

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ )
$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$U_{eq}$
P	0,44353 (3)	0,19010 (13)	0,66749 (5)	0,0242 (2)
O(E1)	0,46628 (8)	0,0407 (4)	0,59883 (14)	0,0348 (5)
O(E2)	0,40353 (8)	0,0857 (4)	0,72402 (14)	0,0360 (5)
O(E3)	0,41302 (9)	0,4030 (4)	0,60329 (15)	0,0390 (6)
O(L)	1/2	0,3072 (5)	3/4	0,0252 (6)
O(5)	0,15305 (8)	-0,2026 (4)	0,3345 (2)	0,0337 (5)
O(W)	0,44727 (12)	-0,6746 (5)	0,4109 (2)	0,0525 (7)
N	0,40647 (10)	-0,2192 (5)	0,4232 (2)	0,0279 (5)
C(1)	0,33994 (11)	-0,2201 (5)	0,4052 (2)	0,0248 (6)
C(2)	0,30731 (12)	-0,4091 (5)	0,3597 (2)	0,0280 (6)
C(3)	0,24430 (12)	-0,4070 (5)	0,3359 (2)	0,0272 (6)
C(4)	0,21509 (11)	-0,2156 (5)	0,3590 (2)	0,0245 (6)
C(5)	0,24869 (12)	-0,0273 (5)	0,4064 (2)	0,0274 (6)
C(6)	0,31146 (12)	-0,0291 (5)	0,4295 (2)	0,0276 (6)

Tableau 2. Paramètres géométriques ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

P—O(E1)	1,485 (2)	C(1)—C(2)	1,373 (4)
P—O(E2)	1,493 (2)	C(1)—C(6)	1,377 (4)
P—O(E3)	1,563 (2)	C(2)—C(3)	1,386 (4)
P—O(L)	1,6062 (13)	C(3)—C(4)	1,381 (4)
O(5)—C(4)	1,366 (3)	C(4)—C(5)	1,387 (4)
N—C(1)	1,473 (3)	C(5)—C(6)	1,382 (4)
O(E1)—P—O(E2)	118,55 (13)	C(6)—C(1)—N	119,8 (2)
O(E1)—P—O(E3)	106,45 (12)	C(1)—C(2)—C(3)	119,6 (3)
O(E2)—P—O(E3)	111,98 (12)	C(4)—C(3)—C(2)	119,7 (3)
O(E1)—P—O(L)	109,78 (9)	O(5)—C(4)—C(3)	121,8 (2)
O(E2)—P—O(L)	107,06 (9)	O(5)—C(4)—C(5)	118,0 (2)
O(E3)—P—O(L)	101,76 (13)	C(3)—C(4)—C(5)	120,1 (2)
P <sup>1</sup> —O(L)—P	129,9 (2)	C(6)—C(5)—C(4)	120,2 (3)
C(2)—C(1)—C(6)	121,4 (2)	C(1)—C(6)—C(5)	119,1 (3)
C(2)—C(1)—N	118,7 (2)		

Code de symétrie: (i)  $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$ .Tableau 3. Distances et liaisons hydrogène ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O(E3)—H(OE3)...O(E <sup>5</sup> )	0,79 (4)	1,83 (4)	2,609 (3)	170 (4)
O(5)—H(O5)...O(E2 <sup>ii</sup> )	0,86 (4)	1,72 (4)	2,583 (3)	177 (4)
O(W)—H(1W)...O(E1 <sup>iii</sup> )	0,84 (4)	2,41 (4)	2,935 (3)	121 (3)
O(W)—H(2W)...O(E1 <sup>iv</sup> )	0,82 (7)	2,22 (7)	2,996 (4)	158 (6)
N—H(1N)...O(E1)	0,92 (4)	1,92 (4)	2,845 (3)	176 (3)
N—H(2N)...O(W)	0,95 (4)	1,88 (4)	2,825 (4)	172 (3)
N—H(3N)...O(E2')	0,94 (4)	1,97 (4)	2,835 (3)	152 (3)

Codes de symétrie: (i)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} - y, 1 - z$ ; (iii)  $1 - x, -1 - y, 1 - z$ ; (iv)  $x, y - 1, z$ ; (v)  $x, -y, z - \frac{1}{2}$ .La largeur de balayage est  $(0,80 + 0,35\text{tg}\theta)^\circ$ . Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation.

