

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Anorganická chemie



**Bc. Jakub Janíček**

## **Strukturní analýza molekulárních krystalů**

Structure analysis of molecular crystals

Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Ivana Císařová, CSc.

Praha, 2019

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 29. 08. 2019

.....

Jakub Janíček

## **Poděkování**

Předně bych chtěl poděkovat RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za vedení práce a pomoc s měřením a řešením krystalových struktur. Doc. RNDr. Janě Kalbáčové Vejpravové, Ph.D. za zaučení a pomoc s analýzou polykrystalových difraktogramů. Dále pak RNDr. Ireně Matulkové, PhD., za pomoc s přípravou krystalů a měřením vibračních spekter. Prof. RNDr. Ivanu Němcovi, PhD. a Mgr. Soně Kohútekové za pomoc s měřením a řešením vibračních spekter. Děkuji také doc. RNDr. Róbertu Gyepesovi, Dr., Ph.D. za výpočet energií HT a LT fází. Poděkování patří i ing. Janu Rohlíčkovi, Ph.D. z Fyzikálního ústav ČAV za změření teplotně závislých práškových difraktogramů.

**Abstrakt:** Práce se zabývá charakterizací molekulárních krystalů pomocí rentgenové strukturní analýzy. Pro studium byly vybrány báze *N*-carbamimidazolisonikotinamid a 1-fenylguanidin s potenciálem pro využití na generování druhé harmonické frekvence, byly připraveny jejich soli s anorganickými kyselinami. Byl podrobněji studován fázový přechod u dusičnanu 4,6-diaminopyrimidinia pomocí rentgenové difrakce a diferenční kalorimetrie. Tento fázový přechod je spojený s thermosalientním jevem, způsobující výskok krystalu.

**Klíčová slova:** thermosalience, rentgenová difrakce, nelineární optika, *N*-carbamimidazolisonikotinamid, 1-fenylguanidin, 4,6-diaminopyrimidin.

**Summary:** Diploma thesis covers characterization of molecular crystals by X-ray structural analysis. *N*-carbamimidazolisonikotinamid and 1-phenylguanidin were chosen, because their potential use in second harmony generation. Their salts with inorganic acids were prepared and determined their structures. Phase transition of 4,6-diaminopyrimidinium nitrate was studied by x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. This phase transition is accompanied by thermosalient effect, causing that the crystals jump.

**Keywords:** thermosalient, jumping crystal, X-ray diffraction, non-linear optics, *N*-carbamimidazolynikotinamid, 1-phenylguanidin, 4,6diaminopyrmidin.

## Obsah

|   |    |
|---|----|
| Seznam zkratk   | 6  |
| 1 Úvod  | 7  |
| 1.1 Rentgenová difrakce   | 7  |
| 1.2 Krystalové inženýrství  | 8  |
| 2 Teorie  | 9  |
| 2.1 Nelineární optika (NLO)   | 9  |
| 2.2 Fázové přechody v pevných látkách   | 11 |
| 2.3 Thermosalientní jev   | 14 |
| 3 Vybrané organické molekuly  | 17 |
| 3.1 <i>N</i> -carbamimidazoylisonikotinamid ( <i>N</i> -carbam)                       | 17 |
| 3.2 1-fenylguanidin (PheG)  | 18 |
| 3.3 4,6-diaminopyrimidin (DAP)  | 19 |
| 4 Cíl práce   | 20 |
| 5 Experimentální část   | 20 |
| 5.1 Příprava krystalů   | 20 |
| 5.2 Monokrystalová analýza  | 21 |
| 5.3 Polykrystalová analýza  | 26 |
| 5.4 Vibrační spektroskopie  | 26 |
| 6 Výsledky a diskuze  | 27 |
| 6.1 Síran <i>N</i> -carbamimidazoylisonikotinamidu                                    | 27 |
| 6.2 Dusičnan fenylguanidinu (PheGH-NO <sub>3</sub> )                                  | 32 |
| 6.3 Dihydrogenfosforečnan fenylguanidinu (PheGH-H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )      | 36 |
| 6.4 Hydrogensíran fenylguanidinu (PheGH-HSO <sub>4</sub> )                            | 40 |
| 6.5 Síran bisphenylguanidinia (2PheGH-SO <sub>4</sub> )                               | 43 |
| 6.6 Monohydrát uhličitanu bisfenylguanidinu (2PheGCO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O) | 47 |
| Strukturní analýza  | 47 |
| 6.7 Dusičnan 4,6-diaminopyrimidinia, vysokoteplotní fáze (DDAP-HT)                    | 47 |
| 6.8 Dusičnan 4,6-diaminopyrimidinia, nízkoteplotní fáze (DDAP-LT) <sub>kryst</sub>    | 55 |
| 6.9 Thermosalientní jev DDAP  | 60 |
| 7 Závěr   | 62 |
| Citace:   | 64 |

## Seznam zkratek

- HAR – Hirshfeld atom refinement  
NLO – nelineární optika  
SHG – generování druhé harmonické frekvence  
CHD – cyklohexan-1,3-dion  
KDP – dihydrogenfosforečnan draselný  
OXTB – oxitropium bromid  
IMACET – *N'*-2-propylydenu-4-hydroxybenzohydrazidu (IMACET)  
*N*-carbam – *N*-carbamimidazoylisonikotinamid  
Cambridge Structure Database – (CSD)  
PheG – 1-fenylguanidin  
DPGP – *N,N'*-difenylguanidinia  
TPG – *N,N',N''*-trifenylguanidinia  
DAP – 4,6-diaminopyrimidin  
2,4-DAP – 2,4-diaminopyrimidin  
pyr-4-karb – kyselina pyrimidin-4-karboxylová  
G - guanidin  
síran [GH, Hpyr-4-karbx]<sub>nc</sub> – síran guanidiana 4-karboxylpyrimidinia, *Pn*  
PheGHNO<sub>3</sub> – dusičnan fenylguanidinia  
PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – dihydrogenfosforečnan fenylguanidinia  
PheGH-HSO<sub>4</sub> - hydrogensíran fenylguanidinia  
2PheGH-SO<sub>4</sub> – síran bis(fenylguanidinia)  
DDAP-HT – dusičnan 4,6-diaminopyrimidinia, vysokoteplotní fáze  
DDAP-LT – dusičnan 4,6-diaminopyrimidinia, nízkoteplotní fáze  
DDAP-LT<sub>kryst</sub> – dusičnan 4,6-diaminopyrimidinia, nízkoteplotní fáze, z krystalizace

# 1 Úvod

## 1.1 Rentgenová difrakce

Jednou z nejučinnějších metod pro stanovení struktury pevných látek je difrakce rentgenového záření na krystalických vzorcích, a to zejména pro úplnost informací, které o struktuře poskytuje, tak i pro její relativně snadnou dostupnost v laboratorních podmínkách. Monokrystalová analýza tak poskytuje informaci o poloze všech atomů v elementární buňce, a na jejich základě také o chemických vazbách, kovalentních i nekovalentních, jako jsou halogenové můstky a vodíkové vazby. Polykrystalická analýza pracuje s práškovými vzorky, poskytuje informace o kvalitativním i kvantitativním složení materiálu, informace o reálné struktuře vzorku (velikost částice, deformace zrn atd.) a je běžně využívána v průmyslu.

Největší limitací rentgenové difrakce v oblasti chemie, (při současné úrovni experimentálních zařízení), je kvalita měřeného monokrystalu, která se zřetelně projeví ve schopnosti určit pozice vodíkových atomů. Vodík hraje významnou roli v chemii a struktuře látky. Rentgenová difrakce probíhá na elektronech a vodíkový atom má pouze 1 elektron, přičemž těžiště elektronové hustoty je posunuto mimo jádro. Elektronová hustota vodíku je rozmístěna podél vazby.

Nejběžnější způsobem určení polohy H atomů je nejdříve vyřešení polohy ostatních atomů a následné dohledání H atomů<sup>1</sup>. Polohy atomů vodíku vázané na uhlíku lze na základě chemických znalostí, známých vzdáleností a úhlů predikovat, a v současnosti se pro standardní stanovení dopočítávají do těchto „ideálních“ poloh. Vodíky, které mají volnost v torzních úhlech, např. hydroxylové, methylové skupiny, jsou umístěny poté pomocí diferenční mapy. Diferenční mapa zobrazuje rozdíl elektronové hustoty modelu oproti experimentální elektronové hustotě. Následné upřesnění metodou nejmenších čtverců probíhá za předpokladu tuhého tělesa, kdy atom vodíku přebírá změny polohy atomu, na který je vázán. Vodíky vázané na jiné atomy je potřeba nalézt na diferenční mapě a jejich polohy upřesnit v optimálním případě včetně isotropních teplotních parametrů.

Přesnější metodou je neutronová difrakce<sup>2</sup>. Difrakce tepelných neutronů probíhá na jádře prvku, vodík má velmi dobrý rozptylový faktor neutronů. Velkou nevýhodou je silný nekoherentní rozptyl <sup>1</sup>H, který zvyšuje pozadí měření. <sup>1</sup>H je ve vzorcích nutno nahradit deuteriem, protože <sup>2</sup>H nevykazuje téměř žádný nekoherentní rozptyl. Nejčastěji je neutronová difrakce využívána pro analýzy hydridů kovů. Další nevýhodou neutronové difrakce je vysoká nákladnost zařízení oproti rentgenové difrakci.

Z důvodu náročnosti na velikost krystalu a ceny neutronové difrakce, ale zároveň vysokém zájmu o vodíkové atomy, kvůli jejich důležitosti v krystalovém inženýrství a biochemických procesech, jsou vyvíjeny způsoby k určení polohy atomů pomocí rentgenové difrakce přímo srovnatelné těmi z neutronové difrakce<sup>3</sup>. Jednou z nich je nový model určování polohy atomů pomocí Hirshfeld atom refinement (HAR). Ten při výpočtu Fourierské transformace oproti běžnému modelu volných sférických elektronových hustot atomů, využívá jejich na míru vypočtené nesférické elektronové hustoty. Ty jsou získány z kvantově chemických výpočtů pomocí Hirshfeldova schéma. Tím jsou do výpočtu zahrnuty i změny elektronové hustoty vlivem chemických vazeb a výsledná poloha „jader“ jimi není ovlivněna. Výsledky jsou ve velmi dobré shodě s neutronovou difrakcí. Doba výpočtu se však prodlouží v případě větších molekul až na několik dnů. Zároveň není zatím možné metodu použít na zesíťované struktury nebo velké molekuly jako jsou proteiny.

Další možností je využít rentgenové difrakce o vysokém rozlišení, to umožňuje určení poloh atomů velmi přesně<sup>4</sup>. Data se pak zpracovávají metodou „mixed refinement“, kdy nevodíkové atomy jsou upřesněny na základě vysokoúhlových difrakcí. Vodíkové atomy jsou pak upřesněny z difrakcí o nízkém úhlu. Důležité je zafixované prodloužení vazeb na průměrné délky X-H známé z neutronové difrakce a následné započtení odhadu anizotropního teplotního pohybu vodíků.

## 1.2 Krystalové inženýrství

Od počátku bylo cílem krystalového inženýrství predikovat krystalovou strukturu, ze znalosti molekul tvořící krystal<sup>5</sup>. Rostoucí výpočetní schopnosti umožnily spočítat izotropní potenciály molekul, nicméně jejich znalost nestačí k rozpoznání anizotropních vlastností během tvorby krystalu, které jsou důsledkem mezimolekulárních interakcí. Nejsilnější a nejvýznamnější mezimolekulární interakcí je často tvorba vodíkových můstků. Krystalové inženýrství se pokouší porozumět těmto pochodům a pomocí těchto znalostí vytvářet krystaly s žádanými vlastnostmi. Žádanou vlastností může být například rozpustnost látky, to je velmi důležité pro medicínské aplikace. Různé polymorfy mohou zachovávat žádanou vlastnost, ale dovolují vyhnout se patentům, které jsou často svázány s krystalovou strukturou dané látky. Jednou z aplikací je také vytváření krystalů vykazující nelineární optické vlastnosti (NLO) jako např. generování druhé harmonické frekvenci (SHG), což je záměr i této práce.

Intermolekulární interakce stojí za vytvořením motivu (nejčastěji dvou molekulového agregátu) v krystalové struktuře<sup>6</sup>. Řídícím faktorem je pak vnější sféra molekul. Vzájemná

interakce je dána jejich chemickým složením a tvarem, který musí být kompatibilní (v případě velkých molekul). Obecně lze považovat výsledné uspořádání v krystalické pevné látce jako minimalizování odpuzivých sil mezi molekulami. Polymorfismus molekulových krystalů je očekávaný výsledek daný velkou paletou intermolekulových interakcí, dávající za vznik mnoho termodynamických minim. Bohužel nelze určit, které z minim zvítězí a často jsou dosažitelné pouze termodynamicky metastabilní.

Jednou z prvních prací, která využila slabých vodíkových interakcí, bylo úspěšné zabudování kationtu  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^+$  do sítě aniontů cyklohexan-1,3-dionu (CHD)<sup>7</sup>. Byla již známa struktura, kdy 6 aniontů CHD obklopovaly uspořádané molekuly benzenu. Díky slabé vodíkové interakci  $\text{C-H}\dots\text{O}=\text{C}$ , paramagnetický kation  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^+$  zůstal nezávislý a délky vazeb Cr-C a C-C jsou stejné jako u krystalu  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ .

Vodíkové vazby se považují za tří centrové, čtyř elektronové, proton sdílející vazby typu D-H...A<sup>8,9</sup>. Sílu vodíkové vazby určuje slabší z interakcí s protonem. Silné vodíkové vazby 15-45 kcal.mol<sup>-1</sup> jsou symetrické, krátké, lineární, s kovalentní povahou, oproti tomu slabé vodíkové vazby 1-4 kcal.mol<sup>-1</sup> jsou nesymetrické, lomené s elektrostatickou povahou. Na pomezí 5-15 kcal.mol<sup>-1</sup> jsou středně silné vodíkové vazby. Nejsilnější možné vodíkové vazby jsou homonukleární, protože síla vazby je jednoznačně určena podobností D-H a H-A, v ideálním případě jsou tyto stavy isoenergetické. Síla vodíkové vazby silně koreluje se vzdáleností D a A atomů, linearitě vazby ( $\angle\text{DHA} = 180^\circ$ ), a pozici H atomu  $[\text{D-H}] = [\text{H-A}]$ .

Slabé vodíkové vazby jsou izolované (IHB), ke vzniku silné vodíkové vazby je třeba zapojení náboje (+, -, +/--CAHB) nebo rezonance (RAHB)<sup>8</sup>. Soli organických a anorganických kyselin obsahují homonukleární -CAHB a heteronukleární +/-CAHB silné vodíkové vazby, ty se někdy nazývají solnými můstky.

## 2 Teorie

### 2.1 Nelineární optika (NLO)

Nelineární optika popisuje změnu polarizace v materiálu, která je nelineárně závislá na intenzitě světla (Rovnice 1)<sup>10</sup>. Prvním objeveným nelineárním jevem bylo generování druhé harmonické frekvence (SHG) v roce 1961<sup>11</sup>. Stalo se tak rok po vynálezu laseru, krystal křemene vyzařoval záření o vlnové délce 347,2 nm, po ozáření rubínovým laserem,  $\lambda = 694,3$  nm. Pouze laserové světlo je totiž dostatečně intenzivní, aby docházelo k NLO jevům.

$$\tilde{P}(t) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}\tilde{E}(t) + \chi^{(2)}\tilde{E}(t) + \chi^{(3)}\tilde{E}(t) + \dots] \quad (1)$$

$\tilde{P}(t)$  – polarizace prostředí

$\tilde{E}(t)$  – intenzita elektrického pole

$\chi^0$  – optická susceptibilita

$\varepsilon_0$  – permitivita vakua

Veličina  $\chi^{(x)}$  je řád nelineární susceptibility, pokud  $x=1$  jedná se o lineární optickou susceptibilitu<sup>10</sup>. Nejběžněji dochází k jevům druhého, popř. třetího řádu. Vyšší řády jsou již málo pravděpodobné. Na mikroskopické úrovni lze popsat polarizaci jednotlivé molekuly v krystalu (Rovnice 2). Tensor hyperpolarizability  $\beta$  je dobrým vodítkem, zda molekula bude vykazovat NLO druhého řádu.

$$\vec{p} = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (2)$$

$\vec{p}$  – polarizace molekuly

$\alpha, \beta, \gamma$  – tenzory polarizability

$E$  – intenzita elektrického pole

Bylo empiricky zjištěno, že NLO druhého řádu je silnější, pokud je molekula elektronicky asymetrická nebo je delší konjugovaná vazba mezi substituenty<sup>12</sup>. Byly rozvíjeny kvantově chemické výpočty pro určení  $\beta$  ab initio. Parametr  $\beta$  je také silně ovlivněn geometrií molekuly, kterou zaujímá v krystalu.

Lineární optické jevy v nekovových pevných látkách lze vysvětlit pomocí popsání atomu jako harmonického oscilátoru<sup>10</sup>. NLO je způsobeno tím, že atom se nechová jako ideální harmonický oscilátor a potenciální energie elektronu není parabola. Anharmonicitu může mít centrum symetrie. V případě centrosymetrického prostředí je výsledná polarizace složenou funkcí pouze lichých harmonických módů, oproti tomu u necentrosymetrického prostředí je polarizace složenou funkcí lichých i sudých harmonických módů. Důsledkem toho, může k NLO druhého řádu docházet pouze u necentrosymetrických krystalů.

SHG je nelineární optický jev druhého řádu, při kterém dochází k zániku dvou dopadajících fotonů o frekvenci  $\omega$ , za vyzáření fotonu o frekvenci  $2\omega$ . SHG může probíhat v prostředí, které má  $\chi^{(2)} > 0$ , díky tomu může vzniknout nelineární polarizace. Další podmínkou pro účinné generování druhé harmonické frekvence je shodnost fází mezi dopadajícím a vznikajícím zářením (Rovnice 3),  $\Delta\vec{k} = 0$ , aby došlo k zesilování vlny během šíření krystalem.

Ve směru šíření vzniklého záření, musí být atomové/molekulové dipóly uspořádány tak, aby došlo ke konstruktivnímu přispění.

$$\Delta\vec{k} = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2 \quad (3)$$

$\vec{k}$  – vlnový vektor

Dokonalou shodnost fází většinou vylučuje disperze elektromagnetického záření. Nejběžnější způsob, jak shodnosti fází dosáhnout je využití dvojlomu opticky anizotropních krystalů. SHG se tím omezuje na nekubické a necentrosymtrické prostorové grupy.

SHG má praktické využití k výrobě laseru o vlnové délce, která je jinak těžko dosažitelná<sup>13</sup>. Zelené laserové ukazovátka tvoří Nd:YAG laser, který vytváří záření o vlnové délce 1,06  $\mu\text{m}$  a krystal fosforečnanu titanylu-draselného, který pomocí SHG konvertuje původní záření na výsledné záření o vlnové délce 0,53  $\mu\text{m}$ . Dihydrogenfosforečnan draselný (KDP) patří mezi první krystaly, které se začaly využívat na změnu frekvence záření a optické spínání. KDP je využíván dodnes, převážně díky snadné přípravě z vodných roztoků a možnosti krystaly KDP dopovat organickými barvivy, které zvyšují účinnost SHG<sup>14</sup>. KDP je také brán jako standard pro účinnost SHG.

## 2.2 Fázové přechody v pevných látkách

Fázové přechody v pevných látkách mají velký význam ve vývoji a výrobě materiálů, v následujících odstavcích jsou zmíněny základní pojmy dle definic IUPAC<sup>15</sup>.

Fáze je složka materiálu, která je shodná svým chemickým a fyzikálním složením. Během fázového přechodu dochází ke změně fáze látky v důsledku vnějších vlivů, jako je teplota, tlak, magnetické a elektrické pole, popřípadě pnutí materiálu. Krystalizace je pak proces (fázový přechod), kdy vzniká krystalická látka z roztoku, taveniny, plynu nebo jiné pevné fáze. Možnost chemické sloučeniny existovat za různých podmínek v různých krystalových strukturách se nazývá polymorfismus (v případě prvků alotropie).

Fázové přechody v pevných látkách mohou být vratné, kdy systém přejde zpět do původní fáze pouhým obrácením procesu<sup>15</sup>. Pokud vratný přechod neprobíhá za stejné vnější podmínky (např. rozdílné teploty), vykazuje fázový přechod hysterezi. Nevratné fázové přechody jsou takové, kdy systém nepřechází snadno do počáteční fáze: Například po změně  $\text{TiO}_2$  z anatasu na rutil, je nutná rekrystalizace z taveniny, či roztoku ke vzniku anatasu.

Alotropický fázový přechod, označuje změnu krystalové struktury prvku. Monotropní přechod je nevratný přechod z metastabilního polymorfu na stabilní polymorf. Například fázový přechod aragonitu, který je metastabilní za atmosférického tlaku, na kalcit u  $\text{CaCO}_3$ . Naopak polymorfní (enantiotropní) přechod je vratný proces změny krystalické fáze za dané teploty a tlaku například změna křemene na tridymit u  $\text{SiO}_2$ .

Podle změny ve strukturním motivu lze rozdělit fázové přechody na rekonstruktivní, kdy dochází k přerušení primárních vazeb a vytvoření nových, kdy není bezprostřední vztah mezi původní a novou krystalovou strukturou, například změna grafitu v diamant. Displacivní (smykový) přechod je takový, při kterém dochází k posunutí jednoho nebo více typů atomů v krystalové struktuře bez toho, aniž by došlo k přerušení primárních vazeb. Například přechod mezi  $\beta$ -křemenem a tridymitem. Order-disorder je fázový přechod při kterém se mění stupeň uspořádání v systému.

Fázový přechod v pevné fázi mezi krystalickými strukturami může být spojen se změnou mřížkových parametrů ale zachováním prostorové grupy (symetrii zachovávající přechod), příkladem je fázový přechod tělesně centrované kubické mřížky céru, během chlazení na o 10 % hustší formu. Podgrupa-nadgrupa fázový přechod je spojený se změnou symetrie ve struktuře. Prostorová grupa méně symetrické fáze je vždy podgrupou prostorové grupy více symetrické fáze. Příkladem je přechod nízkoteplotní fáze křemenu z  $P3_12$  na  $P6_222$  vysokoteplotní fázi křemenu. Symetricky specifický přechod je dilatační fázový přechod. Během něhož se prodlužuje nebo zkracuje krystalová struktura v jednom nebo více krystalografických směrech, symetrie v těchto směrech zůstává zachována.

Fázové přechody jsou často provázeny vznikem modulovaných krystalů, které nemají klasickou 3D symetrii<sup>16</sup>. Polohy atomů se odchyľují od poloh definovaných v průměrné buňce. To se projevuje vznikem satelitních difrakcí. Zavedením vícerozměrného prostoru (superprostor, 3D+d), lze popsat tyto odchylky periodickou funkcí a satelitní difrakce zavedením dalších +d vektorů. Pokud zůstává zachována translační symetrie, superbuňka je racionálním násobkem průměrné buňky, Taková struktura se nazývá souměřitelná a lze popsat pomocí superbuňky bez zavedení superprostoru. Nesouměřitelné struktury ztrácí translační symetrii elementární buňky v 3D prostoru a jejich difrakční obraz lze popsat jako průmět z 3D+d prostoru. Superbuňka je iracionálním násobkem elementární buňky. Teplota fázového přechodu mezi souměřitelnou (tzv. „uzamčený stav“) a nesouměřitelnou fází je závislá na způsobu přípravy krystalu např. u  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  se pohybuje v rozmezí 128-190 K<sup>17</sup>.

Ferroický fázový přechod je obecný pojem popisující ferromagnetický, ferroelastický a ferroelektrický fázový přechod<sup>18</sup>. Společný prvek těchto změn je, že samotná struktura látky

se mění velmi málo, ale dochází ke změně elementární buňky a snížení symetrie. Snížení symetrie umožňuje vznik domén v materiálu. Doména zahrnuje oblast, kde materiál má stejný směr spontánní vlastnosti (polarizace, magnetizace, vnitřní pnutí), čím větší je snížení symetrie tím větší je počet různých typů domén. Zesilováním pole dochází k rozšiřování právě těch domén, které mají shodný směr spontánní vlastnosti s polem. Zrušením vnějšího pole ferroické materiály zachovávají spontánní vlastnost. Domény bez působení vnějšího pole nemohou přecházet jedna v druhou. Pro vyrušení je třeba použít stejně silné pole v opačném směru. Ferroické přechody vykazují hysterezi, kdy spontánní vlastnost nezávisí pouze na síle pole, ale také na předchozím stavu systému. Ferromagnetický přechod je nejdéle známý ferroický přechod, dochází ke změně spontánní magnetizace v důsledku vnějšího magnetického pole. Ferroelastický přechod je indukovaný mechanickým napětím ve vhodném směru. Snížení symetrie elementární buňky vede ke změně vnitřního pnutí. Ferroelektrický přechod je spojený se změnou spontánní polarizace, vyvolaný vnějším elektrickým polem.

