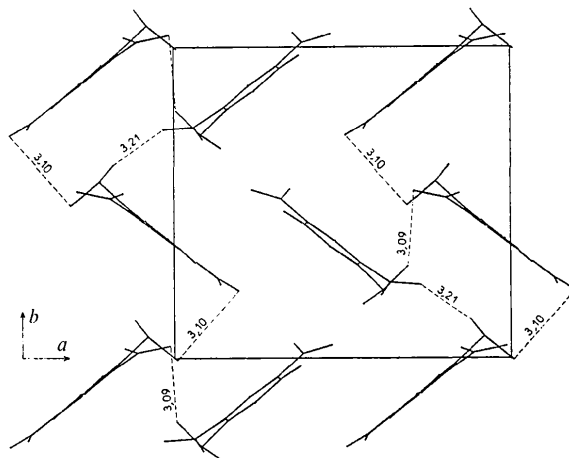


Fig. 3. Projection d'une partie des molécules suivant  $\text{csin}\beta$ .

Les résultats observés pour la molécule de DFF, qui ne possède qu'un groupement NO<sub>2</sub> en *ortho*, permettent de préciser la nature des interactions intramoléculaires entre le groupement amine et les substituants en *ortho*.

En effet, dans les deux molécules de DFF, l'azote N(1) 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 [Tableau 3(b)]: 121,60 (35) et 118,38 (25)°; 123,03 (39) et 117,46 (34)°, respectivement pour les molécules *A* et *B*, sont comparables à ceux observés dans les molécules de TFT et de TFF.

De plus, il est remarquable que l'azote N(1) se place, par rapport à ce plan, du côté du NO<sub>2</sub> en *ortho*, l'interaction intramoléculaire F...N ne pouvant s'établir dans cette molécule par rapport aux deux précédentes.

Ces résultats mettent donc en évidence une interaction intramoléculaire entre le groupement NF<sub>2</sub> et le groupement NO<sub>2</sub> en *ortho*. Le Tableau 5 rassemble les distances intramoléculaires inférieures à 4 Å entre les atomes des groupements NF<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>. Une stricte comparaison de ces distances avec les distances entre atomes non liés obtenues par la somme des rayons de van der Waals: N...O, 2,80; N...N, 3,06; F...O, 2,75; F...N, 2,85 Å, met en évidence deux interactions courtes entre l'azote du groupement amine d'une part, un oxygène et l'azote du groupement en *ortho* d'autre part. Remarquons que ces interactions sont identiques entre les molécules *A* et *B* malgré des valeurs différentes des angles de rotation des NO<sub>2</sub>.

*Empilement intermoléculaire*

Les plans moyens des cycles benzéniques sont parallèles à des plans de type (*hh0*) et (*h00*) (Fig. 3 et Tableau 3). L'angle dièdre entre deux plans quasi parallèles a

Tableau 5. Distances intramoléculaires (Å) inférieures à 4 Å entre les atomes des groupements NF<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>

	Molécule <i>A</i>	Molécule <i>B</i>
N(1)...O(3)	3,983 (4)	3,908 (4)
N(1)...O(4)	2,599 (3)*	2,656 (3)*
N(1)...N(3)	2,847 (4)*	2,838 (4)*
F(2)...O(4)	3,007 (3)	3,066 (3)
F(2)...N(3)	3,567 (4)	3,590 (4)

\* Contacts inférieurs à la somme des rayons de van der Waals.

pour valeur 4,28°, les vecteurs C(1) → C(4) étant toutes-fois antiparallèles.

L'examen des distances intermoléculaires rassemblées dans le Tableau 6, montre que tous les plus courts contacts relatifs aux atomes de fluor sont très inférieurs aux contacts du même type observés pour les structures de TFT et de TFF. Nous dénombrons en particulier six contacts du type F...O, de longueurs

Tableau 6. Distances intermoléculaires (Å) inférieures à 3,5 Å, relatives aux molécules *A*<sup>1</sup> et *B*<sup>1</sup>