Collection des données: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 Software*. Réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990). Programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, et des distances et angles des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1100). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

## Références

- Adams, J. M. & Ramdas, V. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3224–3227.  
 Adams, J. M. & Ramdas, V. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3654–3657.  
 Adams, J. M. & Ramdas, V. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2150–2156.  
 Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1992a). *Eur. J. Solid State Chem.* **29**, 411–418.  
 Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1992b). *Eur. J. Solid State Chem.* **29**, 191–198.  
 Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1993). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **316II**, 187–192.  
 Baur, W. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1195–1215.  
 Blessing, R. H. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 613–621.  
 Brown, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24–31.  
 Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.  
 Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.  
 Kammoun, S., Jouini, A. & Daoud, A. (1992). *J. Solid State Chem.* **99**, 18–28.  
 Kammoun, S., Jouini, A., Debbabi, M. & Daoud, A. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 420–422.  
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.  
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. de Göttingen, Allemagne.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 1215–1218

## Strukturuntersuchungen einer anorganisch-organischen Spiroverbindung aus Cyclotriphosphazenen und 9,10-Diaminophenanthren

URSULA DIEFENBACH

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabbeckstrasse 34-36, 14195 Berlin, Germany*

HARRY R. ALLCOCK UND KARYN B. VISSCHER

*Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802, USA*

(Eingegangen am 27. Juli 1994; angenommen am 24. November 1994)

## Abstract

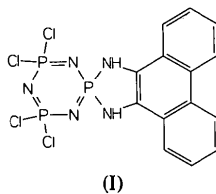
Spiro[4,4,6,6-tetrachloro-2,4,5,6,6'-cyclophosphaza-1,3,5-triene-2,2,9',10'-diaminophenanthrene] tetrahydrofuran solvate,  $C_{14}H_{10}Cl_4N_5P_3 \cdot 2C_4H_8O$ , was synthesized from hexachlorocyclophosphazene and 9,10-diaminophenanthrene in THF in the presence of triethylamine. It crystallizes from THF/hexane mixtures to give crystals which include two THF molecules attached to one molecule of the compound by weak hydrogen bonds between the NH groups and the THF O atoms. N—H...O bond distances are approximately 2.03 (4)  $\text{\AA}$ . The cyclophosphazene ring is

slightly twisted with P—N—P—N torsion angles of 16.1 (3), -7.5 (2) and -8.1 (3)°. The spiro-attached five-membered organic ring is also slightly out of the ring plane with torsion angles for P—N—C—C of 1.0 (5)°, for N—C—C—N of -1.1 (6)° and for N—P—N—C of -0.3 (4)°. The endocyclic N—P—N angle of 91.6 (3)° in the organic five-membered ring is significantly smaller than that found for comparable spiro systems. P—N distances and angles in the phosphazene ring are in good agreement with those in other spirophosphazenes.

### Kommentar

Spiroverbindungen, die aus organischen bifunktionellen Reagenzien, wie z.B. Alkyl- oder Aryldiolen oder -diaminen und Hexachlorcyclotriphosphazenen gebildet werden, sind schon seit langem Gegenstand der Forschung (Shaw, 1989; Allen, 1991; Allcock, Diefenbach & Pucher, 1994). Trispirocyclische Systeme wurden besonders intensiv hinsichtlich ihrer Festkörperstrukturen untersucht. Von Interesse waren bisher vor allem Verbindungen mit aromatischen Dioxyseitentgruppen, die dazu in der Lage sind, mit organischen Lösungsmittelmolekülen und auch Monomeren Kanaleinschlußverbindungen zu bilden. Innerhalb dieser Wirtsgitter war es möglich, Polymerisationen stereoselektiv durchzuführen (Allcock, 1984).

Verbindungen mit aromatischen Diaminen als spiroverknüpfte Substituenten am Phosphazenen sind in diesem Zusammenhang durch ihre Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken von größtem Interesse. Bisher gelang es jedoch nicht, geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse von Trispiroverbindungen zu erhalten. (I) ist der erste Vertreter eines spirocyclischen Systems aus Cyclophosphazenen und einem Aryldiamin, an dem wir Strukturuntersuchungen durchführen konnten.