Magnetický fázový přechod je mezi fází s uspořádanými a fází s neuspořádanými magnetickými momenty (paramagnetická fáze). Uspořádané fáze mohou být ferromagnetické, kdy magnetické momenty atomu jsou paralelně uspořádány. Antiferromagnetické kdy uspořádání je antiparalelní, ferrimagnetické uspořádání je také antiparalelní, ale magnetické momenty nejsou shodné a materiál vykazuje spontánní magnetizaci. Teplota, při které dochází k přechodu na magneticky uspořádanou fázi se nazývá Curieho teplota, v případě antiferomagnetika Néelova teplota. Přechod mezi antiferomagnetickou fází a ferromagnetickou fází probíhá výměnnou interakcí mezi atomovými magnetickými momenty. Antiferromagnetickou mřížka lze reprezentovat jako dvě ferromagnetické podmřížky.

Fázové přechody lze také klasifikovat podle termodynamických parametrů systému. Během fázového přechodu jsou volná Gibbsova (Helmholtzova) energie obou fází shodné a mění se v systému kontinuálně<sup>19</sup>. Nicméně dle jejich derivací lze určit řád fázového přechodu. Pokud se mění nespojitě první parciální derivace (molární entropie/objem), jedná se fázový přechod prvního řádu. Příkladem je změna CsCl při 752 K na strukturní typ NaCl. Plastický přechod je fázový přechod prvního řádu, nízkoteplotní fáze přechází na směrově neuspořádanou vysokoteplotní fázi za silné změny enthalpie.

V případě fázového přechodu druhého řádu, se nespojitě mění až druhé parciální derivace Gibbsovy energie (tepelná kapacita, teplotní roztažnost, stlačitelnost), příkladem je skelný přechod, kdy z podchlazené taveniny, během chlazení vzniká tuhé amorfní sklo. Lambda přechod označuje fázový přechod druhého řádu, při kterém se nespojitě mění tepelná kapacita systému.

Parametr uspořádání  $\eta(T)$  fázového přechodu je zvolený kvantitativní parametr systému, popisující jeho stupeň uspořádání<sup>19</sup>. Parametr uspořádání se mění s teplotou a vymizí nad teplotou přechodu. Často se jedná o makroskopickou vlastnost systému jako je magnetizace (M) v případě magnetického přechodu. Pro fázové přechody v pevných látkách pak  $\eta(T)$  určuje rozsah, jak se liší atomová geometrie méně symetrické fáze oproti více symetrické fázi. Order-disorder přechodech ukazuje stupeň uspořádání atomů nebo molekul na velké vzdálenosti, v případě displacivního přechodu popisuje malé posuny v atomových nebo molekulových uskupeních. Závislost parametru uspořádání na vnější podmínce (např. teplota) určuje řád fázového přechodu. Pokud se  $\eta(T)$  mění kontinuálně do teploty fázového přechodu, jedná se o fázový přechod druhého řádu ( $T_0 = T_c$ ). Pokud  $\eta(T)$  vykazuje propad, teplota  $T_0 > T_c$ , jedná se o fázový přechod prvního řádu.  $T_0$  je teplota, do které je daná fáze ještě termodynamicky stabilní.

Fázové přechody prvního řádu jsou většinou pomalé a spojené s přesunem atomů<sup>20</sup>. Difúzní procesy probíhají na dlouhé vzdálenosti (až několik stovek meziatomových vzdáleností) nebo krátké vzdálenosti (1-2 meziatomové vzdálenosti) a jsou typické pro slitiny. Difúzní proces na dlouhé vzdálenosti, vyžaduje rozpadnutí jednotné struktury v materiálu. Při fázové přeměně oceli dochází ke změně austenitu železa (FCC) na ferrit (BCC). Austenit může obsahovat až 8 % uhlíku, ale ferrit pouze 0,2 %. V oceli proto vzniká další nová fáze karbidu železa. Rychlost přeměny je dána rychlostí difúze uhlíkových atomů. Difúze na krátké vzdálenosti již nevede k rozložení struktury a je typická pro polymorfni přeměny v kovech. Difúze atomů je krok určující rychlost přeměny, proto pokud dojde ke změně teploty nadkritickou rychlostí dochází k martensitickému typu přechodu. Atomy se přesouvají pouze o část meziatomových vzdáleností, tedy stejné atomy spolu sousedí i po přechodu. Tato změna může nastat pouze koordinovaným pohybem atomů, rychlost fázové přeměny se může blížit až rychlosti zvuku v materiálu. Vyvolané pnutí v materiálu je kompenzováno vznikem dislokací nebo vnitřních dvojčat. Martenzit je tetragonální fáze vznikající při kalení oceli z austenitu.

### 2.3 Thermosalientní jev

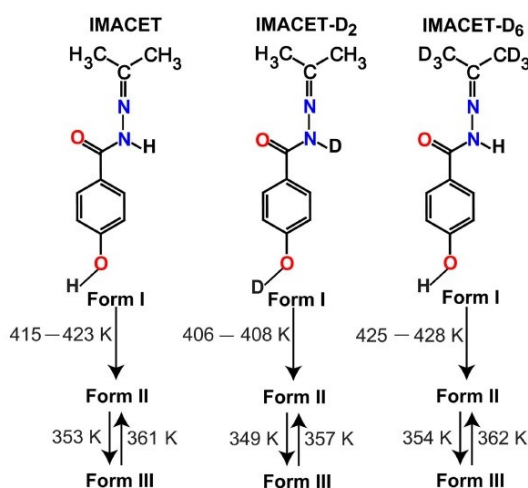
Thermosalience je jev, při kterém dochází k výskoku krystalu důsledkem změny teploty, a to až několik centimetrů. Nicméně tento jev nebyl podrobněji zkoumán a byl považován spíše za zajímavost. První publikace o „skákacích“ krystalech vyšly už v 80. letech minulého století. Prvním takto připraveným krystalem byl (fenylazofenyl)palladium hexafluoroacetoacetonát v roce 1983<sup>21</sup>.

Jedna z prvních krystalografických prací na skákajícím krystalu byla publikována v roce 1993<sup>22</sup>. Studovány byly fázové přechody (+/-)3,4-Di-O-acetyl-1,2,5,6-tetra-O-benzylmyo-inositolu. Bylo zjištěno, že právě přechod mezi fázemi II-III je spojen s thermosalientním chováním. Fázová změna II-III je doprovázena pouze malým posunutím molekul vůči sobě, prostorová grupa zůstává zachována ( $P2_1/c$ ). Byla zaznamenána hystereze mřížkových parametrů, přechod II→III nastával při cca 60 °C a zpětný přechod při 40 °C. Celková konformace molekuly byla v obou fázích podobná, nicméně muselo dojít k výrazné rotaci benzylové skupiny během fázového přechodu. Vodíkové vazby ve struktuře zůstaly zachovány. Nicméně molekula byla příliš komplikovaná, aby se podařilo uspokojivě vysvětlit jev „skákání“. Bylo navrženo, že společný pohyb bočních řetězců způsobuje makroskopický skok krystalu.

S rozvojem dostupnosti rozličných analytických metod, bylo v nedávné době publikováno několik prací, jejichž autoři se snažili objasnit příčinu thermosalience na molekulární úrovni<sup>23</sup>. Zároveň se zvýšil zájem o nové materiály schopné přeměnit tepelnou energii v mechanickou práci. Je známo, že tato vlastnost je typická pro kapalně krystalové a polymery obsahující azobenzen. Nicméně krystaly běžně nejsou schopny vydržet mechanické pnutí vzniklé mikroskopickými změnami mřížky a dochází k roztříštění jednotlivých krystalů. Byl studován fázový přechod oxitropium bromidu (OXTB), který je spojený s thermosalientním jevem. Fázový přechod vykazuje teplotní hysterezi a zachovává prostorovou grupu ( $P2_12_12_1$ ), nicméně dochází k anizotropní změně objemu elementární buňky o 80 Å<sup>3</sup>. Obě fáze se podařilo připravit z krystalizačních roztoků a analyzovat pomocí monokrystalové analýzy. Studium struktury odhalilo flexibilitu esterového můstku, protože molekuly se lišily v konformaci rozdílnou vzájemnou polohou hydroxy- a fenylové skupiny. Zvýšený tepelný pohyb atomů ve fenylovém kruhu, vysokoteplotní fáze OXTB ukazuje na určitou volnost ve struktuře. Protože thermosalientní přechod připomíná martenzitický přechod, měl by být spojen s mechanickým vlněním. Podařilo se změřit zvukovou vlnu, vznikající během fázového přechodu OXTB. Zvuková vlna je vyvolána společným posunem atomů uvnitř krystalu. Rychlost fázové přeměny byla odhadnuta na zhruba 10<sup>-7</sup> s. Dále bylo zjištěno, že neexistuje přímý vztah mezi umístěním krystalu a směrem skoku. Délka skoku pak byla větší při fázové přeměně spojené se zahříváním než s chlazením. Autoři práce došli k závěru, že thermosalientní jev má dvou krokový mechanismus. Nejdříve dochází ke změně konformace určitého procenta molekul. Tato konformace je nestabilní v dané krystalové struktuře a vytváří napětí, které se následně jednorázově uvolní během skoku a zároveň se molekuly vrátí do velmi podobné konformace vzhledem k výchozímu stavu.

Studium molekuly 1,2,4,5-tetrabrombenzenu (TBB) ovšem ukázalo, že nelze uplatnit výše popsany mechanismus<sup>24</sup>. TBB nemá rozdílné konformace molekuly. Nicméně fázová přeměna  $\beta \rightarrow \gamma$  je doprovázena anizotropní změnou objemu strukturní buňky a zachováním prostorové grupy  $P2_1/a$ <sup>25</sup>. Monokrystal obou fází se skládá z vrstev TBB, mezi nimiž není žádná vazebná interakce. Molekuly TBB jsou ale ve vrstvách propojeny velmi slabými interakcemi Br-Br a Br-H..Br. Elastičnost materiálu je tedy zaručena pootáčením molekuly TBB vzhledem k rovině vrstvy. Tím vzniká napětí, které je pak následně uvolněno současně s návratem molekul TBB blízko původní polohy. Díky tomu, že TBB krystaluje jako dvojčte, podařilo se připravit analogii bimetalového proužku. Pokud jedno z dvojčat prochází opatrnou fázovou přeměnou, která je spojena s makroskopickou změnou krystalu (důsledek změny strukturní buňky), celý dvojkystal se zohýbá podobně jako bimetalický proužek.

Nejnovější studie na krystalech *N'*-2-propylydenu-4-hydroxybenzohydrazidu (IMACET) a jeho deuterovaných analogů ukázala, že v tomto případě hrají velkou roli vodíkové vazby (síla interakce se mění u deuterovaných variant)<sup>26</sup>. Fázový přechod I $\rightarrow$ II je spojen s thermosalientním jevem, zároveň deuterece H atomů vodíkových vazeb, vede k mnohem většímu teplotnímu posunu u thermosalientního přechodu oproti reverzibilnímu přechodu II $\leftrightarrow$ III (Obrázek 1). Vodíkové vazby vykazují určitou flexibilitu a zpomalují fázovou přeměnu (vzniká vnitřní pnutí krystalu). Zároveň v soulasu s předchozími studiemi opět docházelo k anizotropní změně objemu strukturní buňky a makroskopické změně morfologie krystalu. DSC měření ukázalo, že thermosalientní fázový přechod I $\rightarrow$ II je ireverzibilní.

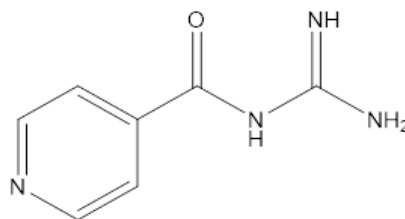


(Obrázek 1) Schéma fázových přechodů IMACET a deuterovaných analogů. Převzato z práce Strong and Anomalous Thermal Expansion Precedes the Thermosalient Effect in Dynamic Molecular Crystals, Panda, M. K. *et al. Sci. Rep.* **6**, 29610 (2016).

Struktury materiálů, jež vykazují thermosalientní přechod lze rozdělit do tří tříd<sup>27</sup>. Třída I zahrnuje rovinné a rigidní molekuly, struktura se skládá z vrstev a neobsahuje silné vodíkové vazby, příkladem je TBB. Thermosalientní jev je způsoben absencí jakékoliv silné intermolekulové interakce, která by absorbovala vnitřní napětí způsobené anizotropní deformací, a brzdila možnost molekulárních dislokací. Třída II zahrnuje objemné, flexibilní molekuly s mnoha substituenty navázané na centrálním jádře, potenciální místa pro silné vodíkové interakce jsou stericky nedostupná, příkladem je OXTB. Thermosalience je způsobena volností molekul v konformaci, kdy postupným zahříváním se mění konformace molekul do bodu, kdy vzniklé napětí je uvolněno přechodem do jiné fáze a dojde k prodloužení vzdálenosti mezi molekulami. Nové molekulární uspořádání je lépe přizpůsobeno nové konformaci a uvolní tak napětí. Poslední Třída III tvoří struktury, které mají silné vodíkové interakce, ale tvoří vrstevnaté struktury, příkladem je IMACET. Navrhnutým mechanismem thermosalience je kolektivní posunutí vrstev nad sebou.

### 3 Vybrané organické molekuly

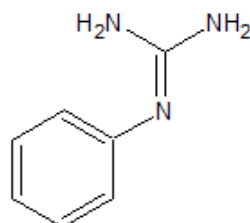
#### 3.1. *N*-carbamimidazolisonikotinamid (*N*-carbam)



(Obrázek 2) *N*-carbamimidazolisonikotinamid

*N*-carbam byl vytipován jako potenciální báze pro generování SHG. V literatuře nebyla tato báze prozkoumána a Cambridge Structure Database (CSD) neobsahuje žádnou strukturu této molekuly nebo její soli.

### 3.2. 1-fenylguanidin (PheG)



(Obrázek 3) 1-fenylguanidin

Guanidinium bylo studováno již v 90. letech, jako kation vhodný pro krystalizaci materiálů vykazujících SHG jev<sup>28</sup>. Byl připraven necentrosymetrický krystal L-hydrogenvinanu guanidinia, který dosahoval stejného SHG efektu jako močovina. Ve struktuře polyaniontových řetězců L-hydrogenvinanu se nacházely ortogonální kanálky, které obsadilo guanidinium. Stabilizace struktury byla ještě podpořena vodíkovými můstky. Guanidin díky svému Lewisovsky bazickému charakteru, je tedy vhodný pro tvorbu krystalové struktury s vodíkovými vazbami s různými organickými nebo anorganickými anionty.

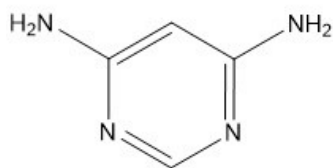
Deriváty guanidinu byly dále zkoumány, například N, N'-difenylguanidin. Mravenčan difenylguanidinia vykazoval 1,8x větší SHG efekt než standard KDP<sup>29</sup>. Krystal byl připraven smícháním ekvimolárního množství kyseliny a báze, ve směsi ethanol-voda. Prostorová grupa byla  $P2_1cn$ .

Chloristan N,N'-difenylguanidinia (DPGP), je zástupcem semiorganických NLO materiálů<sup>30</sup>. Krystalizace probíhala v roztoku voda-ethanol s ekvimolárním zastoupením kyseliny chloristé a DPGP. DPGP pak vykazovalo 1,4x větší SHG efekt než KDP.

Dalším derivátem byl N,N',N''trifenylguanidin (TPG), jehož soli s kyselinou mravenčí, benzoovou, a *m*-methoxy benzoovou, byly získány krystalizací z vodných roztoků kyseliny a TPG<sup>31</sup>. Soli krystalovaly v necentrosymetrických grupách, ale vykazovaly výrazně nižší SHG jev než močovina i než samotný TPG.

Byla publikována struktura monohydrátu uhličitanu bis(fenylguanidinia)<sup>32</sup>. Bezbarvé krystaly vhodné pro monokrystalovou analýzu, byly získány rekrystalizací za pokojové teploty z destilované vody. Prostorová grupa byla  $P2_1/c$ . Fenylguanidiniový kation navázaný pouze na uhličitán měl konformaci 54,2°, fenylguanidiniový kation spojený vodíkovými vazbami i s molekulou vody měl konformaci 79,7°.

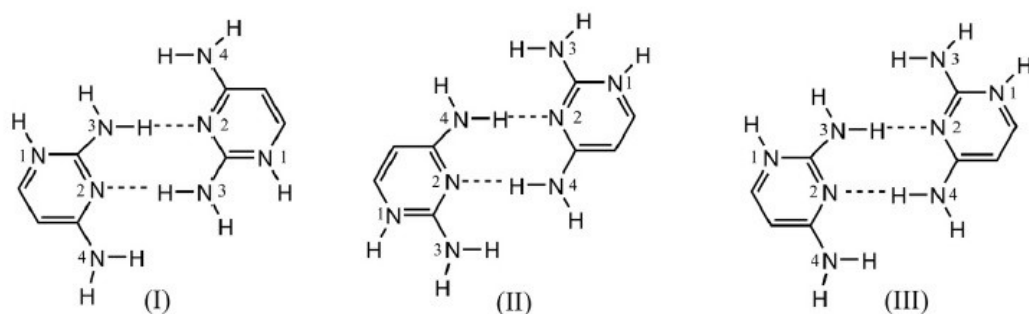
### 3.3. 4,6-diaminopyrimidin (DAP)



(Obrázek 4) 4,6-diaminopyrimidin

Na katedře anorganické chemie byly již dříve připraveny, určeny struktury a publikovány soli 4,6-diaminopyrimidinu (DAP) s prvními pěti dikarboxylovými kyselinami<sup>33</sup>. Krystalizace probíhala za pokojové teploty z vodných roztoků DAP a příslušné kyseliny. Všechny struktury obsahovaly centrum symetrie a byly proto nevhodné pro generování SHG. Interakce  $\pi$ - $\pi$  elektronů byla pouze u solí s kyselinou šťavelovou a malonovou, vyšší kyseliny mají již objemné anionty a dochází k velkému prostorovému oddělení mezi kationty DAP.

Byly připraveny a publikovány soli podobného derivátu 2,4-diaminopyrimidinu s anorganickými kyselinami<sup>34</sup>. Jednalo se o chlorečnan 2,4-DAP, tetrahydrát hydrogenfosforečnan 2,4-DAP, dihydrát selenanu 2,4-DAP a dusičnan 2,4-DAP, které krystalizovaly v triklinickém systému, prostorové grupě *P1*. Hemihydrát chloridu 2,4-DAP krystalizoval v centrosymetrické prostorové grupě *C2/c*. Krystalizace byla prováděna ve stechiometrickém poměru očekávaných solí, z vodných roztoků. Byly zjištěny tři motivy vodíkových vazeb mezi 2,4-DAP kationty (Obrázek 5). Motiv II se vyskytoval právě pouze u dusičnanu 2,4-DAP.



(Obrázek 5) Motivy vodíkových vazeb 2,4-DAP u solí s anorganickými kyselinami; obrázek je převzat z „The study of crystal structures and vibrational spectra of inorganic salts of 2,4-diaminopyrimidine., Matulková, I. et kol., J. Mol. Struct. 1103, 82–93 (2016).<sup>34</sup>.

## 4 Cíl práce

Cílem práce je připravit krystaly dusíkatých bází *N*-carbamimidazoylisonikotinamidu a 1-fenylguanidinu z vodných roztoků minerálních kyselin. Takto připravené krystaly následně charakterizovat pomocí rentgenové strukturní analýzy a její výsledky interpretovat. V případě necentrosymetrických krystalů poté zjistit jejich schopnost generovat druhou harmonickou frekvenci. Dále pokusit se objasnit thermosalientní jev pozorovaný během fázového přechodu dusičnanu 4,6-diaminopyrimidina pomocí rentgenové strukturní analýzy a diferenční kalorimetrie.

## 5 Experimentální část

### 5.1. Příprava krystalů

Krystalizační roztoky byly připraveny z předem zakoupených bází a připravených roztoků kyselin, souhrn v tabulce [Tabulka 1]. Roztok kyseliny byl přidán k rozpuštěné bázi v destilované vodě. Krystalizace probíhala z kádinek za laboratorní teploty. Souhrn krystalizačních roztoků jsou uvedeny v tabulkách pro *N*-carbam [Tabulka 2] a 1-fenylguanidin [Tabulka 3]. Byl učiněn pokus připravit fázi vzniklou kyselou hydrolyzou *N*-carbamu kyselinou sírovou (viz Výsledky) přímo, a to přidáním ekvimolárního množství kyseliny pyridin-4-karboxylové do vodného roztoku rozpuštěného hemiuhličitanu guanidinu s 2M kyselinou sírovou.

[Tabulka 1] Použité chemikálie

| Látka                          | Výrobce              |
|--------------------------------|----------------------|
| <i>N</i> -Carbam               | 99%, Sigma-Aldrich   |
| 1-fenylguanidin                | 99%, Sigma-Aldrich   |
| 2,4 diaminopyrimidin           | 99%, Sigma-Aldrich   |
| kyselina pyridin-4-karboxylová | 99%, Sigma-Aldrich   |
| kyselina boritá                | p.a., Lachema        |
| kyselina chlorovodíková        | 35%, p. a., Lach-Ner |
| kyselina dusičná               | 65%, p. a., Lach-Ner |
| kyselina fosforečná            | 85%, purum, Lachema  |
| kyselina sírová                | 96%, p. a., Lach-Ner |
| hemiuhličitan guanidinu        | 99%, Sigma-Aldrich   |

[Tabulka 2] Krystalizační roztoky *N*-Carbamu

| kyselina                            | poměr (B:K) | krystalizace |
|-------------------------------------|-------------|--------------|
| 2M HNO <sub>3</sub>                 | 1:1         | X            |
| 0.5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 1:2         | X            |
| 0.5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 1:1         | X            |
| 2M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | 2:1         | X            |
| 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 1:1         | ✓            |
| 2M HCl                              | 1:2         | X            |
| 2M HCl                              | 1:1         | X            |
| 0.5M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 1:1         | X            |

[Tabulka 3] Krystalizační roztoky PheG

| kyselina                            | poměr (B:K) | krystalizace |
|-------------------------------------|-------------|--------------|
| 2M HCl                              | 1:1         | X            |
| 2M HCl                              | 1:2         | X            |
| 2M HNO <sub>3</sub>                 | 1:1         | ✓            |
| 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 1:1         | ✓            |
| 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 2:1         | ✓            |
| 0.5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 1:1         | ✓            |
| 0.5M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 1:1         | ✓            |

Vysokoteplotní fáze DDAP (DDAP-HT) byla připravena dle již vyzkoušeného postupu na katedře, kdy byl přidán 2M roztok HNO<sub>3</sub> v ekvimolárním množství k rozpuštěnému DAP v destilované vodě. Krystalizace probíhala za laboratorní teploty. Nízkoteplotní fáze DDAP-LTkryst. byla připravena stejným postupem v 40% methanolu, poté byla kádinka uzavřena do exsikátoru s KOH jako sušidlem, krystalizace probíhala za teploty -20 °C.

## 5.2. Monokrystalová analýza

Vhodný krystal pro měření byl vybrán pod mikroskopem a následně změřen difraktometrem Nonius Kappa CCD s plošným detektorem ApexIII firmy BRUKER s grafitovým monochromátorem při vlnové délce 0,71073 Å (MoK $\alpha$ ) a chlazen kryostatem Cryostream Cooler 700, Oxford Cryosystems. Teploty měření jsou uvedeny u popisu jednotlivých struktur. Teplotní měření byla prováděna za postupného chlazení a následném ohřevu. Intensity difrací byly korigovány na absorpci metodou multi-sken programem

SAINT 32<sup>35</sup>, struktury byly řešeny přímými metodami SHELXT<sup>36</sup>, a upřesněny metodou nejmenších čtverců na  $F^2$  (SHELXL2018<sup>37</sup>) do konvergence. Grafické zobrazení struktury bylo provedeno v programu PLATON<sup>38</sup>. Atomy vodíku byly nalezeny na diferenční mapě elektronové hustoty. Ty z nich vázané na atom uhlíku byly přepočteny do ideálních poloh a upřesňovány s předpokladem tuhého tělesa. Jejich isotropní teplotní parametry byly fixovány na 1,2 násobek teplotního parametru příslušného atomu uhlíku. Atomy vodíku vázané na N a O byly v některých případech volně upřesněny s isotropními teplotními parametry. Výsledné cifry naměřených struktur lze nalézt v Příloze 1 k práci.

Krystalografická data pro vzorek síranu [GH, Hpyr-4karbx], (C<sub>6</sub>N<sub>1</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) (C<sub>1</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) (SO<sub>4</sub>), Mr = 280,27, ortorombická soustava, prostorová grupa *Pbca*. Mřížkové parametry  $a = 12.3639$  (4), Å,  $b = 13.1068$  (4) Å,  $c = 14.9954$  (5) Å, objem základní buňky  $V = 2430.02$  (14) Å<sup>3</sup>, počet vzorcových jednotek  $Z = 8$ . Vypočítaná hustota  $D_x = 1,532$  mg m<sup>-3</sup>. Bezbarvý krystal o rozměrech 0,81 x 0,72 x 0,70 mm byl upevněn na Lindemann kapiláru a měřen při teplotě 120(2) K. Data byla redukována na absorpci metodou multi-sken ( $\mu = 0,293$  mm<sup>-1</sup>). Celkový počet měřených difrakcí 7897 do maximálního úhlu ( $\theta_{max} = 27,5^\circ$ ), 2786 difrakcí bylo symetricky nezávislých ( $R_{int} = 0,020$ ) a 2354 pozorovaných dle kritéria  $I > 2\sigma(I)$ . Atomy vodíku na N a O byly izotropně upřesněny. Upřesnění konvergovalo ( $\Delta/\sigma_{max} = 0,001$ ) s výslednými *R*-faktory,  $R = 0,031$  pro pozorované difrakce a  $wR(F^2) = 0,088$ ,  $GOF = 1,06$  pro 211 upřesňovaných parametrů a všech 2786 difrakcí. Konečná mapa diferenční elektronové hustoty neobsahovala žádná maxima přiřaditelná atomům, zbytková maxima  $\Delta\rho_{max} = 0,27$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0,42$  e·Å<sup>-3</sup>.