H(31)...H(22 <sup>vi</sup> )	2,51	H(31)...C(22 <sup>vi</sup> )	3,17
H(21)...O(22 <sup>vii</sup> )	2,57	F(21)...C(62 <sup>ii</sup> )	3,17
O(31)...H(32 <sup>iv</sup> )	2,63	C(61)...O(42 <sup>ii</sup> )	3,19
O(31)...H(51 <sup>iv</sup> )	2,65	N(22)...F(12 <sup>vi</sup> )	3,19
H(31)...F(12 <sup>vi</sup> )	2,67	O(22)...F(12 <sup>iii</sup> )	3,20
F(11)...H(52 <sup>vii</sup> )	2,81	F(11)...O(42 <sup>vii</sup> )	3,21
F(21)...H(52 <sup>ii</sup> )	2,81	O(31)...F(22 <sup>ii</sup> )	3,21
H(51)...O(32 <sup>xi</sup> )	2,81	C(11)...O(42 <sup>ii</sup> )	3,23
O(22)...F(12 <sup>vi</sup> )	2,89	C(61)...O(42 <sup>ii</sup> )	3,23
F(22)...H(52 <sup>ix</sup> )	2,91	O(31)...O(32 <sup>xi</sup> )	3,23
O(41)...H(22 <sup>iv</sup> )	2,92	N(21)...N(11 <sup>v</sup> )	3,25
O(11)...H(22 <sup>vi</sup> )	2,92	C(21)...O(22 <sup>vii</sup> )	3,26
O(21)...H(21 <sup>ix</sup> )	2,93	O(21)...N(11 <sup>v</sup> )	3,27
H(21)...H(52 <sup>vii</sup> )	2,97	F(21)...O(42 <sup>ii</sup> )	3,27
F(22)...H(32 <sup>xiii</sup> )	2,98	C(12)...O(12 <sup>viii</sup> )	3,29
F(21)...N(32 <sup>ii</sup> )	3,01	C(51)...O(31 <sup>iv</sup> )	3,31
F(21)...C(52 <sup>ii</sup> )	3,04	O(11)...N(22 <sup>viii</sup> )	3,31
O(21)...O(31 <sup>iv</sup> )	3,04	F(11)...N(12 <sup>vii</sup> )	3,31
O(41)...H(32 <sup>iv</sup> )	3,04	C(32)...H(22 <sup>xiii</sup> )	3,32
F(11)...F(21 <sup>xii</sup> )	3,05	C(22)...H(22 <sup>xiii</sup> )	3,33
F(11)...O(32 <sup>vii</sup> )	3,05	H(32)...H(22 <sup>xiii</sup> )	3,33
N(31)...F(22 <sup>ii</sup> )	3,06	O(11)...O(41 <sup>v</sup> )	3,33
O(32)...O(12 <sup>viii</sup> )	3,08	O(41)...C(12 <sup>ii</sup> )	3,34
C(62)...O(12 <sup>viii</sup> )	3,08	C(51)...F(11 <sup>v</sup> )	3,34
N(32)...O(12 <sup>viii</sup> )	3,09	O(11)...C(42 <sup>viii</sup> )	3,35
O(41)...F(22 <sup>ii</sup> )	3,09	C(41)...N(11 <sup>v</sup> )	3,35
O(21)...F(21 <sup>v</sup> )	3,10	O(21)...O(22 <sup>viii</sup> )	3,35
C(11)...O(42 <sup>ii</sup> )	3,12	O(12)...N(12 <sup>vii</sup> )	3,37
O(11)...F(12 <sup>vi</sup> )	3,12	N(21)...F(21 <sup>v</sup> )	3,37
O(41)...H(31 <sup>s</sup> )	3,12	O(11)...O(22 <sup>viii</sup> )	3,38
N(11)...O(42 <sup>ii</sup> )	3,12	N(12)...H(52 <sup>ix</sup> )	3,41
F(12)...H(52 <sup>ix</sup> )	3,12	O(41)...C(62 <sup>ii</sup> )	3,44
H(31)...O(22 <sup>viii</sup> )	3,13	C(31)...F(12 <sup>vi</sup> )	3,45
F(21)...F(21 <sup>xii</sup> )	3,14	C(31)...H(22 <sup>vi</sup> )	3,45
F(11)...H(51 <sup>s</sup> )	3,14	O(31)...C(32 <sup>iv</sup> )	3,47
N(31)...H(32 <sup>iv</sup> )	3,15	C(31)...O(41 <sup>v</sup> )	3,47
O(32)...F(22 <sup>vi</sup> )	3,15		

Code de symétrie

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

Tableau 7. Interactions intra- et intermoléculaires F...O de longueurs comparables (Å)

Molécule	Type de fluor	Interaction intramoléculaire avec des oxygènes de NO <sub>2</sub>		Interaction intermoléculaire avec des oxygènes de NO <sub>2</sub>	
		<i>ortho</i>	<i>para</i>	<i>ortho</i>	<i>para</i>
<i>A</i>	F(1)			F(11)...O(32 <sup>vii</sup> )	3,05
				F(11)...O(42 <sup>iii</sup> )	3,21
	F(2)	F(21)...O(41)	3,007 (3)	O(21)...F(21 <sup>v</sup> )	3,10
<i>B</i>	F(1)			O(22)...F(12 <sup>vi</sup> )	2,89
	F(2)	F(22)...O(42)	3,066 (3)	O(11)...F(12 <sup>vii</sup> )	3,12
				O(41)...F(22 <sup>ii</sup> )	3,09

comparables aux contacts intramoléculaires F(2)···O(4) (Tableau 5); parmi ces interactions intermoléculaires, la distance particulièrement courte O(22)···F(12<sup>vii</sup>), de longueur 2,89 Å, provoque la rotation plus importante du NO<sub>2</sub> en *para* observée pour les molécules *B* (19,7°) par rapport aux molécules *A* (5,1°). De même, la rotation du NO<sub>2</sub> en *ortho* est plus accentuée pour les molécules *B* (36,5°) que pour les molécules *A* (27°) du fait des interactions intermoléculaires F(11)···O(32<sup>vii</sup>) (3,05 Å) et F(11)···O(42<sup>iii</sup>) (3,21 Å).