(I)

Die asymmetrische Einheit wird durch ein halbes Molekül der Titelverbindung (I) gebildet (Fig. 1). Der Phosphazenenring liegt nicht, wie häufig bei Spiroverbindungen zu finden, in einer planaren Form vor (Chandrasekhar & Justin Thomas, 1993), sondern ist leicht in Richtung einer Twist-Konformation deformiert mit Torsionswinkeln von P(1)—N(1)—P(2)—N(2) = N(2)—P(21)—N(11)—P(1) = 16,1 (3)°, N(1)—P(2)—N(2)—P(21) = P(2)—N(2)—P(21)—N(11) = -7,5 (2)° und P(2)—N(1)—P(1)—N(11) = N(1)—P(1)—N(11)—P(21) = -8,1 (3)°.

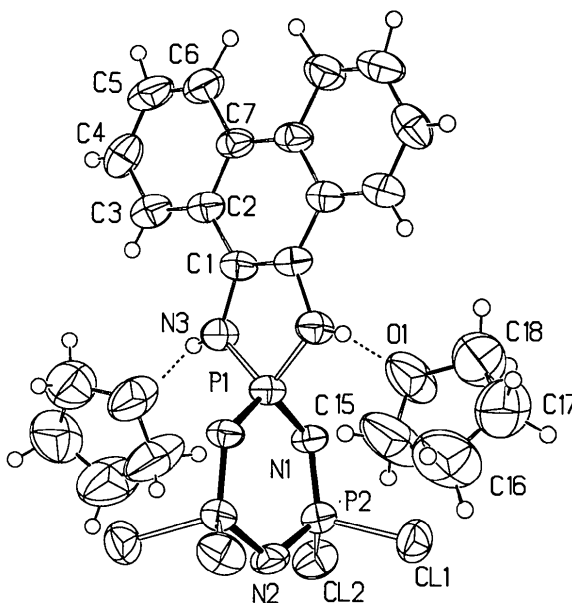


Fig. 1. Molekülgestalt und Nummerierungsschema für die asymmetrische Einheit. Die zweite Molekülhälfte wird nummeriert gemäß N(11) entsprechend N(1), P(21) entsprechend P(2) usw. Die Nummerierung der H-Atome folgt dem Schema H(1) an N(3), H(2)—H(6) an C(2)—C(6), H(151)—H(181) an C(15)—C(18). Die Ellipsoide schließen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ein.

Die endocyclischen Winkel N(1)—P(1)—N(11) = 111,5 (2) und N(1)—P(2)—N(2) = 119,4 (2)° sowie P(1)—N(1)—P(2) = 124,7 (2) und P(2)—N(2)—P(21) = 117,6 (3)° liegen in einem Bereich, der auch bei Alkyldiaminophosphazenen gefunden wurde (Chandrasekhar & Justin Thomas, 1993). Aromatische Dioxyspirophosphazene haben etwa gleichgroße Winkel von etwa 118° an allen Phosphazenenphosphoratomen. Auch an den Ringstickstoffatomen werden etwa gleiche Winkel von 122° beobachtet (Allcock, Turner & Vischer, 1992).

Auffallend klein ist der das Spirozentrum einschließende Winkel N(3)—P(1)—N(31) mit 91,6 (3)°. Für einen analogen Fünfring-Spirocyclus aus Catechol und Cyclotriphosphazenen [N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] liegt dieser Winkel bei 97,4° (Allcock, Levin & Whittle, 1986). Eine aliphatische Diaminospiroverbindung wurde gefunden mit 95,6° (Babu, Manohar, Ramachandran & Krishnamurthy, 1978).

(I) bildet schwache Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel THF aus, H(1)—O(1) = 2,03 (4) Å.

### Experimentelles

Die Umsetzung von Hexachlorcyclotriphosphazenen mit 9,10-Diaminophenanthren im molaren Verhältnis von 1:1 verläuft in THF in Gegenwart von Triethylamin als Base unter Bildung der Titelverbindung (I) (Allcock, Diefenbach & Pucher, 1994). Die Aufarbeitung erfolgt durch Abfiltrieren

des Triethylaminhydrochlorids, Entfernen des Lösungsmittels und Soxhlet-Extraktion des Reaktionsgemischs mit *n*-Hexan, wobei (I) als hellgrünes Pulver isoliert werden kann. Durch Umkristallisation aus THF/*n*-Hexan-Gemischen erhält man goldgelbe Kristalle mit zwei Molekülen THF pro Molekül (I).