Krystalografická data pro vzorek síranu [GH, Hpyr-4karbx]nc, (C<sub>6</sub>N<sub>1</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) (C<sub>1</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) (SO<sub>4</sub>), Mr = 280,27, monoklinická soustava, prostorová grupa *Pn*. Mřížkové parametry  $a = 7,0313$ (2) Å,  $b = 13,0819$ (3) Å,  $c = 12,7389$ (3) Å,  $\beta = 96,2140$ (10)°, objem základní buňky  $V = 1164,87$ (5) Å<sup>3</sup>, počet vzorcových jednotek  $Z = 4$ . Vypočítaná hustota  $D_x = 1,598$  mg m<sup>-3</sup>. Bezbarvý krystal o rozměrech 0,755 x 0,490 x 0,224 mm byl upevněn na Lindemann kapiláru a měřen při teplotě 150(2) K. Data byla redukována na absorpci metodou multi-sken ( $\mu = 0,307$  mm<sup>-1</sup>). Celkový počet měřených difrakcí 9250 do maximálního úhlu ( $\theta_{max} = 27,5^\circ$ ), 5095 difrakcí bylo symetricky nezávislých ( $R_{int} = 0,0286$ ) a 4744 pozorovaných dle kritéria  $I > 2\sigma(I)$ . Atomy vodíku na všech atomech byly nalezeny na diferenční mapě elektronové hustoty a přepočítány do poloh s idealizovanou geometrií. Upřesnění konvergovalo ( $\Delta/\sigma_{max} = 0,001$ ) s výslednými *R*-faktory,  $R = 0,0334$  pro pozorované difrakce a  $wR(F^2) = 0,0756$ ,  $GOF = 1,052$  pro 333 upřesňovaných parametrů a všech 5095 difrakcí.

Konečná mapa diferenční elektronové hustoty neobsahovala žádná maxima přiřaditelná atomům, zbytková maxima  $\Delta\rho_{max} = 0,210$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0,403$  e.Å<sup>-3</sup>.

Krystalografická data pro vzorek dusičnanu 1-fenylguanidinia, (C<sub>7</sub>N<sub>3</sub>H<sub>10</sub>) (N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>), Mr = 198,19, triklinická soustava, prostorová grupa *P*-1. Mřížkové parametry  $a = 6,9503(3)$  Å,  $b = 7,1105(3)$  Å,  $c = 10,6990(5)$  Å,  $\alpha = 92,744(2)^\circ$ ,  $\beta = 107,8000(10)^\circ$ ,  $\gamma = 113,8580(10)^\circ$ , objem základní buňky  $V = 451,40(3)$  Å<sup>3</sup>, počet vzorcových jednotek  $Z = 2$ . Vypočítaná hustota  $D_x = 1,458$  mg m<sup>-3</sup>. Bezbarvý krystal o rozměrech 1,064 x 0,567 x 0,438 mm byl upevněn na Lindemann kapiláru a měřen při teplotě 150(2) K. Data byla redukována na absorpci metodou multi-sken ( $\mu = 0,116$  mm<sup>-1</sup>). Celkový počet měřených difrakcí 3812 do maximálního úhlu ( $\theta_{max} = 27,5^\circ$ ), 1971 difrakcí bylo symetricky nezávislých ( $R_{int} = 0,0207$ ) a 1816 pozorovaných dle kritéria  $I > 2\sigma(I)$ . Atomy vodíku na N byly izotropně upřesněny. Upřesnění konvergovalo ( $\Delta/\sigma_{max} = 0,001$ ) s výslednými *R*-faktory,  $R = 0,0346$  pro pozorované difrakce a  $wR(F^2) = 0,0919$ ,  $GOF = 1,045$  pro 168 upřesňovaných parametrů a všech 1971 difrakcí. Konečná mapa diferenční elektronové hustoty neobsahovala žádná maxima přiřaditelná atomům, zbytková maxima  $\Delta\rho_{max} = 0,319$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0,214$  e.Å<sup>-3</sup>.

Krystalografická data pro vzorek dihydrogenfosforečnanu 1-fenylguanidinia, (C<sub>7</sub>N<sub>3</sub>H<sub>12</sub>) (P<sub>1</sub>O<sub>4</sub>), Mr = 233,25, Mr = 233,17, ortorombická soustava, prostorová grupa *Pbca* Mřížkové parametry  $a = 9,9822(3)$ ,  $b = 7,7094(2)$  Å,  $c = 26,7087(9)$  Å, objem základní buňky  $V = 2055,42(11)$  Å<sup>3</sup>, počet vzorcových jednotek  $Z = 8$ . Vypočítaná hustota  $D_x = 1,507$  mg m<sup>-3</sup>. Bezbarvý krystal o rozměrech 1,727 x 1,425 x 0,220 mm byl upevněn na Lindemann kapiláru a měřen při teplotě 150(2) K. Data byla redukována na absorpci metodou multi-sken ( $\mu = 0,267$  mm<sup>-1</sup>). Celkový počet měřených difrakcí 9832 do maximálního úhlu ( $\theta_{max} = 27,5^\circ$ ), 2338 difrakcí bylo symetricky nezávislých ( $R_{int} = 0,0153$ ) a 2088 pozorovaných dle kritéria  $I > 2\sigma(I)$ . Atomy vodíku na N a O byly izotropně upřesněny. Upřesnění konvergovalo ( $\Delta/\sigma_{max} = 0,001$ ) s výslednými *R*-faktory,  $R = 0,0350$  pro pozorované difrakce a  $wR(F^2) = 0,0766$ ,  $GOF = 1,073$  pro 184 upřesňovaných parametrů a všech 2338 difrakcí. Konečná mapa diferenční elektronové hustoty neobsahovala žádná maxima přiřaditelná atomům, zbytková maxima  $\Delta\rho_{max} = 0,280$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0,420$  e.Å<sup>-3</sup>.

Krystalografická data pro vzorek hydrogensíranu 1-fenylguanidinia, (C<sub>7</sub>N<sub>3</sub>H<sub>10</sub>) (H<sub>1</sub>S<sub>1</sub>O<sub>4</sub>), Mr = 233,25, monoklinická soustava, prostorová grupa *P*2<sub>1</sub>/*c*, Mřížkové parametry  $a = 9,3753(8)$  Å,  $b = 25,934(2)$  Å,  $c = 13,1527(11)$  Å,  $\beta = 108,809(2)^\circ$ , objem základní buňky  $V = 3027,2(4)$  Å<sup>3</sup>, počet vzorcových jednotek  $Z = 12$ . Vypočítaná hustota  $D_x = 1,535$  mg m<sup>-3</sup>. Bezbarvý krystal o rozměrech 1,286 x 0,986 x 0,514 mm byl upevněn na Lindemann kapiláru a měřen při teplotě 150(2) K. Data byla redukována na absorpci metodou

multi-sken ( $\mu = 0,320 \text{ mm}^{-1}$ ). Celkový počet měřených difrakcí 24 744 do maximálního úhlu ( $\theta_{max} = 27,5^\circ$ ), 7012 difrakcí bylo symetricky nezávislých ( $R_{int} = 0,0171$ ) a 6275 pozorovaných dle kritéria  $I > 2\sigma(I)$ . Atomy vodíku na N a O byly nalezeny na diferenční mapě elektronové hustoty a upřesňovány za předpokladu tuhého tělesa. Upřesnění konvergovalo ( $\Delta/\sigma_{max} = 0,001$ ) s výslednými  $R$ -faktory,  $R = 0,0367$  pro pozorované difrakce a  $wR(F^2) = 0,0829$ ,  $GOF = 1,043$  pro 406 upřesňovaných parametrů a všech 7012 difrakcí. Konečná mapa diferenční elektronové hustoty neobsahovala žádná maxima přiřaditelná atomům, zbytková maxima  $\Delta\rho_{max} = 0,317$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0,434 \text{ e.Å}^{-3}$ .

Krystalografická data pro vzorek síranu bis1-fenylguanidinia,  $2(\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_{10}) (\text{S}_1\text{O}_4)$ ,  $M_r = 368,42$ , , monoklinická soustava, prostorová grupa  $P2_1/c$ , Mřížkové parametry  $a = 21,6274(7) \text{ Å}$ ,  $b = 7,0732(2) \text{ Å}$ ,  $c = 24,8283(9) \text{ Å}$ ,  $\beta = 104,8570(10)^\circ$ , objem základní buňky  $V = 3669,94(15) \text{ Å}^3$ , počet vzorcových jednotek  $Z = 8$ . Vypočítaná hustota  $D_x = 1,333 \text{ mg m}^{-3}$ . Bezbarvý krystal o rozměrech  $0,999 \times 0,288 \times 0,170 \text{ mm}$  byl upevněn na Lindemann kapiláru a měřen při teplotě  $150(2) \text{ K}$ . Data byla redukována na absorpci metodou multi-sken ( $\mu = 0,208 \text{ mm}^{-1}$ ). Celkový počet měřených difrakcí 51 812 do maximálního úhlu ( $\theta_{max} = 27,5^\circ$ ), 8440 difrakcí bylo symetricky nezávislých ( $R_{int} = 0,0263$ ) a 6722 pozorovaných dle kritéria  $I > 2\sigma(I)$ . Atomy vodíku na N byly izotropně upřesněny. Upřesnění konvergovalo ( $\Delta/\sigma_{max} = 0,001$ ) s výslednými  $R$ -faktory,  $R = 0,0509$  pro pozorované difrakce a  $wR(F^2) = 0,0974$ ,  $GOF = 1,032$  pro 587 upřesňovaných parametrů a všech 8360 difrakcí. Konečná mapa diferenční elektronové hustoty neobsahovala žádná maxima přiřaditelná atomům, zbytková maxima  $\Delta\rho_{max} = 0,316$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0,550 \text{ e.Å}^{-3}$ .

Krystalografická data pro vzorek monohydrátu uhličitanu bisfenylguanidinia,  $2(\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_{10}) (\text{C}_1\text{O}_3) (\text{H}_2\text{O}_1)$ ,  $M_r = 350,38$ , , monoklinická soustava, prostorová grupa  $P2_1/c$ , Mřížkové parametry  $a = 13,0255(4) \text{ Å}$ ,  $b = 10,6274(3) \text{ Å}$ ,  $c = 13,0141(4) \text{ Å}$ ,  $\beta = 106,5480(10)^\circ$ , objem základní buňky  $V = 1726,89(9) \text{ Å}^3$ , počet vzorcových jednotek  $Z = 4$ . Vypočítaná hustota  $D_x = 1,348 \text{ mg m}^{-3}$ . Bezbarvý krystal o rozměrech  $0,387 \times 0,377 \times 0,350 \text{ mm}$  byl upevněn na Lindemann kapiláru a měřen při teplotě  $150(2) \text{ K}$ . Data byla redukována na absorpci metodou multi-sken ( $\mu = 0,100 \text{ mm}^{-1}$ ). Celkový počet měřených difrakcí 26 628 do maximálního úhlu ( $\theta_{max} = 27,5^\circ$ ), 3971 difrakcí bylo symetricky nezávislých ( $R_{int} = 0,0211$ ) a 3275 pozorovaných dle kritéria  $I > 2\sigma(I)$ . Všechny atomy vodíku byly izotropně upřesněny. Upřesnění konvergovalo ( $\Delta/\sigma_{max} = 0,001$ ) s výslednými  $R$ -faktory,  $R = 0,0452$  pro pozorované difrakce a  $wR(F^2) = 0,0919$ ,  $GOF = 1,004$  pro 314 upřesňovaných parametrů a všech 3971 difrakcí. Konečná mapa diferenční elektronové hustoty neobsahovala žádná maxima přiřaditelná atomům, zbytková maxima  $\Delta\rho_{max} = 0,228$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0,239 \text{ e.Å}^{-3}$ .

Krystalografická data pro vzorek vysokoteplotní fáze dusičnanu 4,6-diaminopyrimidina, (C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>H<sub>7</sub>) (N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>), Mr = 173,15, monoklinická soustava, prostorová grupa *P2<sub>1</sub>/c*, Mřížkové parametry  $a = 20,7781(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,8831(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 18,5527(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,9670(10)^\circ$ , objem základní buňky  $V = 3752,33 \text{ \AA}^3$ , počet vzorcových jednotek  $Z = 20$ . Vypočítaná hustota  $D_x = 1,532 \text{ mg m}^{-3}$ . Bezbarvý krystal o rozměrech 0,940 x 0,820 x 0,640 mm byl upevněn mezi do sebe zasunuté Lindemannovy kapiláry a měřen při teplotě 230(2) K. Data byla redukována na absorpci metodou multi-sken ( $\mu = 0,131 \text{ mm}^{-1}$ ). Celkový počet měřených difrakcí 19 445 do maximálního úhlu ( $\theta_{max} = 26,0^\circ$ ), 7329 difrakcí bylo symetricky nezávislých ( $R_{int} = 0,0283$ ) a 5378 pozorovaných dle kritéria  $I > 2\sigma(I)$ . Atomy vodíku na všech atomech byly nalezeny na diferenční mapě elektronové hustoty a přepočítány do poloh s idealizovanou geometrií. Upřesnění konvergovalo ( $\Delta/\sigma_{max} = 0,001$ ) s výslednými R-faktory,  $R = 0,0645$  pro pozorované difrakce  $wR(F^2) = 0,1171$ ,  $GOF = 1,020$  pro 549 upřesňovaných parametrů a všech 7329 difrakcí. Konečná mapa diferenční elektronové hustoty neobsahovala žádná maxima přiřaditelná atomům, zbytková maxima  $\Delta\rho_{max} = 0,368$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0,285 \text{ e.\AA}^{-3}$ .

Krystalografická data pro vzorek nízkoteplotní fáze dusičnanu 4,6-diaminopyrimidina, (C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>H<sub>7</sub>) (NO<sub>3</sub>), Mr = 173,15, monoklinická soustava, prostorová grupa *P2<sub>1</sub>/c*, Mřížkové parametry  $a = 7,741(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,872(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,758(4) \text{ \AA}$ , objem základní buňky  $V = 763,5(4) \text{ \AA}^3$ , počet vzorcových jednotek  $Z = 4$ . Vypočítaná hustota  $D_x = 1,506 \text{ mg m}^{-3}$ . Bezbarvý krystal o rozměrech 0,940 x 0,820 x 0,640 mm byl upevněn mezi do sebe zasunuté Lindemannovy kapiláry a měřen při teplotě 150(2) K. Data byla redukována na absorpci metodou multi-sken ( $\mu = 0,129 \text{ mm}^{-1}$ ). Celkový počet měřených difrakcí 3690 do maximálního úhlu ( $\theta_{max} = 27,5^\circ$ ), 1678 difrakcí bylo symetricky nezávislých ( $R_{int} = 0,0674$ ) a 1093 pozorovaných dle kritéria  $I > 2\sigma(I)$ . Atomy vodíku na všech atomech byly nalezeny na diferenční mapě elektronové hustoty a přepočítány do poloh s idealizovanou geometrií. Upřesnění konvergovalo ( $\Delta/\sigma_{max} = 0,001$ ) s výslednými R-faktory,  $R = 0,0986$  pro pozorované difrakce a  $wR(F^2) = 0,2165$ ,  $GOF = 1,068$  pro 109 upřesňovaných parametrů a všech 1678 difrakcí. Konečná mapa diferenční elektronové hustoty neobsahovala žádná maxima přiřaditelná atomům, zbytková maxima  $\Delta\rho_{max} = 0,421$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0,335 \text{ e.\AA}^{-3}$ .

Krystalografická data pro vzorek nízkoteplotní fáze (z krystalizace) dusičnanu 4,6-diaminopyrimidina, (C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>H<sub>7</sub>) (N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>), Mr = 173,15, , monoklinická soustava, prostorová grupa *P2<sub>1</sub>/c*, Mřížkové parametry  $a = 7,781(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,905(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,803(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 128,504(15)^\circ$ , objem základní buňky  $V = 772,2(5) \text{ \AA}^3$ , počet vzorcových

jednotek  $Z = 4$ . Vypočítaná hustota  $D_x = 1,489 \text{ mg m}^{-3}$ . Bezbarvý krystal o rozměrech  $1,238 \times 0,617 \times 0,640 \text{ mm}$  byl po vyjmutí z lednice na podchlazenou Petriho misku urychleně vybrán pod mikroskopem, přichycen na Lindemanovu kapiláru a umístěn na difraktometr do teploty  $250\text{K}$  (tato operace trvala do 3 minut). Data uvedená v této části jsou z měření při teplotě  $150(2) \text{ K}$ . Data byla redukována na absorpci metodou multi-sken ( $\mu = 0,127 \text{ mm}^{-1}$ ). Celkový počet měřených difrakcí 4823 do maximálního úhlu ( $\theta_{max} = 27,5^\circ$ ), 1655 difrakcí bylo symetricky nezávislých ( $R_{int} = 0,0165$ ) a 1476 pozorovaných dle kritéria  $I > 2\sigma(I)$ . Atomy vodíku na všech atomech byly nalezeny na diferenční mapě elektronové hustoty a přepočítány do poloh s idealizovanou geometrií. Upřesnění konvergovalo ( $\Delta/\sigma_{max} = 0,001$ ) s výslednými  $R$ -faktory,  $R = 0,0335$  pro pozorované difrakce a  $wR(F^2) = 0,0843$ ,  $GOF = 1,078$  pro 138 upřesňovaných parametrů a všech 1655 difrakcí. Konečná mapa diferenční elektronové hustoty neobsahovala žádná přiřaditelná atomům, zbytková maxima  $\Delta\rho_{max} = 0,284$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0,296 \text{ e.Å}^{-3}$ .

### 5.3. Polykrystalová analýza

Vzorek DDAP byl nadrcen na prášek a měřen v kapiláře, z důvodu výskoku krystalu během fázového přechodu  $\text{HT} \rightarrow \text{LT}$ . Měření probíhalo na difraktometru Rigaku Smartlab v Bragg-Brentanově uspořádání, při  $\text{Cu K}\alpha$ , v rozsahu  $2\Theta = 5\text{-}45^\circ$ . Difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí cifů monokrystalové analýzy v softwaru Fullprof<sup>39</sup> pro upřesňování polykrystalových difraktogramů. s grafickým pluginem WinPLOTt<sup>40</sup>. Difraktogramy a vyhodnocení jsou přiloženy v Příloze 2.

### 5.4. Vibrační spektroskopie

Infračervená spektra byla změřena za pokojové teploty metodou DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) na FTIR spektrometru Thermo Scientific Nicolet 6700 s rozlišením  $2 \text{ cm}^{-1}$ , v rozsahu  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Vzorek byl homogenizován spolu s KBr práškem (v poměru cca 1:20).

Ramanova spektra na jednotlivých krystalech byla změřena pomocí Ramanova mikroskopu Thermo Scientific DXR Raman Microscope v rozsahu  $50\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$  s rozlišením  $3 \text{ cm}^{-1}$ , výkon laseru byl  $10 \text{ mW}$ , záření mělo vlnovou délku  $780 \text{ nm}$ . Spektrometr byl kalibrován za použití emisních linií neonu (kalibrace vlnové délky), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardních zdrojů bílého světla (kalibrace

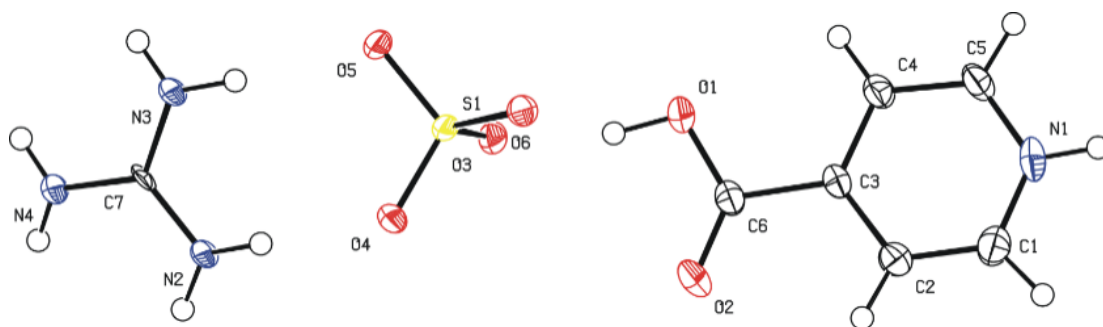
intenzity). Vibrační spektroskopie byla zaměřena na ucelenější skupinu látek obsahující fenyguanidin.

## 6 Výsledky a diskuze

### 6.1. Síran *N*-carbamidazoylisonikotinamidu

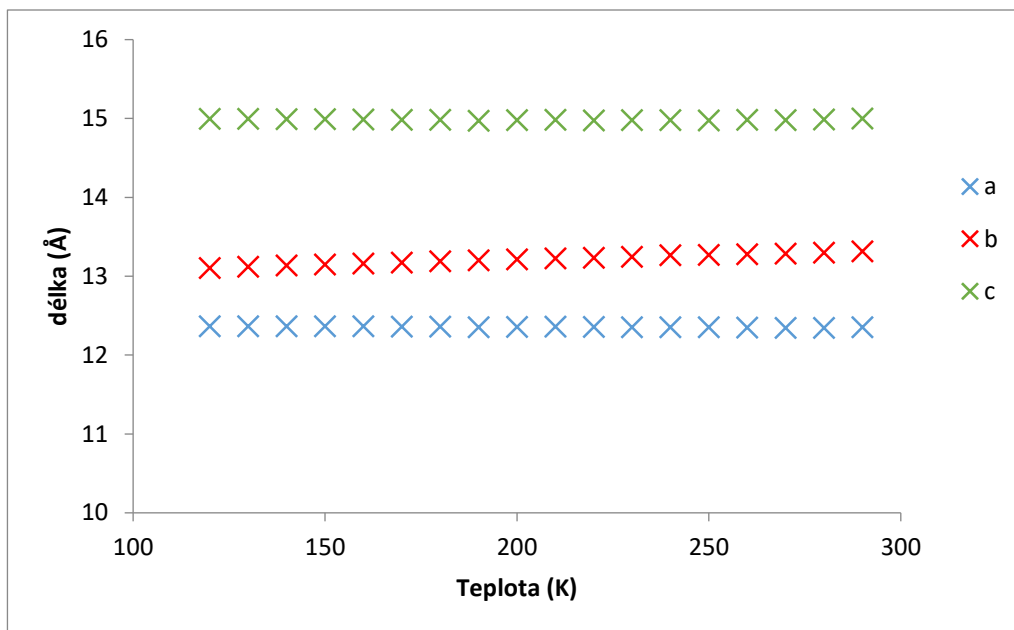
#### Strukturní analýza

Strukturní motiv bezbarvého krystalu síranu *N*-carbamu, ukázal, že došlo ke kyselé hydrolyze *N*-carbamu, za vzniku guanidinu (G) a kyseliny pyridin-4-karboxylové (pyr-4-karbx) (Obrázek 6). Jedná se tedy o krystal složený ze tří molekul, struktura je centrosymetrická krystaluje v prostorové grupě (*Pbca*).



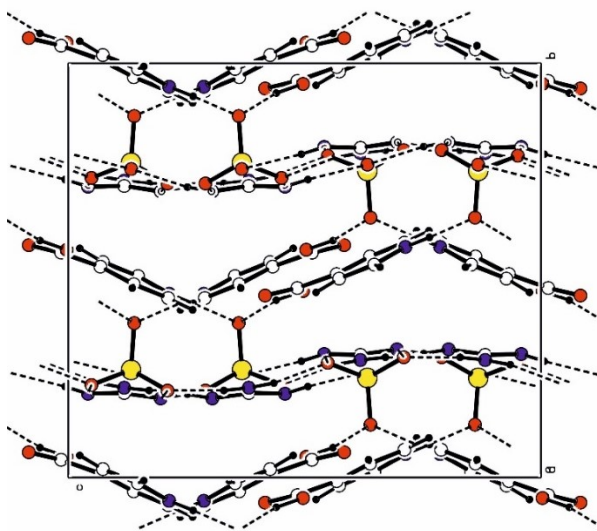
(Obrázek 6) Strukturní motiv krystalu síranu [GH, Hpyr-4-karbx],  $T = 150$  K, Teplotní parametry jsou nakresleny na hladině pravděpodobnosti 50 %.

Jelikož existuje i necentrosymetrická modifikace této látky, byl krystal změřen v teplotním rozsahu 120–280 K, velikost kroku byla 10 K. V rozmezí těchto teplot však nebyl zaznamenán žádný fázový přechod. Změna mřížkových parametrů je tedy lineární s teplotou, daná teplotní roztažností krystalu (Obrázek 7).