Ces contacts F···O, qui réalisent pour l'essentiel la cohésion cristalline entre les plans que nous avons décrits, sont rassemblés dans le Tableau 7, selon le type de fluor des molécules *A* et *B* et le type d'oxygène d'un groupement NO<sub>2</sub>, en *ortho* ou en *para*, qu'ils font correspondre.

L'examen de ce tableau montre que chaque atome de fluor est impliqué dans deux contacts intra- ou intermoléculaires avec des atomes d'oxygène. La distribution de ces contacts entre le type de fluor et le type d'oxygène est particulièrement remarquable:

- les fluors F(2) des molécules *A* et *B* sont engagés dans un contact intramoléculaire avec l'oxygène O(4) du groupement NO<sub>2</sub> en *ortho*; ils établissent un contact intermoléculaire avec un oxygène d'un groupement nitro (Figs. 3 et 4): en *para* d'une autre molécule si elle est dans un plan perpendiculaire, par exemple O(21)···F(21<sup>v</sup>); en *ortho* d'une autre molécule si elle est dans un plan parallèle, par exemple O(41)···F(22<sup>ii</sup>).

- les fluors F(1) des molécules *A* et *B* qui ne participent à aucun contact intramoléculaire, établissent deux contacts intermoléculaires avec des oxygènes des groupements nitro: en *ortho* d'une autre molécule, si le fluor F(2) porté par le même azote est en contact avec un oxygène en *para*; en *para* d'une autre molécule, si le fluor F(2) porté par le même azote est en contact avec un oxygène en *ortho*.

Ces interactions intermoléculaires apparaissent sur la Fig. 3 et sur la Fig. 4, vue en perspective de la maille cristallographique.

Les différences observées entre les deux molécules de l'unité asymétrique tiennent, pour l'essentiel, dans les valeurs des angles de rotation des groupements NO<sub>2</sub> par rapport aux plans des cycles benzéniques. Ces disparités, conséquences d'interactions intermoléculaires ne semblent pas affecter la conjugaison des NO<sub>2</sub> en *para*, avec les cycles benzéniques. Nous observons pour les NO<sub>2</sub> en *ortho* une légère variation de la longueur de liaison azote-carbone alors que les angles internes correspondants des cycles benzéniques restent identiques. Une étude récente sur la nature des déformations des cycles benzéniques induites par substitutions (Domenicano, Vaciago & Coulson, 1975), a montré que seules les valeurs de ces angles internes sont significatives, les longueurs de liaison étant affectées par l'agitation thermique dans les mesures de diffraction des rayons X à température ambiante. Il semble par conséquent que les structures électroniques des molécules *A* et *B* soient identiques.

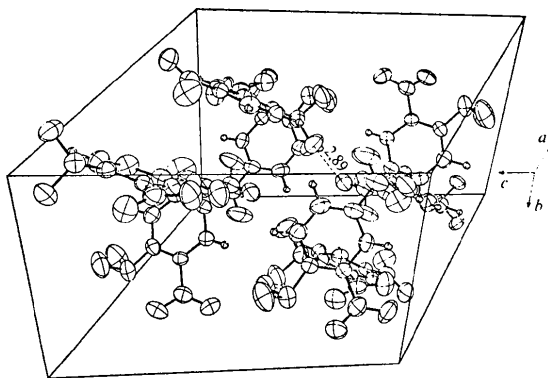


Fig. 4. Vue en perspective de la maille cristalline.

Enfin, un résultat particulièrement important de cette étude est la mise en évidence d'une interaction intramoléculaire entre l'azote du groupement amine et un oxygène du groupement NO<sub>2</sub> en *ortho*. La distance entre ces deux atomes (Tableau 5) est sensiblement inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes d'azote et d'oxygène; il faut remarquer d'autre part que, à la différence de l'interaction intramoléculaire F(2)···O(4), cette distance N(1)···O(4), de valeur moyenne 2,627 (3) Å entre les molécules *A* et *B*, est très inférieure aux distances intermoléculaires du même type [la plus courte distance intermoléculaire N(32)···O(12<sup>viii</sup>) a pour valeur 3,09 Å].

Une étude comparative entre les différentes structures étudiées fera l'objet d'un prochain mémoire. Par ailleurs une étude théorique (INDO) est en cours afin de mieux comprendre les phénomènes électroniques mis en évidence et préciser la nature des interactions intramoléculaires azote-oxygène.

#### Références

- BATAIL, P., GRANDJEAN, D., DUDRAGNE, F. & MICHAUD, C. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2653–2658.  
 BATAIL, P., GRANDJEAN, D., DUDRAGNE, F. & MICHAUD, C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1367–1372.  
 DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* 6, 204.  
 DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* B31, 221–234.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.  
 LANGSETH, A. & STOICHEFF, B. P. (1956). *Canad. J. Phys.* 34, 350.  
 MICHAUD, C., DUDRAGNE, F., BONJEAN, S. & LEROY, J. (1971). *Bulletin Information Scientifique et Technique*, 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*.  
 SURLS, J. R., BUMGARDNER, C. L. & BORDNER, J. (1975). *J. Fluorine Chem.* 5, 467–474.  
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* 10, 303–306.