#### Kristalldaten

$C_{14}H_{10}Cl_4N_5P_3 \cdot 2C_4H_8O$

$M_r = 627,2$

Orthorhombisch

*Pbcn*

$a = 15,279 (6) \text{ \AA}$

$b = 16,864 (6) \text{ \AA}$

$c = 10,424 (3) \text{ \AA}$

$V = 2685,9 (16) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1,551 \text{ Mg m}^{-3}$

$D_m = 1,525 \text{ Mg m}^{-3}$

#### Datensammlung

Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometer

$\omega/2\theta$  Abtastung

Absorptionskorrektur:

keine

4769 gemessene Reflexe

2437 unabhängige Reflexe

1225 beobachtete Reflexe

$[F_o > 4\sigma(F_o)]$

$R_{\text{int}} = 0,103$

#### Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F$

$R = 0,054$

$wR = 0,041$

$S = 1,9$

1865 Reflexe

185 Parameter

Nur H-Atom Koordinaten

verfeinert [H(1)–H(6)];

H-Atom Parameter nicht

verfeinert [H(151)–

H(182)]

Mo  $K\alpha$  Strahlung

$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$

Gitterparameter aus 25

Reflexen

$\theta = 1-12,5^\circ$

$\mu = 0,649 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 \text{ K}$

Kubisch

$0,8 \times 0,5 \times 0,4 \text{ mm}$

Goldgelb

$\theta_{\text{max}} = 25^\circ$

$h = 0 \rightarrow 18$

$k = -20 \rightarrow 20$

$l = 0 \rightarrow 12$

3 Kontrollreflexe

gemessen nach je 100

Reflexen

Intensitätsschwankung:

keine

$w = 1/\sigma^2(F_o)$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,05$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,64 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,71 \text{ e \AA}^{-3}$

Extinktionskorrektur: isotrop

Extinktionskoeffizient:

2,3 (2)

Atomformfaktoren aus

Cromer & Mann (1968);

Stewart, Davidson &

Simpson (1965)

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{äq}}$
P(1)	1/2	0,7460 (1)	1/4	0,044 (1)
P(2)	0,57753 (9)	0,60093 (7)	0,1893 (1)	0,046 (1)
Cl(1)	0,68732 (9)	0,57206 (8)	0,2810 (1)	0,067 (1)
Cl(2)	0,6038 (1)	0,55503 (8)	0,0226 (1)	0,068 (1)
N(1)	0,5695 (2)	0,6931 (2)	0,1762 (3)	0,044 (2)
N(2)	1/2	0,5527 (3)	1/4	0,056 (4)
N(3)	0,4528 (3)	0,8133 (2)	0,1621 (4)	0,049 (3)
C(1)	0,4728 (3)	0,8908 (2)	0,2005 (4)	0,045 (3)
C(2)	0,4396 (4)	0,9621 (3)	0,1466 (5)	0,046 (3)
C(3)	0,3824 (4)	0,9631 (4)	0,0473 (6)	0,059 (4)
C(4)	0,3541 (5)	1,0327 (4)	-0,0034 (6)	0,067 (5)
C(5)	0,3841 (5)	1,1040 (4)	0,0450 (7)	0,071 (5)
C(6)	0,4386 (4)	1,1053 (3)	0,1433 (6)	0,064 (4)
C(7)	0,4702 (3)	1,0343 (3)	0,1990 (4)	0,048 (4)
O(1)	0,6286 (3)	0,7478 (3)	0,5562 (4)	0,114 (4)
C(15)	0,5952 (6)	0,6783 (4)	0,5922 (8)	0,134 (7)

C(16)	0,6404 (7)	0,6535 (5)	0,7059 (9)	0,150 (9)
C(17)	0,7088 (6)	0,7081 (5)	0,7231 (7)	0,122 (7)
C(18)	0,7026 (5)	0,7658 (4)	0,6204 (8)	0,114 (7)

Tabelle 2. Geometrische Parameter ( $\text{\AA}, ^\circ$ )