(Obrázek 7) Mřížkové parametry síranu [GH, Hpyr-4-karbx] (*Pbca*), T = 120-280 K.

Ve struktuře nacházíme GH a Hpyr-4-karbx vrstvu, propojené skrz vodíkové můstky díky tetraedru síranového aniontu (Obrázek 8). Síranové anionty nejsou propojené mezi sebou. Guanidiniové kationty jsou ve vrstvě propojené mezi sebou skrz vodíkové vazby na síranovém aniontu, oproti tomu vrstva 4-karboxypyrimidinia tvoří řady, které nejsou mezi sebou propojené skrz vodíkové vazby.



(Obrázek 8) Pohled dle mřížkového parametru *a*, na strukturální buňku síranu [GH,Hpyr-4-karbx], lze vidět propojené vrstvy GH a Hpyr-4-karbx.

V síranovém aniontu nejsou všechny vazby S–O ekvivalentní, vazba S1–O3 je delší o zhruba 0,03 Å [Tabulka 4]. Tento kyslíkový atom tvoří dva vodíkové můstky s jednou molekulou Hpyr-4-karbx skrz kyselý kyslík O1 a druhé molekuly skrz dusík N1 [Tabulka 5]. Důvodem prodloužení vazby S1-O3 a její zeslabení jsou silnější vodíkové vazby. V případě dusíku N1 je to kvůli podílení se jeho valenčních elektronů na aromatickém systému. Vazba O1-H6...O3 je silná, protože se jedná o homonukleární vodíkovou vazbu.

Při porovnání vazeb uvnitř konjugovaného systému a samotného aromatického kruhu Hpyr-4-karbx s kyselinou isonikotinovou, lze pozorovat zvýraznění deformace symetrie kruhu<sup>41</sup>.

[Tabulka 4] Délky vazeb síranového aniontu v síranu [GH, Hpyr-4-karb].

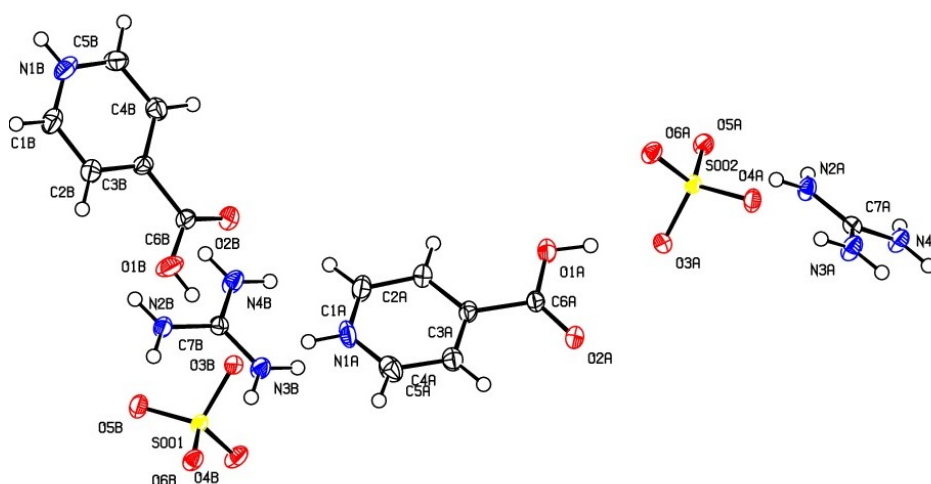
| S1– | Délka vazby (Å) |
|-----|-----------------|
| O5  | 1,465(1)        |
| O6  | 1,470(1)        |
| O4  | 1,471(1)        |
| O3  | 1,508(1)        |

[Tabulka 5] Vodíkové vazby ve struktuře v síranu [GH, Hpyr-4-karb].

| D-H...A                  | D-H (Å)  | H...A (Å) | D...A (Å) | <(DHA) (°) |
|--------------------------|----------|-----------|-----------|------------|
| O1-H6...O3               | 0,89 (2) | 1,70 (2)  | 2,594 (1) | 173 (2)    |
| N1-H1...O3 <sup>a</sup>  | 0,88 (2) | 1,76 (2)  | 2,633 (2) | 175 (2)    |
| N2-H7...O4               | 0,83 (2) | 2,07 (2)  | 2,895 (2) | 173 (2)    |
| N3-H10...O4 <sup>b</sup> | 0,85 (2) | 2,08 (2)  | 2,926 (2) | 172 (2)    |
| N3-H9...O5               | 0,88 (2) | 2,05 (2)  | 2,930 (2) | 173 (2)    |
| N4-H12...O5 <sup>c</sup> | 0,86 (2) | 2,12 (2)  | 2,977 (2) | 177(2)     |
| N2-H8...O6 <sup>c</sup>  | 0,80 (2) | 2,13 (2)  | 2,931 (2) | 172 (2)    |
| N4-H11...O6 <sup>b</sup> | 0,85 (2) | 2,06 (2)  | 2,915 (2) | 177 (1)    |

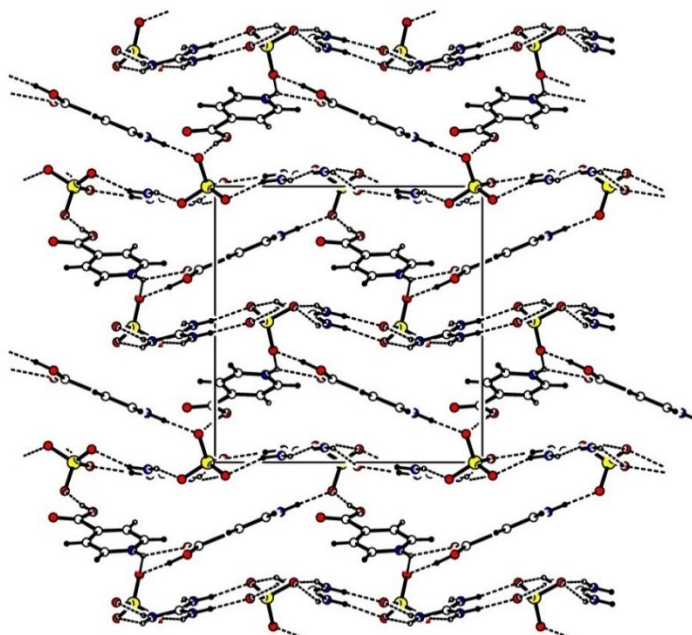
Symetrie: a)  $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ ; b)  $x+1/2, y, -z+1/2$ ; c)  $x, -y+3/2, z-1/2$

Ve vzorku vzniklém hydrolyzou *N*-carbamu kyselinou sírovou, se tvoří i druhá modifikace předchozí látky. Struktura krystalizovala v necentrosymetrické grupě *Pn*. Bohužel se ji nepodařilo znovu připravit z krystalizačních roztoků *N*-carbam a kyseliny sírové. Krystalizační roztoky připravené z kyseliny pyrimidin-4-karboxylové, kyseliny sírové a guanidinu vedly také pouze k centrosymetrické struktuře *Pbca*. Strukturní motiv síranu [GH, Hpyr-4-karbx]<sub>n</sub>c jsou dvě iontové trojce, síranu, guanidinia a Hpyr-4-karbx (Obrázek 9).



(Obrázek 9) Strukturální motiv krystalu síranu [GH, Hpyr-4-karbx]nc, T = 150K, Teplotní parametry jsou nakresleny na hladině pravděpodobnosti 50 %.

Struktura obsahuje vrstvy guanidiniových kationtů a Hpyr-4-karbx vzájemně propojené skrz vodíkové můstky přes síranový aniont (Obrázek 10) Vodíkové vazby ve struktuře shrnuje tabulka [Tabulka 6]. Guanidinová vrstva stejně jako v *Pbca* je provázána vodíkovými vazbami přes kyslíkové atomy síranového aniontu. Vrstva Hpyr-4-karbx, ale obsahuje slabou vodíkovou interakci oproti struktuře *Pbca*, mezi N1B dusíkem a O2A kyslíkem. Tato interakce konkuruje vodíkové interakci NB-H4B...O3A, přítomné i v *Pbca* struktuře. Obě interakce jsou srovnatelně silné a pod ostrým úhlem. Délky vazeb v síranových aniontech shrnuje tabulka [Tabulka 7], efekt prodloužení délky S-O3, kvůli silnějším vodíkovým vazbám lze pozorovat i v necentrosymetrické struktuře.



(Obrázek 10) Pohled podle osy **a**, na strukturní buňku síranu [GH, Hpyr-4-karbx]<sub>nc</sub>, lze vidět vrstvy GH a Hpyr-4-karbx.

[Tabulka 6] Vodíkové vazby ve struktuře síranu [GH, Hpyr-4-karbx]<sub>nc</sub>.

| D-H...A                     | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | <(DHA) (°) |
|-----------------------------|---------|-----------|-----------|------------|
| N1B-H4B...O2A <sup>a</sup>  | 0,83    | 2,194     | 2,810(3)  | 131        |
| N1B-H4B...O3A <sup>a</sup>  | 0,83    | 2,197     | 2,871(3)  | 138        |
| O1A-H1A...O3A               | 0,95    | 1,571     | 2,521(3)  | 175        |
| N3A-H3AA...O4A              | 0,88    | 2,051     | 2,920(4)  | 169        |
| N4A-H4AB...O4A <sup>b</sup> | 0,88    | 2,097     | 2,914(3)  | 154        |
| N2A-H2AA...O5A              | 0,88    | 2,013     | 2,883(3)  | 170        |
| N4A-H4AA...O5A <sup>c</sup> | 0,88    | 2,106     | 2,959(3)  | 163        |
| N2A-H2AB...O6A <sup>c</sup> | 0,88    | 2,051     | 2,892(3)  | 160        |
| N3A-H3AB...O6A <sup>c</sup> | 0,88    | 2,152     | 2,940(4)  | 149        |
| O1B-H1B...O3B               | 0,79    | 1,769     | 2,546(3)  | 169        |
| N1A-H4A...O3B               | 0,88    | 1,776     | 2,649(3)  | 171        |
| N3B-H3BB...O4B <sup>d</sup> | 0,88    | 2,002     | 2,877(3)  | 173        |
| N4B-H4BB...O4B <sup>e</sup> | 0,88    | 2,009     | 2,853(3)  | 160        |
| N4B-H4BA...O5B <sup>d</sup> | 0,88    | 2,068     | 2,901(3)  | 158        |
| N2B-H2BB...O5B              | 0,88    | 2,068     | 2,926(3)  | 165        |
| N3B-H3BA...O6B <sup>f</sup> | 0,88    | 2,079     | 2,943(3)  | 167        |
| N2B-H2BA...O6B <sup>e</sup> | 0,88    | 2,103     | 2,931(3)  | 156        |

Symetrie: a)  $x+1, y, z-1$ ; b)  $x+1/2, -y+1, z+1/2$ ; c)  $x-1/2, -y+1, z+1/2$ ; d)  $x+1/2, -y, z+1/2$ ; e)  $x+1, y, z$ ; f)  $x+1/2, -y, z+1/2$ .

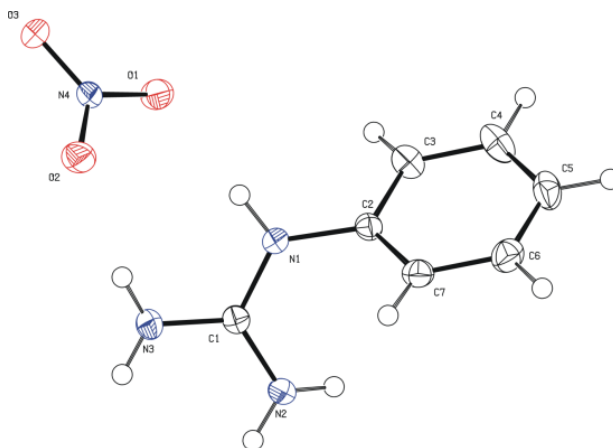
[Tabulka 7] Délky vazeb síranového aniontu v síranu [GH, Hpyr-4-karbx]nc.

| S002– | Délka vazeb (Å) | S001– | Délka vazeb (Å) |
|-------|-----------------|-------|-----------------|
| O5A   | 1,469(3)        | O6B   | 1,466(3)        |
| O4A   | 1,476(2)        | O5B   | 1,471(2)        |
| O6A   | 1,476(2)        | O4B   | 1,474(2)        |
| O3A   | 1,500(2)        | O3B   | 1,505(2)        |

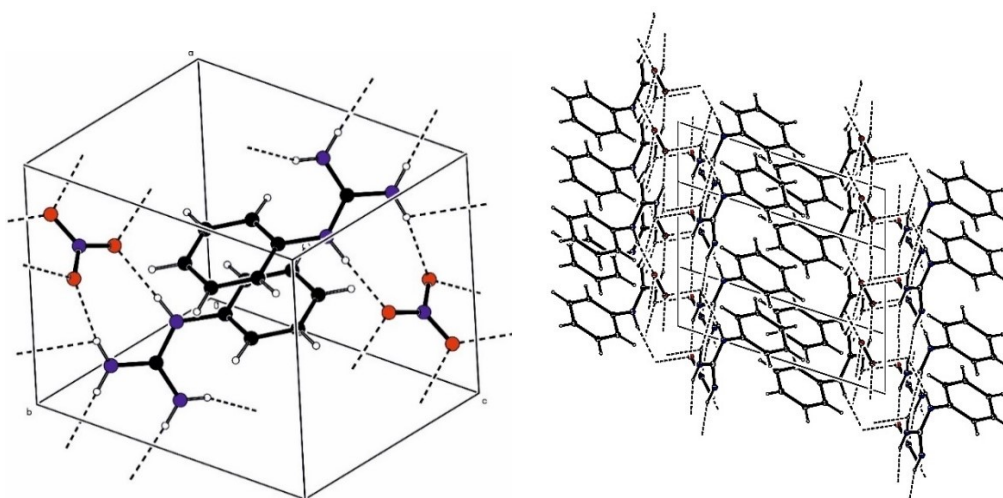
## 6.2. Dusičnan fenylguanidinu (PheGH-NO<sub>3</sub>)

### Strukturální analýza

Strukturálním motivem je iontový pár kyseliny a báze (Obrázek 11). PheGH<sup>+</sup> je v konformaci kdy torzní úhel C1N1C2C7 je 53°. Bezbarvý krystal PheGHNO<sub>3</sub> vykazuje pouze centrum symetrie (*P*-1) (Obrázek 12).



(Obrázek 11) Strukturální motiv PheGH-NO<sub>3</sub>, T = 150 K, Teplotní parametry jsou nakresleny na hladině pravděpodobnosti 50 %.



(Obrázek 12) Strukturální buňka PheGH-NO<sub>3</sub>, vrstvy PheGH<sup>+</sup> a dusičnanového aniontu.

Struktura obsahuje vrstvy guanidiniového kationtu provázaného skrz dusičnanový anion a vrstvu fenylových kruhů, které vzájemně nejsou provázány, nicméně dochází k posunuté sandwichové  $\pi$ - $\pi$  interakci (obrázek 12).

Dusičnanový anion nemá všechny vazby stejně dlouhé, lze pozorovat korelace mezi silou vazeb N–O a vodíkových vazeb N–H [Tabulka 8, 9]. Nejsilnější vazba N1–O3 je způsobena tím, že atom O3 se podílí pouze na jedné vodíkové vazbě. Vzdálenost N3-H3AA...O3 je sice 2,937 Å, ale úhel této vazby by byl 106,6 °, a je tedy již příliš ostrý na vodíkovou vazbu. Vazby C1-N v PheGH<sup>+</sup> jsou ekvivalentní.

[Tabulka 8] Vazebné délky dusičnanového aniontu v PheGH-NO<sub>3</sub>.

| N4– | Délka vazby (Å) |
|-----|-----------------|
| O3  | 1,238(1)        |
| O2  | 1,253(1)        |
| O1  | 1,261(1)        |

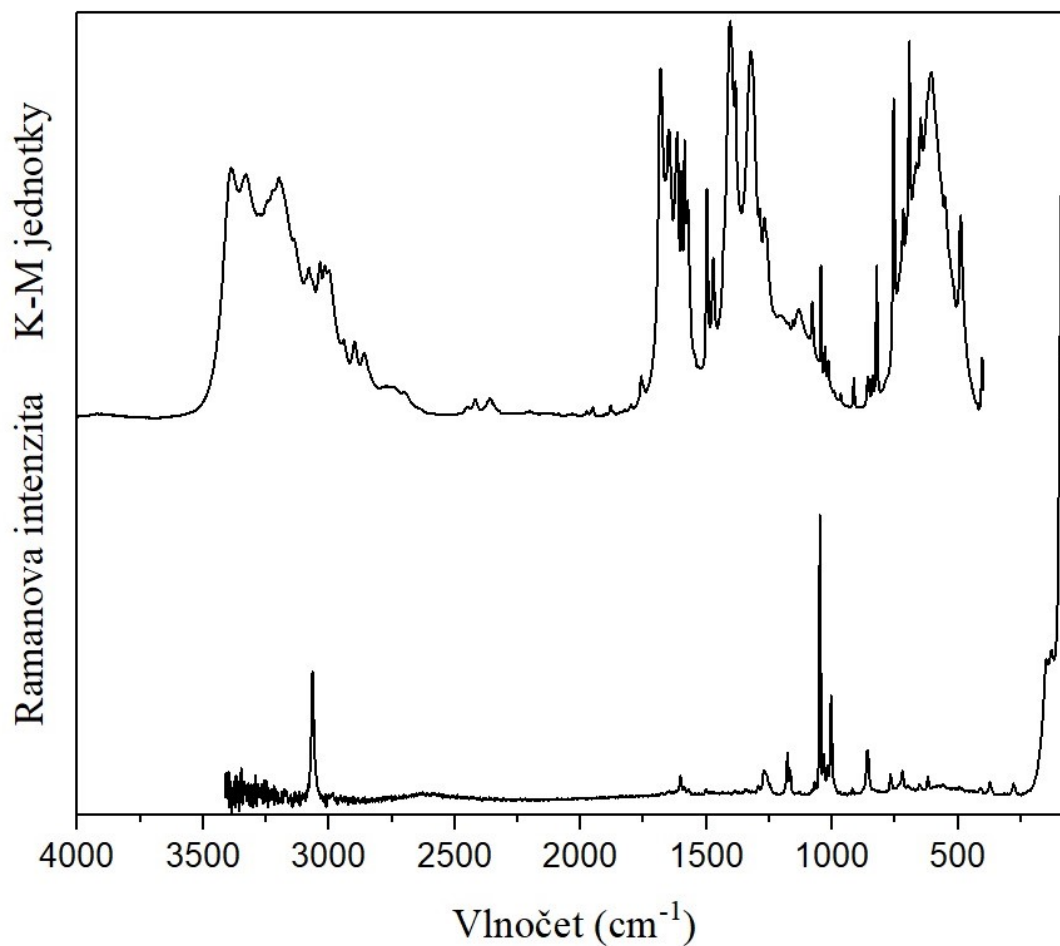
[Tabulka 9] Vodíkové vazby ve struktuře PheGH-NO<sub>3</sub>.

| D-H...A                  | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | <DHA (°) |
|--------------------------|---------|-----------|-----------|----------|
| N3-H3B...O3 <sup>a</sup> | 0,868   | 2,16      | 2,975(2)  | 157      |
| N2-H2A...O2 <sup>2</sup> | 0,889   | 2,18      | 3,016(1)  | 157      |
| N3-H3AA...O2             | 0,898   | 2,19      | 3,077(2)  | 169      |
| N1-H1...O1               | 0,883   | 1,97      | 2,849(2)  | 171      |
| N2-H2B...O1 <sup>1</sup> | 0,863   | 2,13      | 2,952(2)  | 159      |

Symetrie: a) x-1, y, z; b) x-1, y-1, z

## Vibrační spektroskopie

Vibrační spektra PheGH-NO<sub>3</sub> jsou v Obrázku 13. Vibrační pásy byly určeny pomocí literatury<sup>42,43</sup>. Naměřená spektra odpovídají zjištěné struktuře, spektra obsahují vibrační pásy PheGH<sup>+</sup> i dusičnanové aniontu, spojené vodíkovými vazbami [Tabulka 10].



(Obrázek 13) DRIFTS a Ramanovo spektrum PheGH-NO<sub>3</sub>.

[Tabulka 10] Přiřazení vibračních pásů PheGH-NO<sub>3</sub>.

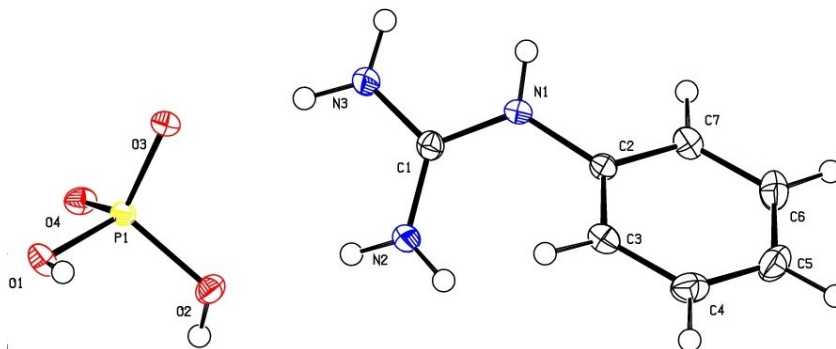
| IČ<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Raman<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Přiřazení                                   | IČ<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Raman<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Přiřazení                                   |
|---------------------------|------------------------------|---|---------------------------|------------------------------|---|
| 3390mb                    |                              | v N-H...O                                   | 1134m                     |                              | δ C-H (Ph)                                  |
| 3330mb                    |                              |   | 1079m                     |                              |   |
| 3200mb                    |                              |   | 1045m                     | 1049s                        | v <sub>1</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
| 3080m                     |                              |   | 1029m                     | 1034w                        | v CN <sub>3</sub>                           |
|                           | 3066m                        | v C-H                                       | 1015m                     | 1019w                        | δ C-H (Ph)                                  |
| 3035mb                    |                              | ?   |                           | 1004m                        | v C-C (Ph)                                  |
| 3016mb                    |                              |   | 993w                      |                              | γ C-H (Ph)                                  |
| 3000mb                    |                              |   | 966vw                     |                              |   |
| 2942w                     |                              |   | 914vw                     |                              |   |
| 2898w                     |                              |   | 858vw                     | 860vw                        |   |
| 2861w                     |                              |   | 840vw                     |                              |   |
| 2774w                     |                              |   | 823m                      |                              | v <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
| 1683s                     |                              | δ NH <sub>2</sub> , v C-N                   | 756s                      | 768vw                        | γ C-H (Ph)                                  |
| 1651s                     |                              |   | 718m                      | 721vw                        | v <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
| 1648s                     |                              |   | 694s                      |                              | γ kruh (Ph)                                 |
| 1616s                     |                              |   | 665s                      |                              | γ kruh (Ph), δ NCN                          |
| 1599s                     | 1603vw                       | v C-C (Ph)                                  | 649s                      |                              |   |
| 1586s                     |                              | δ NH <sub>2</sub> , v C-N                   |                           | 620vw                        | δ kruh (Ph),                                |
| 1575m                     |                              |   | 606s                      |                              | γ N-H...O                                   |
| 1498s                     |                              | v C-C (Ph)                                  | 553m                      |                              | δ NCN, τ NH <sub>2</sub>                    |
| 1473m                     |                              |   | 490m                      |                              | ?   |
| 1405s                     |                              | v <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |                           | 373vw                        |   |
| 1385s                     |                              |   |                           | 279vw                        |   |
| 1324s                     |                              |   |                           | 129m                         | mřížkové módy                               |
| 1289m                     |                              | δ C-H (Ph)                                  |                           | 90vs                         |   |
| 1270m                     | 1271vw                       |   |                           |                              |   |
|                           | 1178vw                       | δ C-H (Ph), ρ NH <sub>2</sub>               |                           |                              |   |
|                           | 1167vw                       |   |                           |                              |   |
| 1157m                     |                              |   |                           |                              |   |

Použité zkratky a symboly: Ph – fenyl; v – valenční vibrace; δ – rovinná deformační vibrace; γ – mimorovinná deformační vibrace; τ – torzní vibrace; ρ – „rocking“ vibrace.

### 6.3. Dihydrogenfosforečnan fenylguanidinu (PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)

#### Strukturní analýza

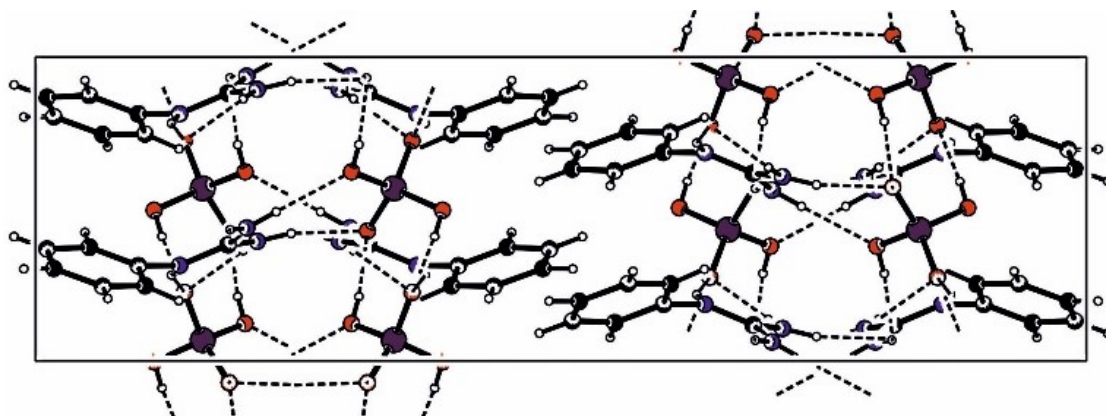
Strukturní motiv PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> je iontový pár báze a kyseliny (Obrázek 14). PheGH<sup>+</sup> je v konformaci, kdy torzní úhel C3C2N1C1 je 55°. PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> krystaluje jako bezbarvý krystal v prostorové grupě *Pbca*.