P(1)–N(1)	1,586 (4)	P(1)–N(3)	1,627 (4)
P(2)–N(1)	1,565 (3)	P(2)–N(2)	1,570 (3)
P(2)–Cl(1)	1,991 (2)	P(2)–Cl(2)	1,944 (2)
N(3)–C(1)	1,401 (6)	N(3)–H(1)	0,81 (4)
O(1)···H(1)	2,03 (4)		
N(1)–P(1)–N(1 <sup>1</sup> )	111,5 (2)	N(3)–P(1)–N(3 <sup>1</sup> )	91,6 (3)
N(1)–P(2)–N(2)	119,4 (2)	Cl(1)–P(2)–Cl(2)	99,1 (1)
P(2)–N(2)–P(2 <sup>1</sup> )	117,6 (3)	P(1)–N(1)–P(2)	124,7 (2)
P(1)–N(3)–C(1)	113,1 (3)	N(3)–C(1)–C(1 <sup>1</sup> )	111,1 (4)
P(1)–N(1)–P(2)–N(2)	16,1 (3)	N(1)–P(2)–N(2)–P(2 <sup>1</sup> )	-7,5 (2)
P(2)–N(1)–P(1)–N(1 <sup>1</sup> )	-8,1 (3)		

Symmetriebezeichnung: (i)  $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$ .

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (Programm *MULTAN80*; Main *et al.*, 1980). Alle anderen Rechnungen wurden mit dem Programmsystem *Xtal2,6* (Hall & Stewart, 1989) durchgeführt. Die Lösung der Struktur ergab die Lagen aller Atome der asymmetrischen Einheit mit Ausnahme der H-Atome. Diese wurden mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt [H(1)–H(6)] oder geometrisch gesetzt [H(151)–H(182)]. Letzteren wurden die isotropen Temperaturfaktoren der an sie gebundenen C-Atome zugewiesen.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom National Science Foundation Polymers Program Grant No. DMR 90-17366 und von Dow Chemical Co. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium (UD). Herrn Prof. Dr. U. Engelhardt danken wir für seine Hilfe bei den Rechnungen.

Die Listen der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungsparameter, H-Atom Koordinaten und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: SE1074) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

#### Literatur

- Allcock, H. R. (1984). *Inclusion Compounds*, Bd. 1, Herausgeber J. E. D. Davies, J. L. Atwood & D. D. McNicol, S. 351–374. Orlando: Academic Press.
- Allcock, H. R., Diefenbach, U. & Pucher, S. R. (1994). *Inorg. Chem.* **33**, 3091–3095.
- Allcock, H. R., Levin, M. L. & Whittle, R. R. (1986). *Inorg. Chem.* **25**, 41–47.
- Allcock, H. R., Turner, M. L. & Visscher, K. B. (1992). *Inorg. Chem.* **31**, 4354–4364.
- Allen, C. W. (1991). *Chem. Rev.* **91**, 119–135.
- Babu, Y. S., Manohar, H., Ramachandran, K. & Krishnamurthy, S. S. (1978). *Z. Naturforsch. Teil B*, **33**, 588–589.
- Chandrasekhar, V. & Justin Thomas, K. R. (1993). *Struct. Bonding (Berlin)*, **81**, 41–113.
- Cromer, D. T. & Mann, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- Hall, S. R. & Stewart, J. M. (1989). Herausgeber. *Xtal2,6 User's Manual*. Univ. Western Australia, Australia und Maryland, VSta.
- Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P. & Woolfson, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England und Louvain, Belgien.

Shaw, R. A. (1989). *Phosphorus Sulfur Silicon*, **45**, 103–136.  
 Stewart, R. F., Davidson, E. R. & Simpson, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 1218–1221

## The Water Inclusion Complex of a Fluorescent Diprotonated Anthracenocryptand

NACER LAHRAHAR AND PIERRE MARSAU

*Laboratoire de Cristallographie et Physique  
 Cristalline, CNRS ERS 133, Université Bordeaux I,  
 351 Cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX,  
 France*

HENRI BOUAS-LAURENT, JEAN-PIERRE DESVERGNE AND  
 FRÉDÉRIC FAGES

*Laboratoire de Photophysique et Photochimie  
 Moléculaire, CNRS URA 348, Université Bordeaux I,  
 351 Cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX,  
 France*