(Obrázek 14) Strukturní motiv PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, T = 150 K, Teplotní parametry jsou nakresleny na hladině pravděpodobnosti 50 %.

Ve struktuře můžeme pozorovat „sloupce“ dihydrogenfosforečnanových aniontů spojených vodíkovými můstky, které jsou nejsilnější v celé struktuře (Obrázek 15), [Tabulka 11]. Jedná se totiž o homonukleární vodíkové vazby. Struktura není zcela zesíťovaná, obsahuje vrstvy fenylových kruhů, které nejsou nijak propojeny skrz vodíkové vazby, nicméně dochází mezi nimi k slabým  $\pi$ - $\pi$  interakcím.

Atomy O3 a O4 se účastní tří vodíkových vazeb, díky tomu se podílejí všechny bazické vodíky na stabilizaci struktury, O3 a O4 se mohou podílet až na třech vodíkových vazbách, díky zapojení rezonance. O4 se váže pomocí dvou vodíkových vazeb k jedné molekule PheGH<sup>+</sup>. Vodíkové vazby mají vliv na vazebné vztahy dihydrogenfosforečnanovém aniontu [Tabulka 12], běžně H<sub>n</sub>PO<sub>4</sub> kompenzuje zkrácení v důsledku P=O vazeb prodloužením P–OH vazeb, aby průměrná délka P–O byla stejná<sup>44</sup>. Nicméně protože O2 se podílí na vodíkové vazbě i jako akceptor, je délka vazby P–O2 větší.



(Obrázek 15) Pohled podle osy **a** na strukturní buňku PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

[Tabulka 11] Vodíkové vazby ve struktuře PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

| D-H...A                  | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | <(DHA) (°) |
|--------------------------|---------|-----------|-----------|------------|
| N1-H1...O4 <sup>a</sup>  | 0,846   | 2,09      | 2,882(2)  | 156        |
| N2-H2B...O3 <sup>b</sup> | 0,825   | 2,21      | 2,955(2)  | 150        |
| N2-H2A...O2              | 0,857   | 2,17      | 3,029(2)  | 178        |
| N3-H3B...O4 <sup>a</sup> | 0,886   | 2,16      | 2,912(2)  | 149        |
| N3-H3A...O3              | 0,888   | 1,95      | 2,821(1)  | 168        |
| O1-H9...O4 <sup>c</sup>  | 0,850   | 1,77      | 2,618(1)  | 173        |
| O2-H8...O3 <sup>c</sup>  | 0,812   | 1,83      | 2,636(1)  | 172        |

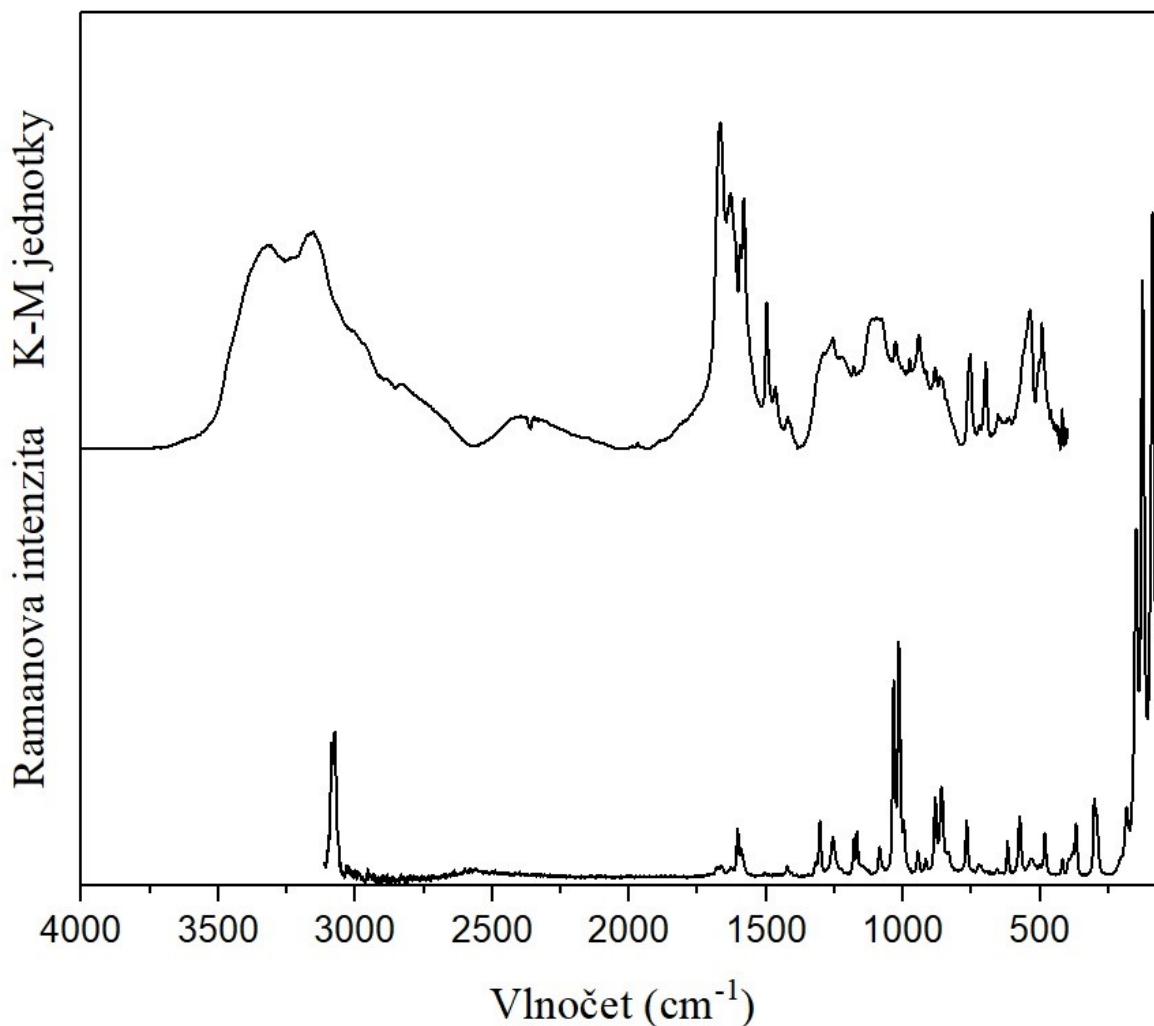
Symetrie: a)  $-x+2, y-1/2, -z+3/2$ ; b)  $x-1/2, y, -z+3/2$ ; c)  $-x+3/2, y-1/2, z$

[Tabulka 12] Délka vazeb v dihydrogenfosforečnanovém aniontu.

| P1– | Délka vazby (Å) |
|-----|-----------------|
| O4  | 1,504(1)        |
| O3  | 1,5089(9)       |
| O1  | 1,5664(9)       |
| O2  | 1,589(1)        |

## Vibrační spektroskopie

Vibrační spektra PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> jsou na Obrázku 16. Vibrační pásy byly určeny pomocí literatury<sup>42,45</sup>. Spektra obsahují vibrační pásy PheGH<sup>+</sup> i dihydrogenfosforečnanového aniontu [Tabulka 13] a shodují se tak s výsledky ze strukturní analýzy.



(Obrázek 16) DRIFTS a Ramanovo spektrum PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

[Tabulka 13] Přiřazení vibračních pásů PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

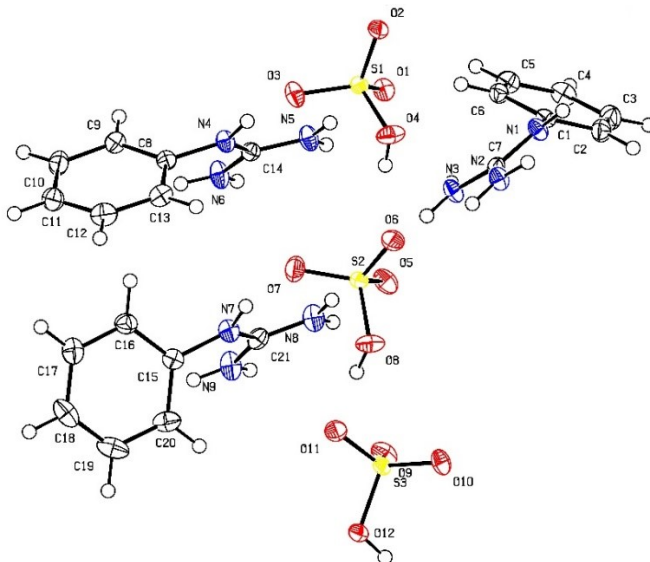
| IČ<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Raman<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Přiřazení                      | IČ<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Raman<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Přiřazení  |
|---------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|--|
| 3320sb                    |                              | v X-H...O                      |                           | 918vw                        | v <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>                     |
| 3150sb                    |                              |                                | 883m                      | 883vw                        | γ C-H (Ph)   |
|                           | 3085m                        | v C-H                          | 865m                      | 860w                         |  |
|                           | 3075m                        |                                | 755m                      | 768vw                        |  |
| 2827w                     |                              | ?                              | 721vw                     | 722vw                        |  |
| 1668vs                    |                              | δ NH <sub>2</sub> , v C-N      | 699m                      |                              | γ kruh (Ph), δ NCN                                 |
| 1631vs                    |                              |                                | 654vw                     |                              |  |
| 1595vs                    | 1605w                        | v C-C (Ph)                     | 614vw                     | 619vw                        | δ kruh (Ph)  |
| 1582vs                    |                              | δ NH <sub>2</sub> , v C-N      |                           | 575vw                        | δ NCN, τ NH <sub>2</sub>                           |
| 1498m                     |                              | v C-C (Ph)                     | 537m                      | 534vw                        | v <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , v X-H...O         |
| 1467w                     |                              |                                | 494m                      | 483vw                        | v <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , τ NH <sub>2</sub> |
| 1421vw                    | 1424vw                       | ?                              | 461w                      |                              |  |
| 1258m                     | 1256w                        | δ POH, δ C-H (Ph)              |                           | 419vw                        | ?  |
| 1181m                     | 1181w                        | δ C-H (Ph), ρ NH <sub>2</sub>  |                           | 369vw                        |  |
|                           | 1169w                        |                                |                           | 302w                         |  |
| 1097m                     |                              | v <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |                           | 185w                         | mřížkové módy                                      |
| 1027m                     | 1034w                        | δ C-H (Ph), v CN <sub>3</sub>  |                           | 150s                         |  |
|                           | 1017m                        |                                |                           | 126vs                        |  |
|                           | 999w                         | v C-C (Ph)                     |                           | 90vs                         |  |
| 977m                      |                              | γ C-H (Ph)                     |                           | 75s                          |  |
| 943m                      | 946vw                        | v <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |                           | 58s                          |  |

Použité zkratky a symboly: X = N, O; Ph – fenyl; v – valenční vibrace; δ – rovinná deformační vibrace; γ – mimorovinná deformační vibrace; τ – torzní vibrace; ρ – „rocking“ vibrace.

## 6.4. Hydrogensíran fenylguanidinu (PheGH-HSO<sub>4</sub>)

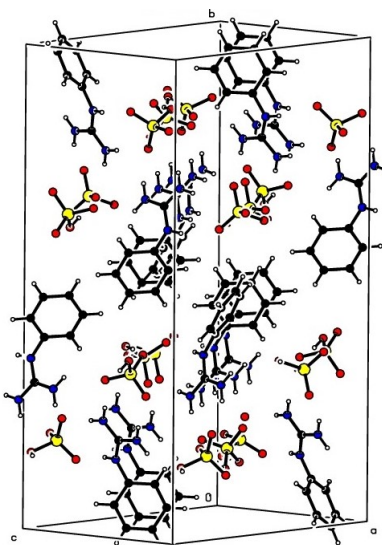
### Strukturální analýza

Strukturálním motivem bezbarvého krystalu PheGH-HSO<sub>4</sub> jsou tři iontové páry kyseliny a báze (Obrázek 17). Krystal patří do prostorové grupy  $P2_1/c$ .

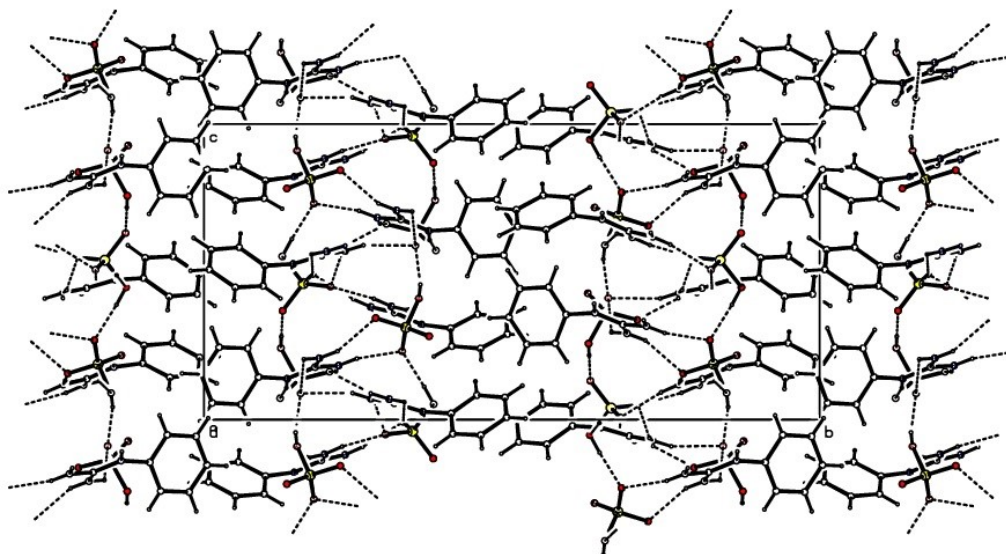


(Obrázek 17) Strukturální motiv PheGH-HSO<sub>4</sub>, T = 150 K, teplotní parametry jsou nakresleny na hladině pravděpodobnosti 50 %.

Struktura obsahuje „sloupce“ hydrogensíranových aniontů spojených vodíkovými vazbami, které jsou nejsilnější v celé struktuře [Tabulka 14]. Každý hydrogensíranový anion má pak vodíkové vazby na dvě molekuly fenylguanidinových kationtů a dva další anionty. Mezi fenylovými kruhy dochází  $\pi$ - $\pi$  interakcím, žádný paralelní posuvný typ nevykazuje PheGH<sup>+</sup>3(C15-C20) (Obrázek 18, 19).



(Obrázek 18) Pohled na sloupce HSO<sub>4</sub> a PheG v elementární buňce PheGH-HSO<sub>4</sub>.



(Obrázek 19) Pohled podle osy **b** na PheGH-HSO<sub>4</sub> na vrstvy ve struktuře.

[Tabulka 14] Vodíkové vazby v hydrogen síranu PheGH<sup>+</sup>.

| D-H...A                    | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | <(DHA) (°) |
|----------------------------|---------|-----------|-----------|------------|
| N9-H09A...O1 <sup>a</sup>  | 0,880   | 2,128     | 2,960(2)  | 158        |
| N5-H05B...O1               | 0,880   | 2,042     | 2,920(2)  | 176        |
| O12-H012...O2 <sup>b</sup> | 0,846   | 1,758     | 2,603(2)  | 177        |
| N8-H08A...O2 <sup>a</sup>  | 0,880   | 2,049     | 2,916(2)  | 168        |
| N4-H04...O3                | 0,880   | 2,000     | 2,862(2)  | 166        |
| N8-H08B...O5               | 0,880   | 2,000     | 2,855(2)  | 164        |
| N3-H03A...O5               | 0,880   | 1,967     | 2,828(2)  | 166        |
| O4-H04C...O6               | 0,745   | 1,878     | 2,605(2)  | 165        |
| N2-H02A...O6               | 0,880   | 2,252     | 3,103(2)  | 163        |
| N7-H07...O7                | 0,880   | 2,137     | 2,995(2)  | 165        |
| N2-H02B...O9 <sup>c</sup>  | 0,880   | 2,100     | 2,872(2)  | 146        |
| N6-H06A...O9 <sup>d</sup>  | 0,880   | 2,034     | 2,908(2)  | 172        |
| N5-H05A...O10 <sup>d</sup> | 0,880   | 2,110     | 2,985(2)  | 172        |
| N3-H03B...O10 <sup>d</sup> | 0,880   | 2,220     | 2,866(2)  | 130        |
| O8-H08C...O11              | 0,888   | 1,716     | 2,602(1)  | 175        |
| N1-H01...O12 <sup>c</sup>  | 0,880   | 2,293     | 3,104(2)  | 153        |

Symetrie: a)  $x-1, -y+3/2, z-1/2$ ; b)  $x-1, y, z-1$ ; c)  $x+1, -y+3/2, z+1/2$ ; d)  $x, -y+3/2, z+1/2$ .

Ve struktuře se pouze PheGH<sup>+</sup>(1) podílí všemi N–H na síti vodíkových vazeb. N6 a N9 mají jeden vodík, který se na vodíkových vazbách nepodílí. V případě N6-H06B...O4 byl velmi ostrý úhel 136 ° a délka vazby 3,235 Å. Délka vazby S1-O4 leží mezi S2-O8 (O8 nemá možnost se podílet na žádné vodíkové vazbě, jako akceptor) a S3-O12 (O12 je akceptor jedné vodíkové

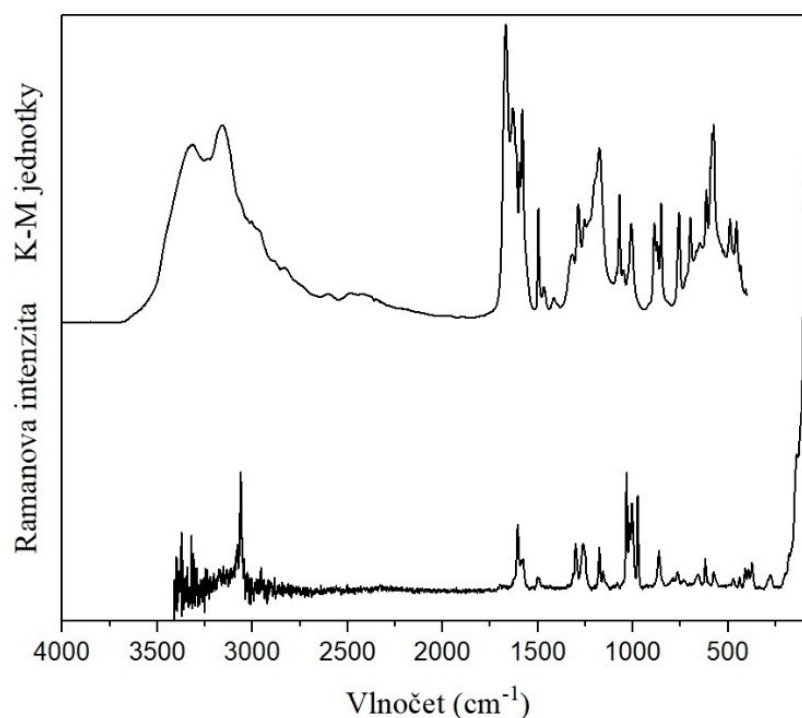
vazby) [Tabulka 18]. To naznačuje, že N6-H06B...O4 není silnou vodíkovou vazbu, ale vliv této interakce není úplně zanedbatelný. Druhá potenciální vodíková vazba N9-H09B...O6 o délce 3,087 Å, ale ostrém úhlu 126 °, by navíc znamenala třetí vodíkovou vazbu pro O6, slabší vodíková interakce je ovšem možná protože volný elektronový pár na O8 se nepodílí na žádné vodíkové vazbě a může být zapojen do rezonance. Molekulová konformace PheGH<sup>+</sup> je citlivá na vodíkové interakce<sup>32</sup>, PheGH<sup>+</sup>(1) má konformaci 60°, PheGH<sup>+</sup>2(N6-H06...O4) má konformaci 57° a PheGH<sup>+</sup>3(N9-H09B...O6) má konformaci 51°, dle torzního úhlu typu C7N1C1C<sub>kruh</sub>.

[Tabulka 18] Délky vazeb hydrogensíranových aniontů v PheGH-HSO<sub>4</sub>

| S1– | Délka vazby (Å) | S2– | Délka vazby (Å) | S3– | Délka vazby (Å) |
|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|
| O3  | 1,435(1)        | O7  | 1,433(1)        | O10 | 1,440(1)        |
| O1  | 1,449(1)        | O5  | 1,451(1)        | O11 | 1,445(1)        |
| O2  | 1,460(1)        | O6  | 1,454(1)        | O9  | 1,450(1)        |
| O4  | 1,560(1)        | O8  | 1,552(1)        | O12 | 1,571(1)        |

### Vibrační spektroskopie

Vibrační spektra PheGH-HSO<sub>4</sub> jsou na Obrázku 20. Vibrační pásy byly určeny pomocí literatury<sup>42,43</sup>. Vibrační spektra obsahují vibrační pásy PheGH<sup>+</sup> i hydrogensíranového aniontu [Tabulka 19]. Spektra odpovídají zjištěné struktuře PheGH-SO<sub>4</sub>.



(Obrázek 20) DRIFTS a Ramanovo spektrum PheGH-HSO<sub>4</sub>.

[Tabulka 19] Přiřazení vibračních pásů PheGH-HSO<sub>4</sub>.