(Received 20 July 1994; accepted 23 November 1994)

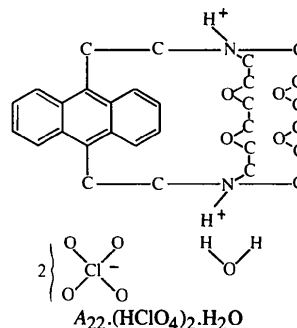
### Abstract

6,9,17,20-Tetraoxa-3,12-diaza[14.8<sup>3,12</sup>](9,10)anthracenophane perchlorate monohydrate, A<sub>22</sub>·(HClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup>·2ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>·H<sub>2</sub>O), is a diprotonated form of a molecular receptor described previously. The N<sup>+</sup>—H bonds are oriented inside the cavity which encapsulates one molecule of water. The single-crystal fluorescence spectra of the free base (A<sub>22</sub>) and of the title compound are reported.

### Comment

The crystal structure and the fluorescence emission spectra of the free ligand A<sub>22</sub> have already been reported (Guinand *et al.*, 1986). In non-protic solvents (such as toluene, acetonitrile or THF) a typical exciplex fluorescence (broad red-shifted band) is recorded, whereas in protic solvents (methanol) or in acidic media the spectra display a structured pattern, typical of an anthracene derivative in a very dilute solution. Indeed, an exciplex emission is known to occur between the nitrogen lone pairs and aromatic ring if the conformation is favourable (Davidson, 1983; Fages, Desvergne & Bouas-Laurent, 1989), *i.e.* in the case of A<sub>22</sub>, when the lone pairs are oriented inside the cavity pointing toward the π cloud ('in-in' conformation). This is the conformation observed in crystalline A<sub>22</sub>. From these data and the above observations, it was concluded that in protic media the conformation of the nitrogen lone pairs

could be essentially 'out-out'. In order to confirm the role played by protonation on the conformation of the N atoms, a single-crystal analysis of A<sub>22</sub>·(HClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was performed.



Surprisingly, from the first steps of the structure resolution, the N atoms appeared to be in the 'in-in' conformation and the ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions held aloof from the protons. Difference Fourier map analyses revealed the presence of one molecule of water encaged inside the molecular cavity, principally coordinated with two O atoms (O23 and O36). The H atoms of this water molecule have been determined using a difference Fourier map after the last refinement cycle. Other H atoms were calculated after isotropic refinement of the 'heavy' atoms and refined isotropically. An attempt to determine the positions of the H atoms fixed on the N atoms (H120, H130) on the difference Fourier map failed, probably because the unique electron is not localized on H. If we assume the proton fixed on the N atoms with a distance of 1 Å between the centre of the protons and the corresponding N atom, the geometry of the inclusion complex can be characterized by the following bond distances and angles (see Fig. 2): H160···O36 = 1.7 (1) (H of the water molecule), H260···O23 = 2.2 (1) (H of the water molecule), H<sup>+</sup>120···O60 = 1.9 (1) (H fixed on N20), H<sup>+</sup>130···O60 = 2.0 (1) Å (H fixed on N30), O36···H160—O60 = 149 (8), O23···H260—O60 = 140 (7), H<sup>+</sup>120···O60···H<sup>+</sup>130 = 161 (7)°. The distances between protons and the anthracenic mean plane *P* are H<sup>+</sup>120—*P* = 2.65 (9), H<sup>+</sup>130—*P* = 2.63 (9) Å.

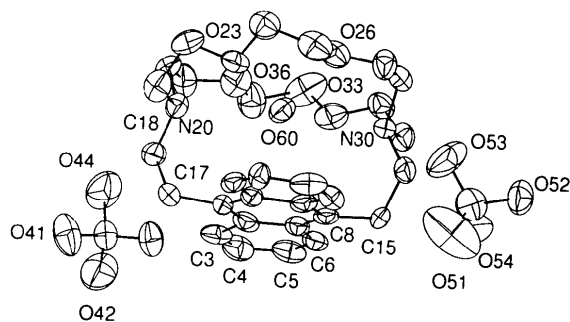


Fig. 1. View of the title compound showing the partial labelling of the non-H atoms (ellipsoids at 50% probability).