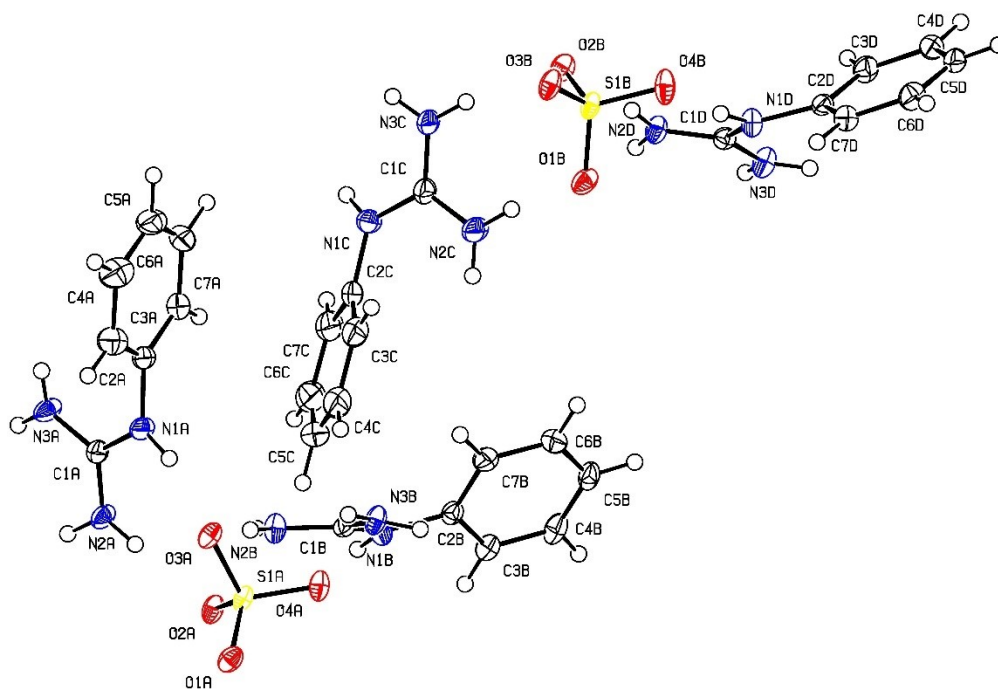
| IČ<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Raman<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Přiřazení                             | IČ<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Raman<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Přiřazení                                    |
|---------------------------|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|------------------------------|--|
| 3310sb                    |                              | v X-H...O                             | 1009w                     | 1006w                        | v C-C (Ph)                                   |
| 3150sb                    |                              |                                       |                           | 975w                         | v S-OH                                       |
|                           | 3062m                        | v C-H                                 | 887m                      |                              | γ C-H (Ph)                                   |
| 1668vs                    |                              | δ NH <sub>2</sub> , v C-N             | 874w                      | 863w                         |  |
| 1632vs                    |                              |                                       | 852m                      |                              | γ C-H (Ph)                                   |
| 1596s                     | 1606w                        | v C-C (Ph)                            | 758w                      | 765vw                        |  |
| 1582vs                    | 1578vw                       | δ NH <sub>2</sub> , v C-N             | 698m                      |                              | γ kruh (Ph)                                  |
| 1497m                     | 1502vw                       | v C-C (Ph)                            | 649m                      | 657vw                        | γ kruh (Ph), δ NCN                           |
| 1468w                     |                              |                                       | 614m                      | 620vw                        | v <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> , δ kruh (Ph) |
| 1417vw                    |                              | ?                                     | 592m                      |                              | δ NCN, τ NH <sub>2</sub>                     |
| 1320w                     |                              | δ SOH, v C-C (Ph)                     | 584s                      |                              |  |
|                           | 1302w                        | ?                                     | 576s                      | 576vw                        | γ X-H...O                                    |
| 1288m                     |                              | δ C-H (Ph)                            | 523m                      |                              | δ NCN, τ NH <sub>2</sub>                     |
| 1254m                     | 1261w                        |                                       | 490m                      | 471vw                        |  |
| 1200sh                    |                              | v <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>        | 456m                      | 440vw                        |  |
| 1177s                     | 1176w                        |                                       | 434w                      | 410vw                        | v <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               |
|                           | 1158vw                       | δ C-H (Ph), ρ NH <sub>2</sub>         |                           | 393vw                        |  |
| 1087w                     |                              |                                       |                           | 375vw                        |  |
| 1070m                     |                              |                                       |                           | 277vw                        | ?  |
| 1051w                     |                              | v SO <sub>3</sub>                     |                           | 96vs                         | mřížkové módy                                |
|                           | 1034m                        | v SO <sub>3</sub> , v CN <sub>3</sub> |                           | 76vs                         |  |
|                           | 1020w                        | v SO <sub>3</sub> , δ C-H (Ph)        |                           |                              |  |

Použité zkratky a symboly: X = N, O; Ph – fenyl; v – valenční vibrace; δ – rovinná deformační vibrace; γ – mimorovinná deformační vibrace; τ – torzní vibrace; ρ – „rocking“ vibrace

## 6.5. Síran bisphenylguanidinia (2PheGH-SO<sub>4</sub>)

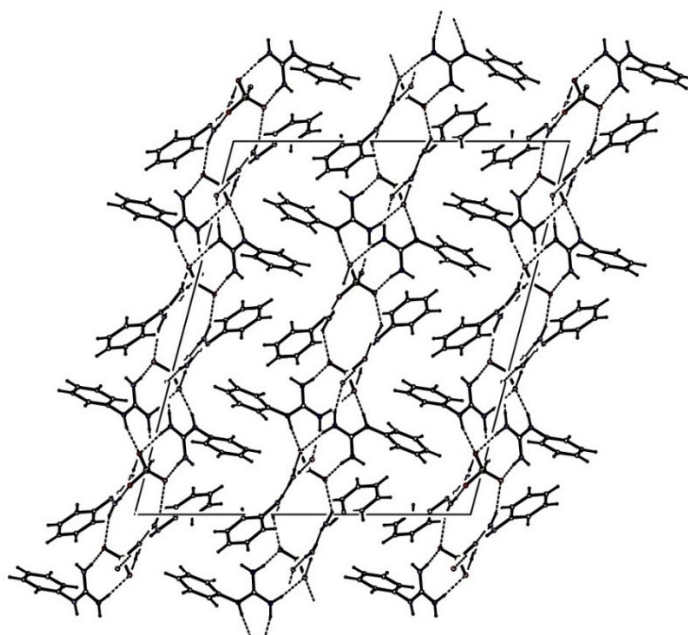
### Strukturní analýza

Strukturním motivem bezbarvého krystalu 2PheGH-SO<sub>4</sub> jsou dvě iontové trojce (Obrázek 21). PheGH<sup>+</sup> zaujímá tři molekulární konformace dle torzního úhlu C1N1C2C<sub>kruh</sub>, PheGA v konformaci o 100°, PheGB a PheGD s úhlem 30° a 31°, PheGC s úhlem 45°. 2PheGH-SO<sub>4</sub> krystaluje v prostorové grupě P2<sub>1</sub>/c.



(Obrázek 21) Strukturální motiv 2PheGH-SO<sub>4</sub>, T = 150 K, teplotní parametry jsou nakresleny na hladině pravděpodobnosti 50 %.

Struktura obsahuje vrstvy síranových aniontů propojené skrz vodíkové můstky na guanidiniové části PheG a vrstvy fenylových kruhů (Obrázek 22). Fenylové kruhy ve vrstvě mají mezi sebou  $\pi$ - $\pi$  interakce, nicméně oproti struktuře *Pbca* již nevykazují žádnou  $\pi$ - $\pi$  interakci paralelního posuvného typu.



(Obrázek 22) Pohled podle osy **b** na vrstvy ve struktuře 2PheGH-SO<sub>4</sub>.

Dva vodíky H3AB, H2CB se nepodílí na žádné vodíkové vazbě, ani slabé interakci, protože v jejich okolí není žádný akceptorový atom [Tabulka 20]. Oba síranové anionty obsahují kyslík (O2B, O3A) který se podílí na třech vodíkových vazbách. To má vliv na snížení symetrie tetraedru síranového aniontu, kdy vazba s těmito kyslíky je výrazně delší [Tabulka 21].

[Tabulka 20] Vodíkové vazby v 2PheGH-SO<sub>4</sub>.

| D-H...A                     | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | <(DHA) (°) |
|-----------------------------|---------|-----------|-----------|------------|
| N3A-H3AA...O1A <sup>a</sup> | 0,921   | 1,926     | 2,852(2)  | 174        |
| N3B-H3BB...O1A <sup>b</sup> | 0,872   | 2,166     | 3,007(2)  | 162        |
| N2A-H2AB...O2A              | 0,861   | 2,002     | 2,860(2)  | 174        |
| N2B-H2BA...O2A <sup>c</sup> | 0,851   | 2,032     | 2,870(2)  | 168        |
| N2B-H2BB...O3A              | 0,843   | 2,087     | 2,929(2)  | 176        |
| N2A-H2AA...O3A <sup>a</sup> | 0,880   | 2,032     | 2,892(2)  | 165        |
| N1A-H1A...O3A               | 0,830   | 1,994     | 2,799(2)  | 163        |
| N1B-H1B...O4A               | 0,923   | 1,882     | 2,802(2)  | 173        |
| N3B-H3BA...O4A <sup>c</sup> | 0,876   | 1,943     | 2,818(2)  | 175        |
| N3D-H3DB...O1B <sup>d</sup> | 0,880   | 2,218     | 2,925(2)  | 137        |
| N2C-H2CA...O1B              | 0,880   | 1,879     | 2,741(2)  | 166        |
| N3C-H3CB...O2B              | 0,860   | 2,105     | 2,957(2)  | 171        |
| N1C-H1C...O2B <sup>e</sup>  | 0,867   | 2,016     | 2,873(2)  | 170        |
| N2D-H2DB...O2B              | 0,836   | 2,184     | 3,017(2)  | 175        |
| N3C-H3CA...O3B <sup>e</sup> | 0,869   | 1,978     | 2,826(2)  | 165        |
| N2D-H2DA...O3B <sup>f</sup> | 0,902   | 1,947     | 2,845(2)  | 173        |
| N1D-H1D...O4B               | 0,896   | 1,883     | 2,773(2)  | 172        |
| N3D-H3DA...O4B <sup>f</sup> | 0,880   | 1,956     | 2,827(2)  | 170        |

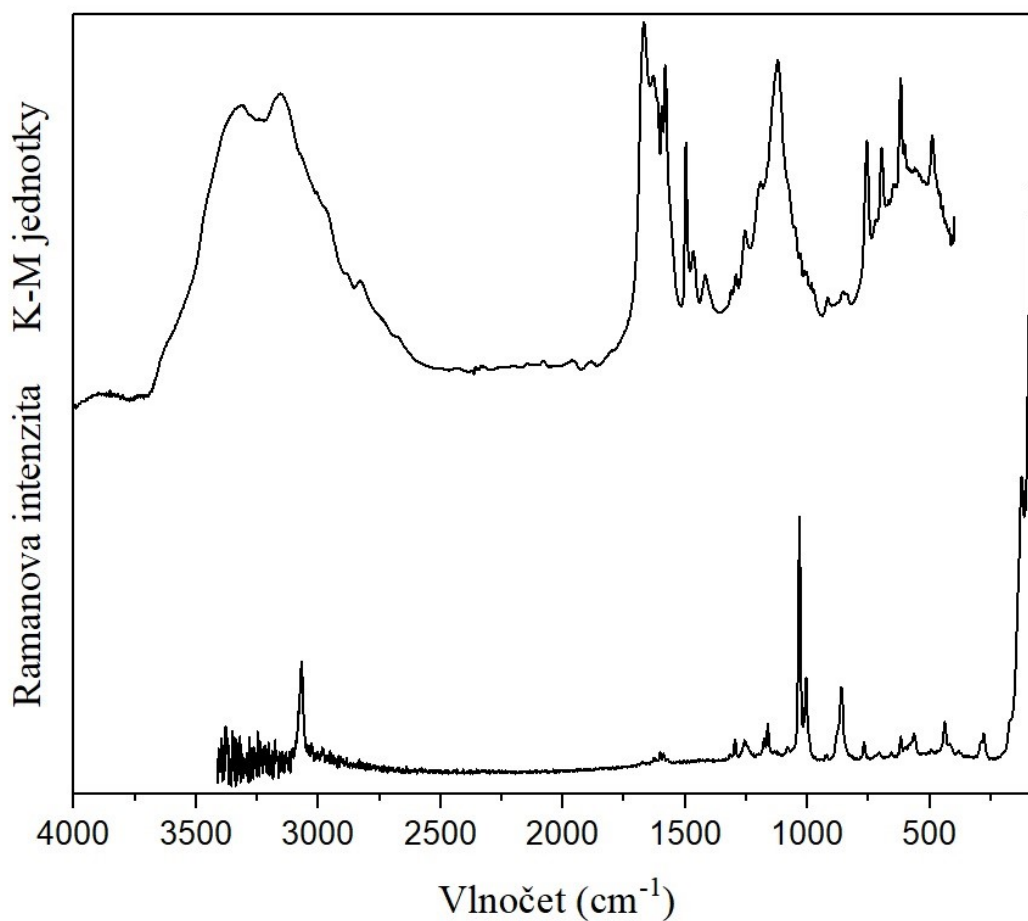
Symetrie: a)  $-x, y+1/2y, z+3/2$ ; b)  $-x, -y, z+1$ ; c)  $x, y-1, z$ ; d)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; e)  $(-x+1, y+1/2, -z+3/2)$ ; f)  $x, y+1, z$ .

[Tabulka 21] Délky vazeb síranových anionů v 2PheGH-SO<sub>4</sub>.

| S1B- Délka vazby (Å) | S1A- Délka vazby (Å) |
|----------------------|----------------------|
| O1B 1,469(1)         | O1A 1,471(1)         |
| O3B 1,472(1)         | O2A 1,472(1)         |
| O4B 1,475(1)         | O4A 1,476(1)         |
| O2B 1,491(1)         | O3A 1,494(1)         |

## Vibrační spektroskopie

Vibrační spektra 2PheGH-SO<sub>4</sub> na Obrázku 22. Vibrační pásy byly určeny pomocí literatury<sup>42,43</sup>. Vibrační spektra obsahují vibrační pásy PheGH<sup>+</sup> i síranového aniontu a jsou v souladu se zjištěnou strukturou [Tabulka 22].



(Obrázek 22) DRIFTS a Ramanova spektra 2PheGH-SO<sub>4</sub>.

[Tabulka 22] Přiřazení vibračních pásů 2PheGH-SO<sub>4</sub>.

| IČ<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Raman<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Přiřazení                                    | IČ<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Raman<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Přiřazení  |
|---------------------------|------------------------------|--|---------------------------|------------------------------|--|
| 3320sb                    |                              | v N-H...O                                    |                           | 1033s                        | v <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , v CN <sub>3</sub> |
| 3155sb                    |                              |  |                           | 1006m                        | v C-C (Ph)   |
|                           | 3069m                        | v C-H  | 918vw                     |                              | γ C-H (Ph)   |
| 1670vs                    |                              | δ NH <sub>2</sub> , v C-N                    | 856vw                     | 861m                         |  |
| 1632s                     |                              |  | 757m                      | 768w                         |  |
| 1596m                     | 1603vw                       | v C-C (Ph)                                   | 697m                      |                              | γ kruh (Ph)  |
| 1582s                     | 1588vw                       | δ NH <sub>2</sub> , v C-N                    | 647m                      |                              | δ NCN  |
| 1497m                     |                              | v C-C (Ph)                                   | 619s                      | 619vw                        | v <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , δ kruh (Ph)       |
| 1466w                     |                              |  | 602m                      |                              | δ NCN, τ NH <sub>2</sub>   |
| 1418w                     |                              | ?  | 562m                      | 565vw                        | γ N-H...O  |
| 1292w                     | 1297vw                       | δ C-H (Ph)                                   | 490m                      |                              | δ NCN, τ NH <sub>2</sub>   |
| 1255w                     | 1257w                        |  | 459w                      | 439vw                        | v <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                     |
| 1193m                     |                              | δ C-H (Ph), ρ NH <sub>2</sub>                |                           | 279vw                        | ?  |
|                           | 1162vw                       |  |                           | 124s                         | mřížkové módy  |
| 1122s                     |                              | v <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                           | 87vs                         |  |

Použité zkratky a symboly: Ph – fenyl; v – valenční vibrace; δ – rovinná deformační vibrace; γ – mimorovinná deformační vibrace; τ – torzní vibrace; ρ – „rocking“ vibrace

## 6.6. Monohdrát uhličitane bisfenylguanidinu (2PheGCO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O)

### Strukturní analýza

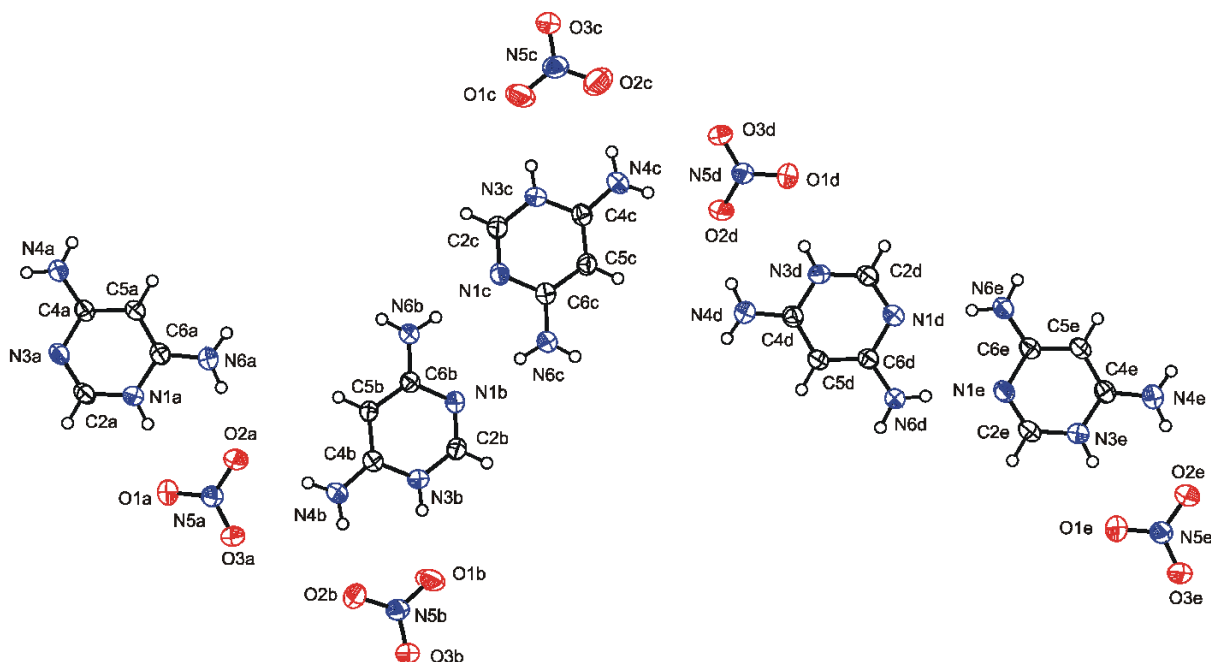
Fenylguanidin s kyselinou boritou vykrytalizoval z roztoku jako monohdrát uhličitane bisfenylguanidina. Tato struktura je již publikována<sup>32</sup>. Kyselina boritá je velmi slabá kyselina, a proto může docházet k absorpci oxidu uhličitého ze vzduchu.

## 6.7. Dusičnan 4,6-diaminopyrimidina, vysokoteplotní fáze (DDAP-HT)

### Strukturní analýza

Strukturní motiv DDAP-HT se skládá z pěti iontových párů báze a kyseliny (Obrázek 23). Krystal byl změřen v teplotním rozsahu 290–120 K, jednotlivé kroky měly velikost 20 K. Po ochlazení pod teplotu 230 K došlo k fázové přeměně krystalu na nízkoteplotní fázi (DDAP-LT). Z teploty 120 K pak následoval ohřev krystalu, měření probíhalo v teplotním

rozsahu 170–330 K, o kroku 40 K. Fázový přechod na DDAP-HT byl zachycen až při teplotě 330 K, ale krystal byl ale natolik poškozen, že jeho struktura proto nebyla stanovena.

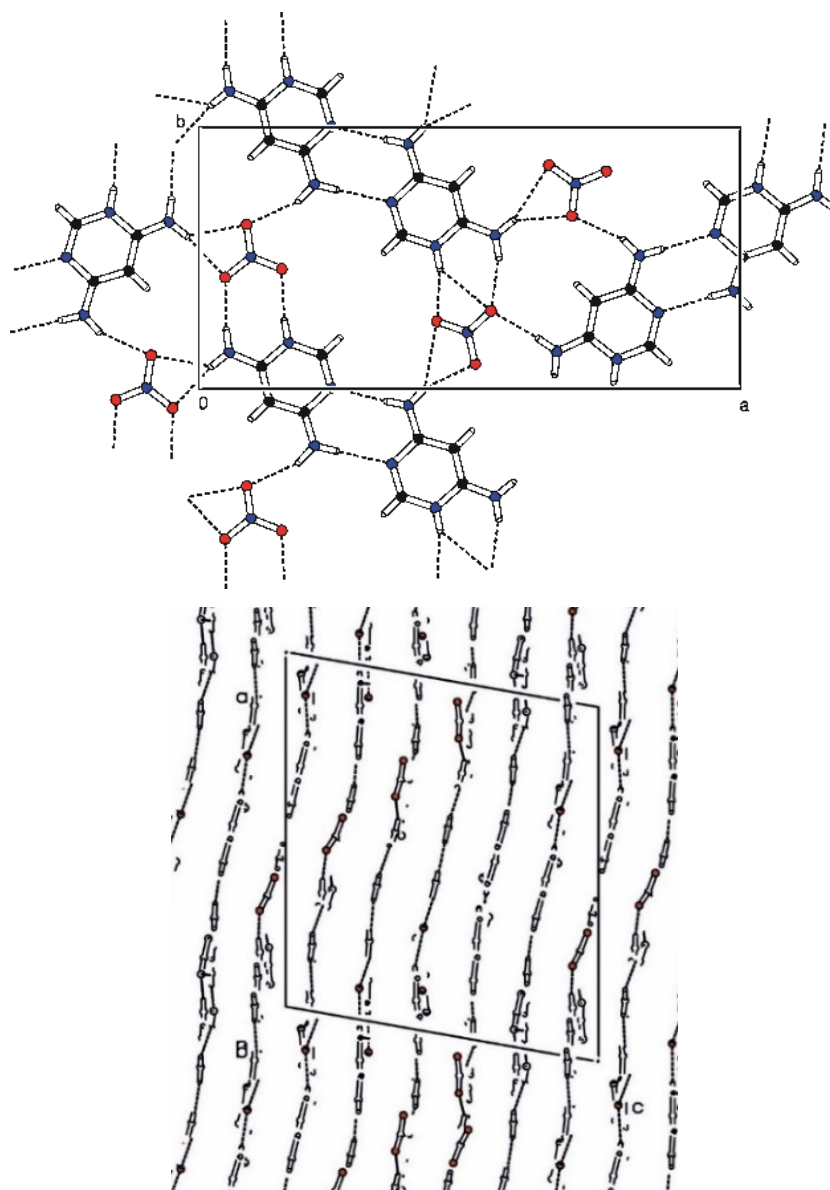


(Obrázek 23) Strukturní motiv DDAP-HT,  $T = 230$  K, teplotní parametry jsou nakresleny na hladině pravděpodobnosti 50 %.

DDAP-HT krystaluje v prostorové grupě  $P2_1/c$ . Struktura krystalu je pak tvořena vrstvami iontových párů, ty jsou propojeny značným množstvím vodíkových vazeb naopak mezi vrstvami se vodíkové vazby nenachází. Vrstvy jsou kolmé na mřížkový parametr  $c$  (Obrázek 24). Mezi  $\text{DAPH}^+$  se tvoří silné homonukleární vodíkové vazby. Stejný motiv vodíkových vazeb byl u dusičnanu 2,4-DAP<sup>34</sup>, nicméně zvlnění vrstvy dochází k narušení centra symetrie mezi takto svázanými kationty  $\text{DAPH}^+$ . Dále pak ve struktuře jsou přítomny vodíkové vazby mezi  $\text{DAPH}^+$  a dusičnanovým anionem, dvě vazby mezi dusičnanovým anionem a  $\text{DAPH}^+$  jsou ve směru mřížkového parametru  $b$  [Tabulka 23]. Jeden vodík z obou amino skupin  $\text{DAPH}^+$  je v pozici mezi dvěma kyslíky. Kromě vodíku H6A je vždy jedna interakce výrazně silnější s kratší vzdáleností D-H...A a  $\angle\text{DHA}$  blízkým  $180^\circ$ . Vodík H6A je umístěn mezi dva kyslíky O2B a O3B, vzdálenost N6A-H6A...O2B je  $3,190(2)$  Å, úhel vazby je  $157^\circ$ , vzdálenost

N6A-H6A...O3B je  $2,977(2)$  Å, a úhel vazby je  $140^\circ$ . Oba kyslíky se tedy podílí na vodíkové interakci srovnatelně, dusičnanový anion B má nejpodobnější délky vazeb N-O s největším rozdílem pouhých  $0,006$  Å. Kyslíky typu B, C a E mají větší anizotropní teplotní parametry přibližně ve směru mřížkového parametru  $c$ . To ukazuje na určitý stupeň volnosti, která

způsobuje napětí ve struktuře. Podobně jako změna konformace u sloučenin, patřící do Třídy II sloučenin vykazující thermosalientní jev.



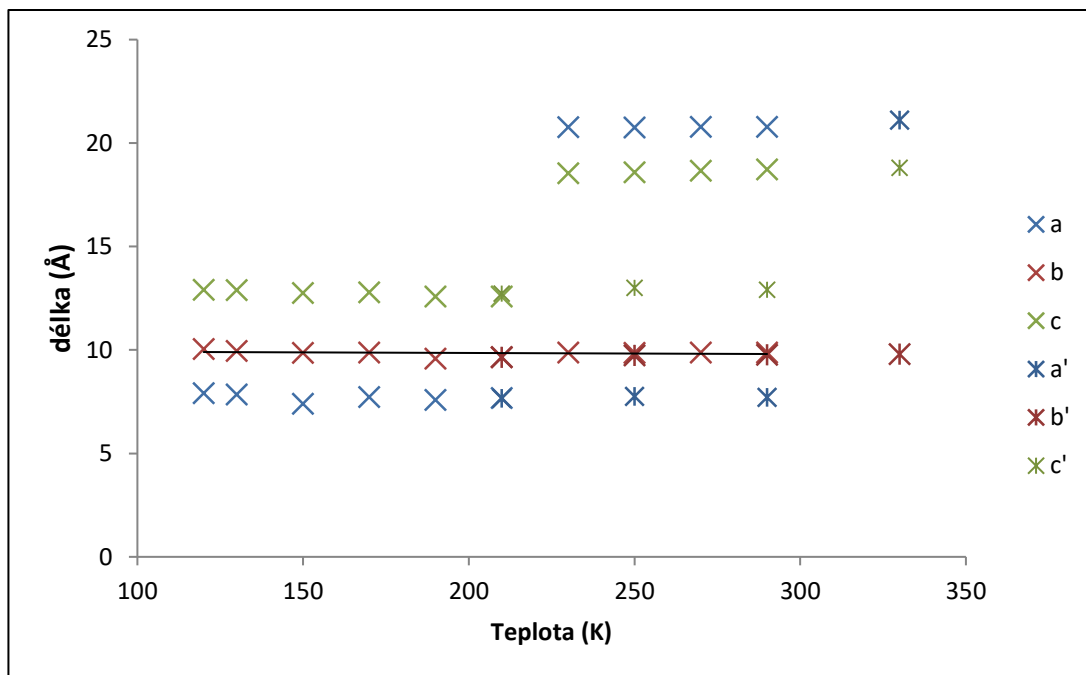
(Obrázek 24) Pohled podle osy **c** (nahore), **b** (dole) na strukturu krystalu DDAP-HT ( $T = 230 \text{ K}$ ).

[Tabulka 23] Vodíkové interakce v DDAP-HT, T = 230 K.

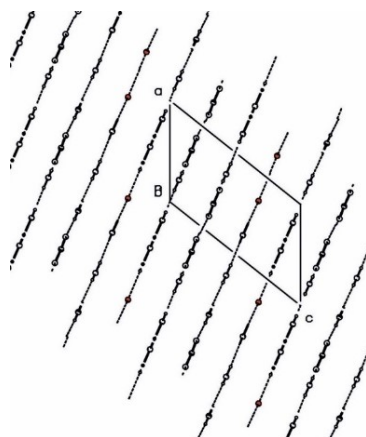
| D-H...A                           | D-H<br>(Å) | H...A<br>(Å) | D...A<br>(Å) | D-H...A                     | D-H<br>(Å) | H...A<br>(Å) | D...A<br>(Å) |
|-----------------------------------|------------|--------------|--------------|-----------------------------|------------|--------------|--------------|
| <i>N1A-H1A...O1A</i>              | 0,87       | 1,96         | 2,818(2)     | N4A-H4AB...O3Ab             | 0,87       | 2,131        | 2,953(2)     |
| <i>N3B-H3B...O1B</i>              | 0,87       | 1,96         | 2,831(2)     | N6C-H6CB...O3C <sup>c</sup> | 0,87       | 2,168        | 2,974(2)     |
| <i>N3C-H3C...O1C</i>              | 0,87       | 1,96         | 2,827(2)     | N4D-H4DB...O3C <sup>c</sup> | 0,87       | 2,216        | 2,975(2)     |
| <i>N3D-H3D...O1D</i>              | 0,87       | 1,99         | 2,835(2)     | N6A-H6AB...O3B <sup>b</sup> | 0,87       | 2,275        | 2,992(2)     |
| <i>N3E-H3E...O1E</i>              | 0,87       | 1,95         | 2,812(2)     | N6B-H6BB...O3B <sup>b</sup> | 0,87       | 2,195        | 2,977(2)     |
| N4B-H4BB...O2A                    | 0,87       | 2,09         | 2,956(2)     | N6D-H1...O3D <sup>c</sup>   | 0,86       | 2,192        | 3,006(2)     |
| <i>N6A-H6AA...O2A</i>             | 0,87       | 2,03         | 2,882(2)     | N4E-H4EA...O3E <sup>a</sup> | 0,87       | 2,344        | 3,004(2)     |
| N6A-H6AB...O2B <sup>a</sup>       | 0,87       | 2,04         | 3,190(2)     | N6E-H6EB...O3E <sup>b</sup> | 0,87       | 2,185        | 2,989(2)     |
| <i>N4B-H4BA...O2B</i>             | 0,87       | 2,06         | 2,928(2)     | báze-báze D-H...A           |            |              |              |
| <i>N4C-H4CA...O2C</i>             | 0,87       | 2,05         | 2,906(2)     | N6D-H2...N1E                | 0,88       | 2,129        | 3,002(2)     |
| N4C-H4CB...O2D                    | 0,87       | 2,07         | 2,936(2)     | N6E-H6EA...N1D              | 0,87       | 2,157        | 3,024(2)     |
| <i>N4D-H4DA...O2D</i>             | 0,87       | 2,05         | 2,889(2)     | N6C-H6CA...N1B              | 0,87       | 2,186        | 3,046(2)     |
| <i>N4E-H4EA...O2E<sup>a</sup></i> | 0,87       | 2,18         | 3,039(2)     | N6B-H6BA...N1C              | 0,87       | 2,154        | 3,022(2)     |
| N4E-H4EB...O2E                    | 0,87       | 2,06         | 2,904(2)     | N4A-H4AA...N3A              | 0,87       | 2,136        | 3,005(2)     |
| N4B-H4BB...O3A                    | 0,87       | 2,533        | 3,096(2)     |                             |            |              |              |

Symetrie: a)  $-x+2, y+1/2; -z+3/2$ ; b)  $x, y+1, z$ ; c)  $x, y-1, z$ . Pozn. Tabulka zahrnuje vodíkové interakce s  $D-H...A < 3,1$  Å, kurzívou jsou zvýrazněny vodíkové vazby ve směru mřížkového parametru *b*.

Struktura nízkoteplotní fáze (DDAP-LT) získaná fázovou přeměnou krystalu DDAP-HT, v průběhu teplotního chlazení, zachovává prostorovou grupu  $P2_1/c$ . Dramatickou změnou však prochází translační symetrie neb dochází k výrazné změně mřížkových parametrů *a*, *c* (Obrázek 25], zároveň úhel  $\beta$  se změní ze  $100^\circ$  na  $128^\circ$ . Je zřejmé, že zachování parametru *b* souvisí, nejen s rovnoběžností vrstev DDAP, ale hlavně se skutečností, že v tomto směru leží silné vodíkové vazby ve struktuře. Dochází k „vyhlazení“ vrstev, které jsou v DDAP-LT rovnoběžné (Obrázek 26).



(Obrázek 25) Graf mřížkových parametrů HT-DDAP během teplotního měření,  $T = 120\text{--}330\text{ K}$ . Pozn:  $x'$  jsou mřížkové parametry DDAP získané při ohřevu.



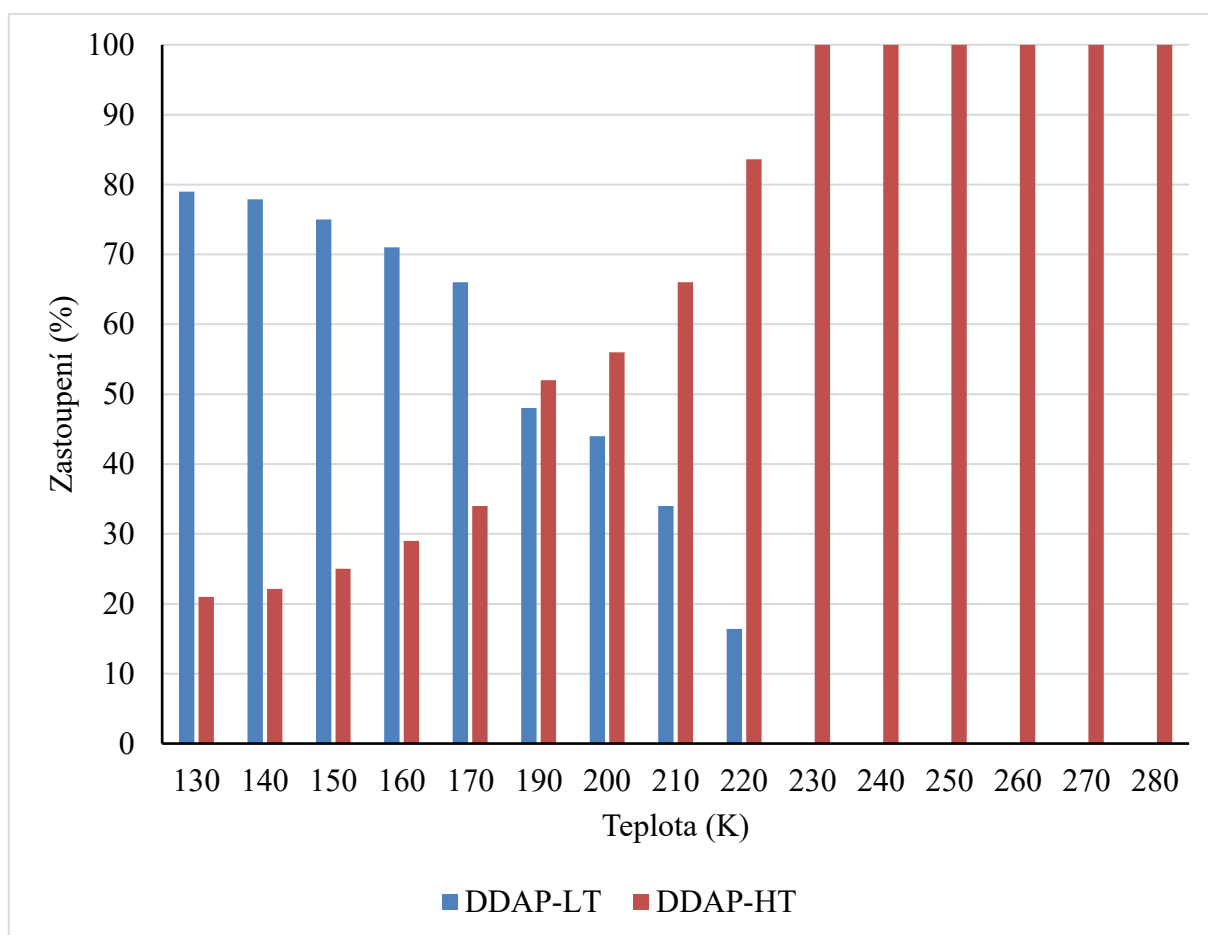
(Obrázek 26) Pohled podle osy **b** na DDAP-LT ( $T = 150\text{ K}$ ), získaný fázovým přechodem krystalu DDAP-HT.

### Polykrystalová analýza

Polykrystalický vzorek DDAP-HT byl změřen v teplotním rozsahu  $130\text{--}280\text{ K}$  (krok měl velikost  $10\text{ K}$ ). Zastoupení jednotlivých fází DDAP je uvedeno v Tabulce 24. Nejdříve probíhalo chlazení, kdy od teploty  $230\text{ K}$  začalo docházet k fázovému přechodu DDAP-HT $\rightarrow$ DDAP-LT. Nárůst DDAP-LT fáze byl postupný až do teploty  $130\text{ K}$  (Obrázek 27). Fázový přechod pravděpodobně probíhal pro jednotlivá zrna za různých teplot,

dle jejich velikosti. Difraktogram při 180 K se nepodařilo vyhodnotit, kdy výpočet nevedl ke konvergenci. Během následného ohřevu až na 280 K se zastoupení fází nezměnilo.

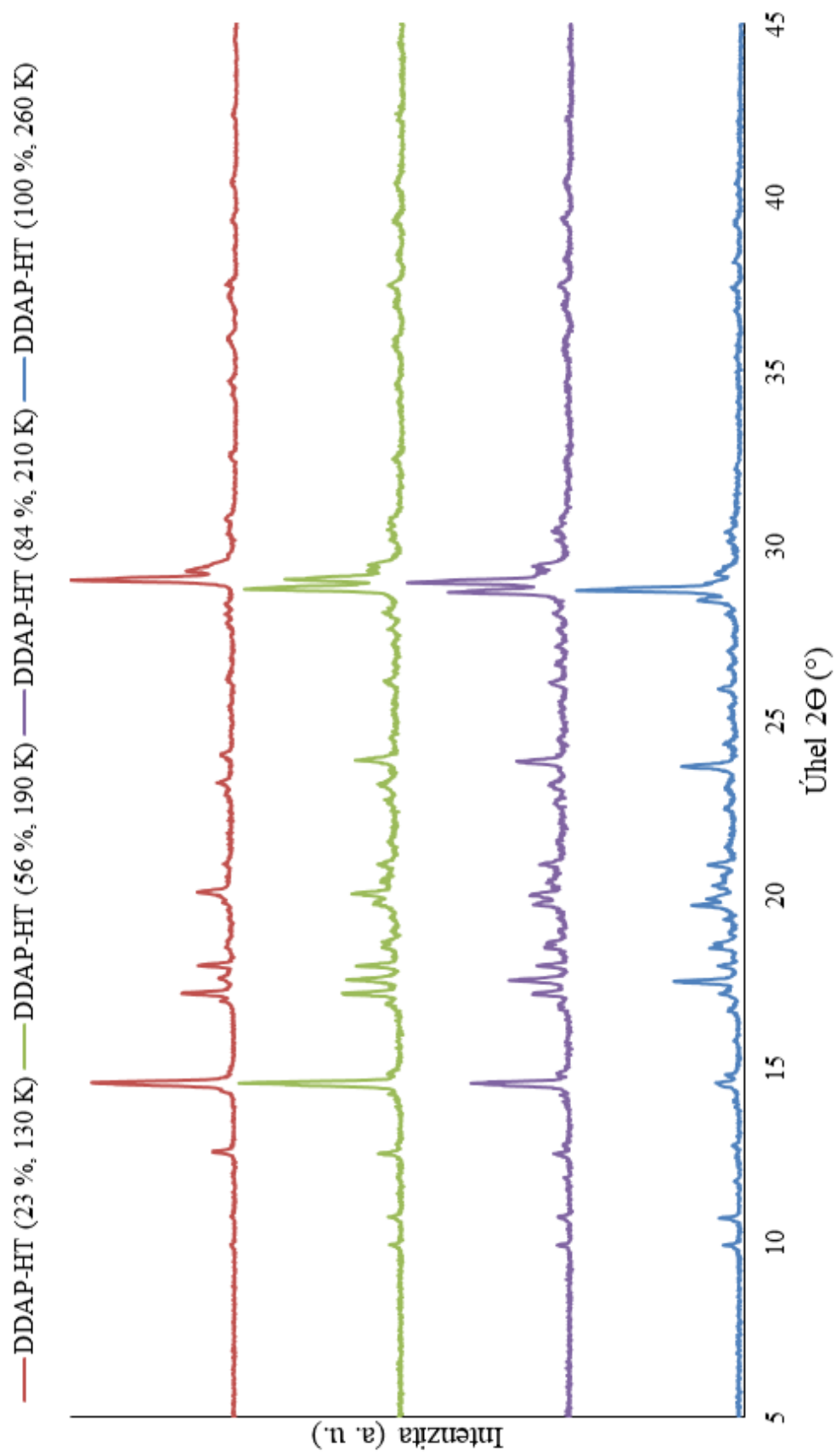
Průběh výsledků měření ukazuje důkaz, že HT a LT fáze jsou schopny koexistence a zároveň, že fázový HT→LT přechod probíhá postupně. Difraktogramy o různých zastoupení fází jsou shrnuty v grafu (Obrázek 28). DDAP-LT má typickou intenzivní difrakci při  $2\Theta = 14,5^\circ$ , ta je spolu se snížením *R*-faktorů dobrou indikací, že ve vzorku se nachází LT fáze, při fitování dat.



(Obrázek 27) Zastoupení fází, během chlazení DDAP-HT.

[Tabulka 25] Zastoupení fází během teplotního měření DDAP-HT (vlevo chlazení, vpravo ohřev).

| Teplota (K) | fáze | <i>R</i> -faktor | Bragg. <i>R</i> -faktor | zastoupení (%) | <i>R</i> -faktor | Bragg. <i>R</i> -faktor | zastoupení (%) |
|-------------|------|------------------|-------------------------|----------------|------------------|-------------------------|----------------|
| 130         | LT   | 9,17             | 11,8                    | 79             | 9,68             | 10,9                    | 82             |
|             | HT   | 22,7             | 36,1                    | 21             | 29,0             | 40,7                    | 18             |
| 140         | LT   | 11,2             | 12,1                    | 78             | 10,7             | 12,2                    | 81             |
|             | HT   | 27,5             | 34,5                    | 22             | 23,9             | 33,3                    | 19             |
| 150         | LT   | 9,31             | 10,1                    | 75             | 8,46             | 11,7                    | 81             |
|             | HT   | 23,0             | 34,6                    | 25             | 22,2             | 34,9                    | 19             |
| 160         | LT   | 12,0             | 12,9                    | 71             | 8,66             | 10,9                    | 82             |
|             | HT   | 26,1             | 33,6                    | 29             | 22,4             | 33,5                    | 18             |
| 170         | LT   | 10,8             | 13,1                    | 66             | 8,82             | 12,4                    | 82             |
|             | HT   | 21,0             | 29,7                    | 34             | 23,4             | 35,2                    | 18             |
| 180         | LT   |                  |                         | ?              | 12,4             | 13,0                    | 76             |
|             | HT   |                  |                         | ?              | 25,9             | 37,1                    | 24             |
| 190         | LT   | 18,5             | 32,9                    | 48             | 11,0             | 13,1                    | 81             |
|             | HT   | 26,2             | 34,5                    | 52             | 25,8             | 34,3                    | 19             |
| 200         | LT   | 16,1             | 26,6                    | 44             | 10,9             | 14,7                    | 80             |
|             | HT   | 22,0             | 31,5                    | 56             | 22,2             | 29,8                    | 20             |
| 210         | LT   | 20,5             | 25,6                    | 34             | 11,8             | 14,4                    | 80             |
|             | HT   | 24,7             | 28,5                    | 66             | 27,6             | 35,2                    | 20             |
| 220         | LT   | 14,9             | 25,4                    | 16             | 12,5             | 15,1                    | 81             |
|             | HT   | 28,5             | 21,6                    | 84             | 25,7             | 34,1                    | 19             |
| 230         | LT   |                  |                         |                | 9,18             | 15,6                    | 80             |
|             | HT   | 21,7             | 29,11                   | 100            | 22,5             | 36,1                    | 20             |
| 240         | LT   |                  |                         |                | 11,5             | 16,6                    | 81             |
|             | HT   | 18,7             | 24,0                    | 100            | 25,6             | 39,7                    | 19             |
| 250         | LT   |                  |                         |                | 15,1             | 18,6                    | 82             |
|             | HT   | 17,0             | 24,9                    | 100            | 27,8             | 36,4                    | 18             |
| 260         | LT   |                  |                         |                | 13,9             | 18,8                    | 82             |
|             | HT   | 16,8             | 25,1                    | 100            | 31,6             | 47,2                    | 18             |
| 270         | LT   |                  |                         |                | 16,1             | 21,4                    | 82             |
|             | HT   | 21,2             | 26,2                    | 100            | 36,3             | 51,7                    | 18             |
| 280         | LT   |                  |                         |                | 14,3             | 19,3                    | 82             |
|             | HT   | 18,3             | 25,6                    | 100            | 33,0             | 44,6                    | 18             |

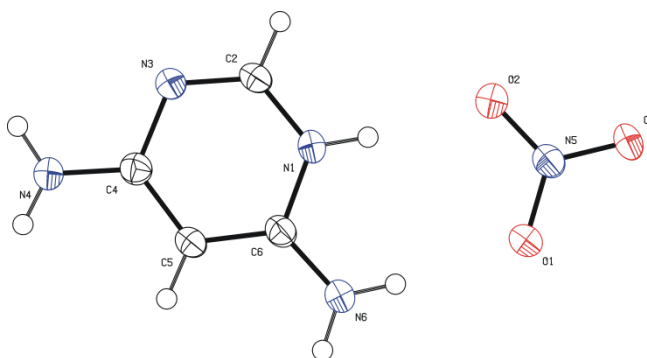


(Obrázek 28) Vybrané difraktoqramy o různém poměru fází DDAP-HT a DDAP-LT během chlazení vzorku DDAP-HT.

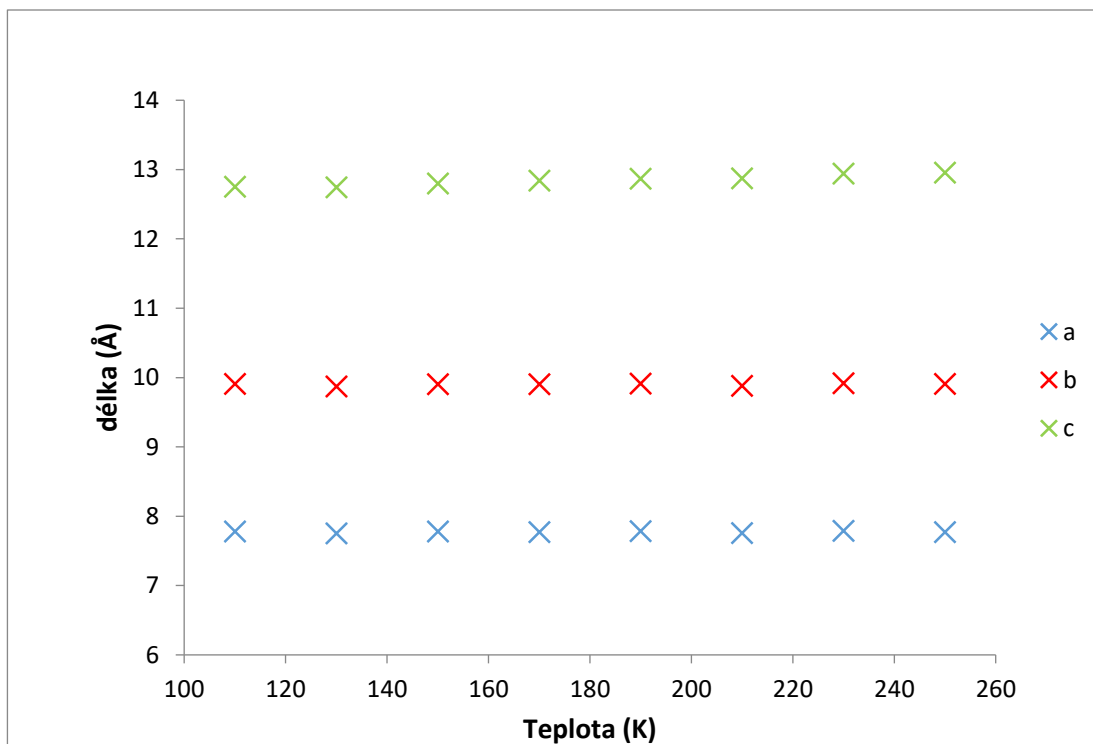
## 6.8. Dusičnan 4,6-diaminopyrimidinia, nízkoteplotní fáze (DDAP-LT)<sub>kryst</sub>

### Strukturní analýza

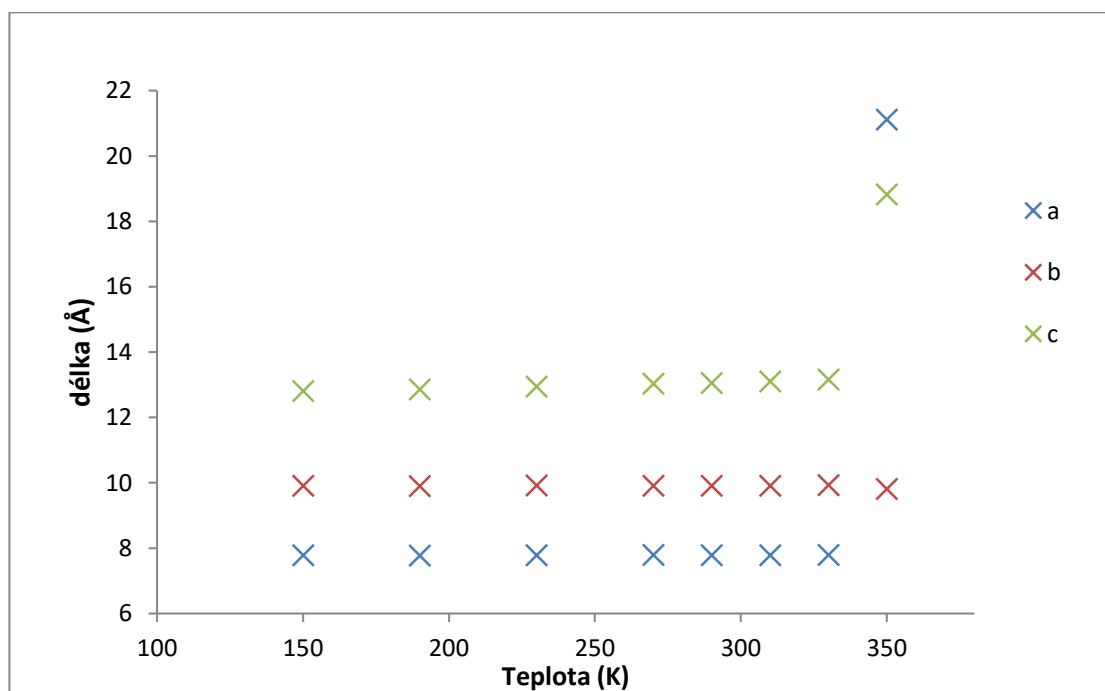
Struktura připraveného krystalu DDAP-LT<sub>kryst</sub> se neliší od struktury krystalu DDAP-LT získaného fázovou přeměnou z DDAP-HT. Poskytuje tak unikátní příležitost stanovit krystalovou strukturu nízkoteplotní fáze s vysokou přesností, protože krystal není poničen fázovým přechodem. Strukturní motiv je iontový pár dusičnanu a DAPH<sup>+</sup> (Obrázek 29) Tento připravený krystal byl změřen v rozmezí teplot 110-350 K. Krystal byl nasazen za teploty 250 K a chlazen až na teplotu 110 K s krokem o velikosti 20 K. Průběh změny mřížkových parametrů shrnuje graf (Obrázek 30). Poté následoval ohřev, do teploty 270 K, byl krok 40 K, neočekával se fázový přechod. Poté bylo měření prováděno po 20 K, nad teplotou 330 K došlo k fázovému přechodu do vysokoteplotní fáze a zároveň rozpadnutí krystalu, nebylo již proto možné určit strukturu vzorku. Změna mřížkových parametrů je shrnuta v grafu (Obrázek 31). Při teplotě 230 K iontový pár DDAP-LT zabírá průměrně 195,4 Å<sup>3</sup>. Tato hodnota je vyšší oproti průměrné hodnotě 187,62 Å<sup>3</sup> DDAP-HT při 230 K. Uspořádanější DDAP-LT fáze zabírá více prostoru, což je v rozporu s intuitivním očekáváním menšího objemu pro více uspořádanou strukturu. Na druhé straně, právě „stlačení“ vysokoteplotní fáze může být zdrojem energie pro skok krystalu.



(Obrázek 29) Strukturní motiv DDAP-LT<sub>kryst</sub>, T = 150 K, teplotní parametry jsou nakresleny na hladině pravděpodobnosti 50 %.

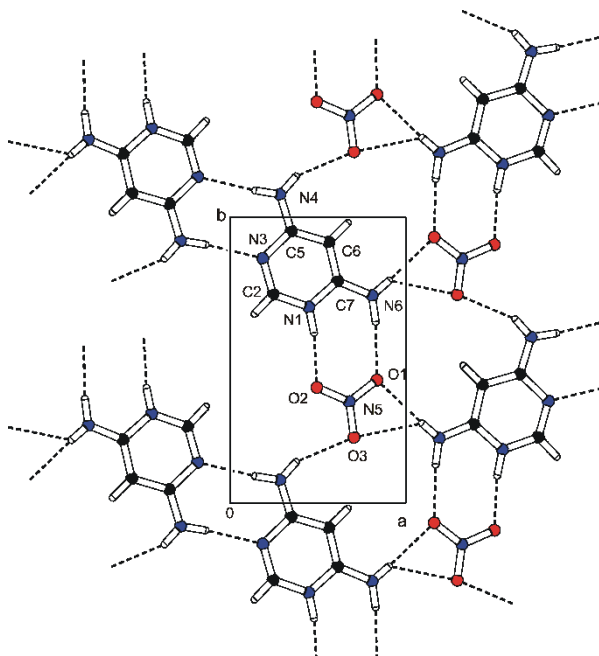


(Obrázek 30) Graf mřížkových parametrů DDAP-LT<sub>kryst</sub> během chlazení, T = 110-250 K.



(Obrázek 31) Graf mřížkových parametrů DDAP-LT<sub>kryst</sub> během ohřevu, T = 150-350 K.

Vodíkové vazby zůstávají v podstatě identické s DDAP-HT (Obrázek 32), jeden vodík amino skupiny je stále umístěný mezi dva kyslíky, nicméně konkurenční vazba má již ostrý úhel [Tabulka 26].



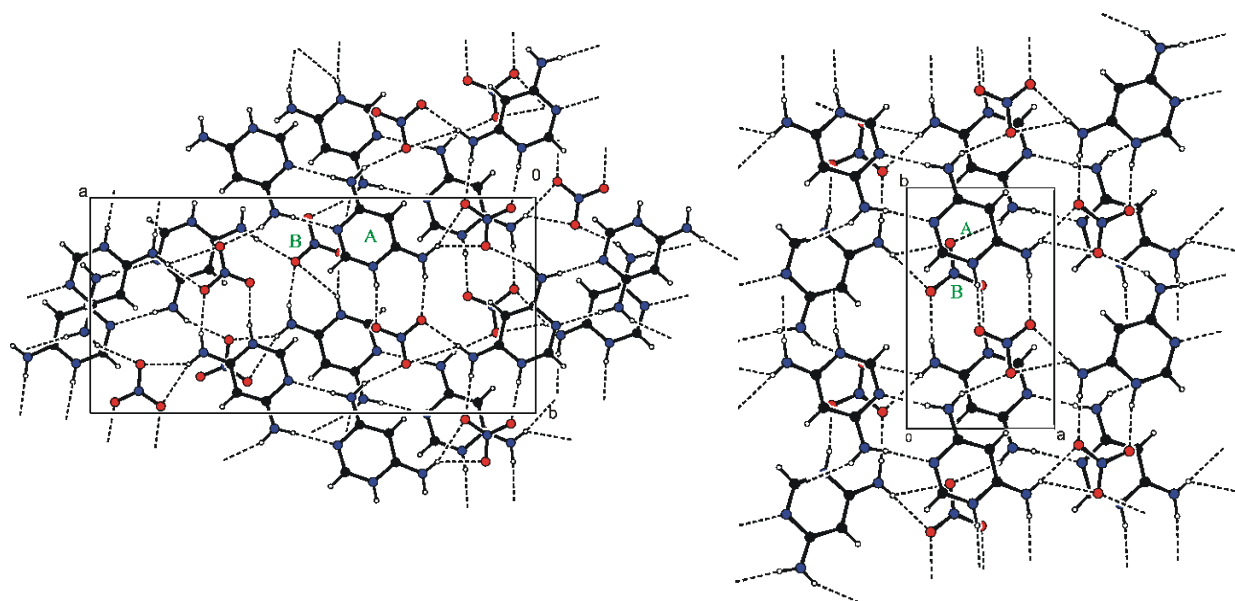
(Obrázek 32) Pohled podle osy **c** na vrstvy DDAP-LT<sub>kryst</sub> (T = 150K).

[Tabulka 26] Vodíkové interakce v DDAP-LT<sub>kryst</sub>, T = 150 K.

| D-H...A                         | D-H (Å) | H...A (Å) | D-H...A (Å) | <(DHA) (°) |
|---------------------------------|---------|-----------|-------------|------------|
| <i>N6-H6A...O1</i>              | 0,925   | 2,022     | 2,942(2)    | 173        |
| <i>N6-H6BB...O1<sup>a</sup></i> | 0,808   | 2,192     | 2,996(2)    | 174        |
| <i>N1-H1...O2</i>               | 0,921   | 1,897     | 2,809(2)    | 170        |
| <i>N4-H4...O3<sup>b</sup></i>   | 0,854   | 2,230     | 3,026(2)    | 155        |
| <i>N6-H6BB...O3<sup>a</sup></i> | 0,808   | 2,501     | 3,075(2)    | 129        |
| <i>N4-H4A...N3<sup>c</sup></i>  | 0,907   | 2,138     | 3,043(2)    | 175        |

Symetrie: a)  $-x+2, y+1/2, z+3/2$ ; b)  $x, y+1, z$ ; c)  $-x, -y+2, -z+1$ , kurzívou jsou zvýrazněny vodíkové vazby ve směru mřížkového parametru **b**.

Z porovnání Obrázků 24 a 26 vyplývá narovnání vrstev během fázového přechodu. Není to však jediná změna, jak dokumentuje Obrázek 33. Jsou na něm zobrazeny dvě sousedící vrstvy pro HT a LT<sub>kryst</sub> fáze a je patrné, že vzájemné polohy kruhu pyrimidinia (**A**) a blízkého dusičnanu (**B**) z druhé vrstvy se během fázového přechodu mění. Tento fázový přechod tak patří do Třídy III, thermosalientních přechodů.



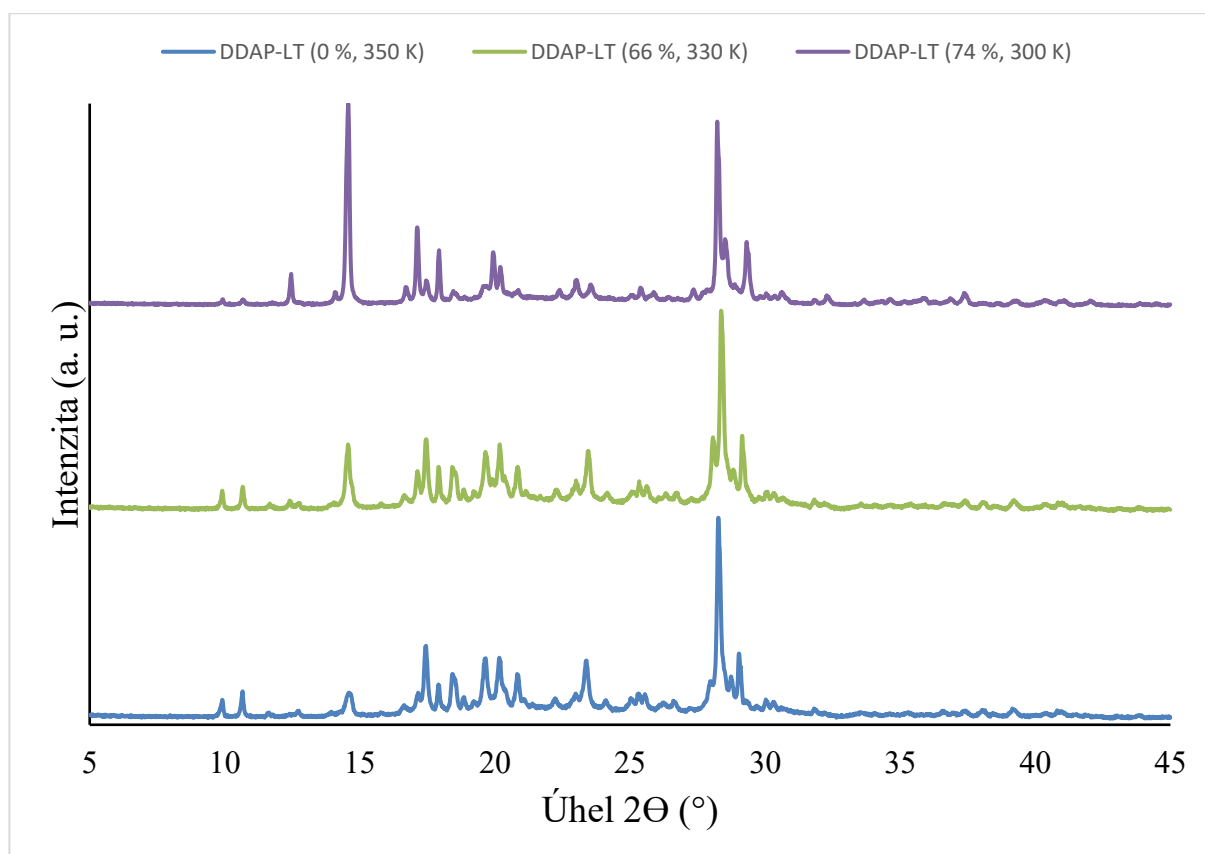
(Obrázek 33) Pohled podle osy  $c$  na dvě sousedící vrstvy DDAP-HT fáze 230K (vlevo) a DDAP-LT<sub>kryst</sub> 150K.(vpravo).

### Polykrystalová analýza

Polykrystalicky vzorek DDAP-LT<sub>kryst</sub> byl nasazen za teploty 300 K a postupně ohříván až na teplotu 350 K, měření probíhalo s odstupem 10 K. Výsledky ukazují, že vzorek, který byl změřen obsahoval obě fáze [Tabulka 27], během ohřevu docházelo k postupnému nárustu DDAP-HT. Vzorek před měřením byl delší dobu při laboratorní teplotě (cca 300 K), část vzorku tedy již před měřením prošla fázovým přechodem. Difraktogramy při 340 a 350 K byly vyhodnocovány bez obsahu DDAP-LT<sub>kryst</sub> fáze, kvůli vymizení typické intenzivní difrakce při  $2\theta$  14,5° (Obrázek 34). Vyšší  $R$ -faktory mohou být způsobeny zachováním části DDAP-LT<sub>kryst</sub>, ale hlavně také vznikem defektů ve struktuře jednotlivých zrn DDAP-HT.

[Tabulka 27] Vyhodnocení složení vzorku DDAP-LT<sub>kryst</sub> za teplot 300-350 K.

| Teplota (K) | fáze | R-faktor | Bragg. R-faktor | zastoupení (%) |
|-------------|------|----------|-----------------|----------------|
| 300         | LT   | 12,8     | 16,8            | 74             |
|             | HT   | 20,5     | 32,4            | 26             |
| 310         | LT   | 21,1     | 36,1            | 63             |
|             | HT   | 35,6     | 60,7            | 37             |
| 320         | LT   | 14,2     | 23,2            | 42             |
|             | HT   | 20,6     | 30,5            | 57             |
| 330         | LT   | 18       | 28,4            | 24             |
|             | HT   | 20,2     | 30,2            | 76             |
| 340         | HT   | 27,4     | 31,6            | 100            |
| 350         | HT   | 25,9     | 30,5            | 100            |

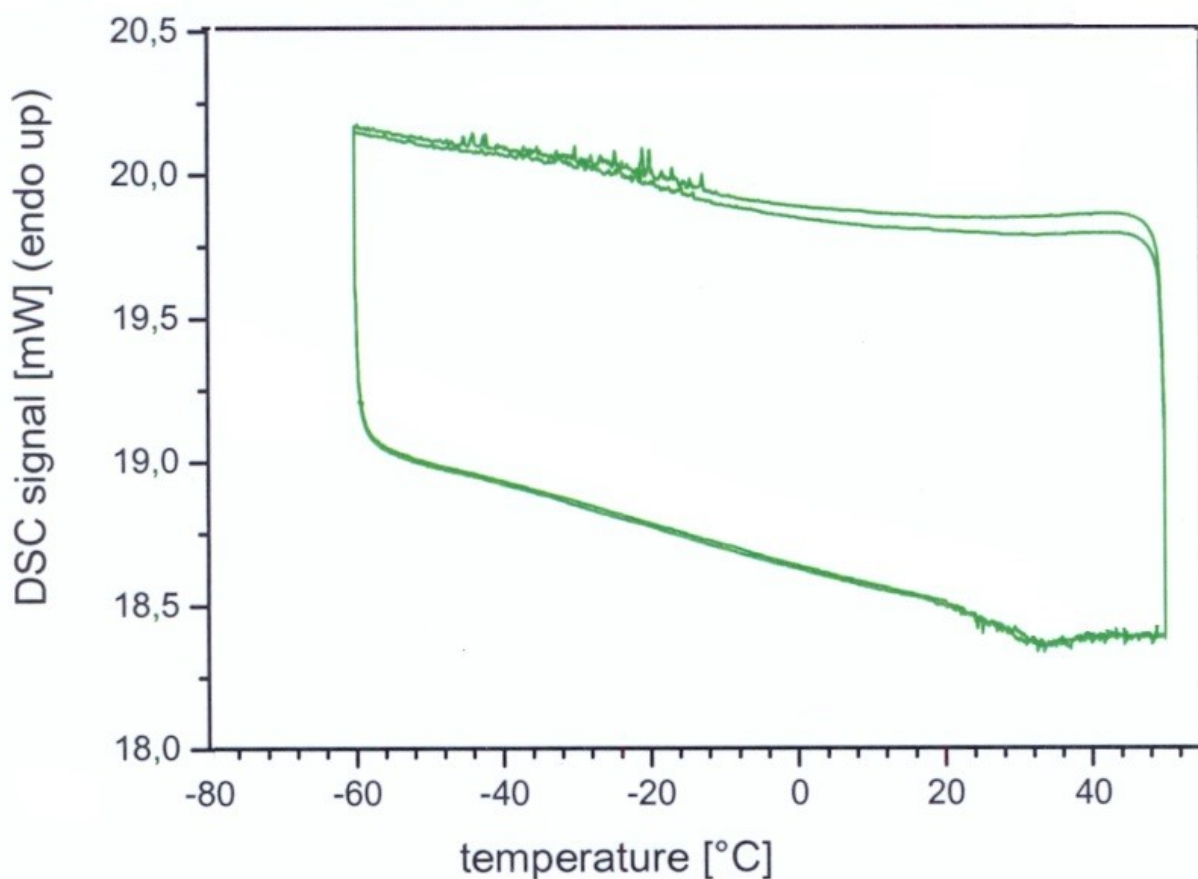


(Obrázek 34) Vybrané difraktogramy, ohřevu DDAP-LT<sub>kryst</sub>.

## 6.9 Thermosalientní jev DDAP

### DSC DDAP-HT

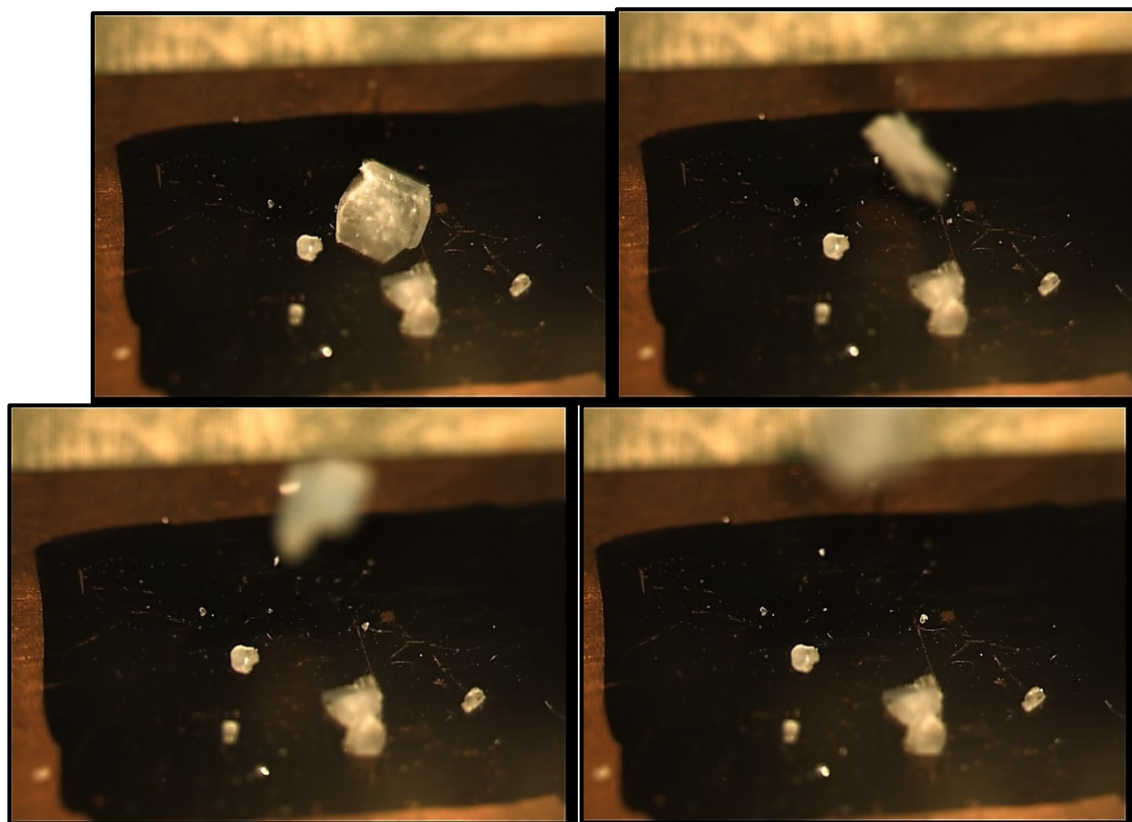
DSC DDAP-HT ukazuje široký teplotní rozsah přechodu HT→LT -10 až -50 °C (260K-220K) a přechod LT→HT 20-50 °C (290-320K) (Obrázek 33)<sup>46</sup>. Je to typická křivka pro tento typ fázových přechodů, které nemají téměř žádné teplotní zabarvení. Drobné chvění na obou ramenech křivky je přisuzováno změnám v jednotlivých fragmentech vzorku, které se dějí v širokém rozmezí teplot v závislosti na velikosti fragmentu<sup>47,48</sup>. Vzniklé napětí je pak lavinově uvolněno v podobě kinetické energie vedoucí ke skoku krystalku, často doprovázeného až explozivním rozpadem na menší fragmenty. Je pozoruhodné, že podle DSC měření jsou změny na křivkách opakovatelné.



(Obrázek 33) DSC DDAP-HT výsledek poskytnul: Prof. Dr. Petra Becker-Bohatý, Section Crystallography, Institute of Geology and Mineralogy, University of Cologne–soukromé sdělení.

### Záznam výskoku DDAP-HT

Průběh thermosalientního jevu byl natočen na rychlostní kameru při 10 000 a 5000 fps, bylo natočeno chování monokrystalů i práškového vzorku (viz Příloha 3). Vzorek byl umístěn na měděnou destičku, která byla umístěna nad Dewarovu nádobu s kapalným dusíkem. Kamera zabírá vždy několik krystalků při fázovém přechodu HT→LT. Všechny byly položeny téměř současně na destičku o teplotě kapalného dusíku. Ke skoku dochází s časovou prodlevou a rozdíl mezi jednotlivými krystalky může být až v řádu jednotek vteřiny. Některé krystalky skočily až do vzdálenosti desítek centimetrů od Dewarovy nádoby. Technická náročnost snímání videa, neumožnila natočit dostatečný počet krystalů pro vysledování jakékoliv závislosti. Obecně se předpokládá závislost na velikosti krystalku, a u prášku rozetřeného na zrna o velikosti desítek mikronů jsou skoky spíše výjimečnou záležitostí. V tomto případě však i práškový vzorek jevil drobné poskoky krystalků. Pro budoucnost se tak nabízí experiment na práškových vzorcích o definované velikosti zrn. Na obrázku je uveden sled několika snímků ukazující odskok největšího krystalku ve středu záběrů (Obrázek 34).



(Obrázek 34) Záznam z vysokorychlostní kamery při snímání 5000 fps, časový interval mezi prvním a posledním uvedeným snímkem je 0,05 s. Autorem snímku je RNDr. Luděk Míka, Ph.D., Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova.

## Kvantově-chemické výpočty

Byl proveden výpočet (doc. RNDr. Róbert Gyepes, Dr., Ph.D.) celkové energie metodou hustoty funkcí programem CRYSTAL14<sup>49</sup>. Pro výpočet byl použit funkcionál B3LYP a báze funkcí STO-6G. Numerická integrace byla provedena na extra velké integrační mřížce (XXLGRID). Jako souřadnice atomů byly použity data z difrakčních experimentů bez další optimalizace. Brillouinova zóna byla vzorkována pomocí Pack-Monkhorstovy i Gilatovy sítě a každá tato síť se sestávala z osmi bodů. Výsledky výpočtů jsou zahrnuty v Příloze 4 Iontová dvojice v DDAP-HT má průměrnou celkovou energii -610,9 Ha (-16 623 eV), oproti průměrné hodnotě v DDAP-LT -631,33 Ha (-17 179 eV). Jelikož vliv teploty na hodnotu celkové energie nebyl při výpočtech uvažován, je nutné pro s fázovým přechodem, pokládat hodnoty energií jen jako hrubý odhad, který však souzní s předpokladem nižší hodnoty pro LT fázi.

## 7. Závěr

Ze zkoumaných solí dusíkatých kationtů se podařilo připravit pět, které poskytly šest dosud neznámých krystalických fází. Krystalová struktura všech byla stanovena v publikovatelné kvalitě. Pro bázi *N*-carbam bylo zjištěno, že v roztoku s 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dochází ke kyselé hydrolyze za vzniku guanidinu a pyridin-4-karboxylové kyseliny, ty tvořily se síranem dvě fáze, síranu [GH, Hpyr-4-karbx], který krystaluje v prostorové grupě *Pbca* a síranu [GH, Hpyr-4-karbx]<sub>nc</sub>, která krystaluje v prostorové grupě *Pn*. Centrosymetrický. Krystal síranu [GH, Hpyr-4-karbx] byl testován na fázový přechod jeho měřeními při více teplotách. Jeho struktura zůstává identická, takže krystal se symetrií *Pn* je novou modifikací této látky.

Byly určeny doposud neznámé struktury PheGH-NO<sub>3</sub>, PheGH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, PheGH-HSO<sub>4</sub>, 2PheGH-SO<sub>4</sub>. Struktury byly charakterizovány také pomocí vibrační spektroskopie. Krystalizace za laboratorních podmínek s H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> vede ke vzniku známe struktury 2PheGH-CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Tato struktura byla znovu stanovena přesněji, a to díky měření za nízké teploty. Byly studovány konformace PheGH<sup>+</sup> a porovnány s literaturou<sup>32,50</sup>. Všechny struktury obsahovaly PheGH<sup>+</sup> vrstvy, propojené π-π interakcemi fenylových kruhů. Pouze struktura 2PheGH-SO<sub>4</sub> nemá žádné π-π interakce paralelně posuvného typu. Všechny získané struktury PheG jsou centrosymetrické a nemohou tedy vykazovat SHG.

Studium thermosalientního jevu DDAP, ukázalo že fázový přechod vykazuje velkou teplotní hysterezi, kdy přechod DDAP-HT→DDAP-LT nastává okolo 220 K a DDAP-LT→DDAP-HT okolo 330 K. Jedná se tedy o reversibilní přechod, nicméně monokrystalová analýza ukázala, že při přechodu LT→HT dochází k rozbití krystalu a vzniku

defektů, které zabraňují určení poloh atomů. Podařilo se připravit nízkoteplotní fázi krystalizací při teplotě  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Monokrystalová analýza potvrdila shodnost struktury s nízkoteplotní fází získané přechodem z DDAP-HT. Prášková analýza vzorku pak ukázala že za laboratorní teploty DDAP-LT<sub>kryst</sub> pomalu přechází v DDAP-HT. Dále potvrdila, že fázový přechod v práškovém vzorku je postupný a odvíjí se nejspíš od velikosti jednotlivých zrn.

Studiem struktury byl navrhnout mikroskopický mechanismus přeměny. Dusičnanové anionty v DDAP-HT vykazují vysoké anizotropní rozptyly ve směru osy **c**. Vytváří tak pnutí, kdy se snaží vytvořit rovinnou vrstvu s DAPH<sup>+</sup>. Vrstva má ovšem silné vodíkové vazby ve směru mřížového parametru **b**, spolu s přítomností silných homonukleárních vazeb mezi DAPH<sup>+</sup> brání v postupném rozvinutí vrstvy až do okamžiku fázového přechodu, kdy všechny atomy vykonají společný pohyb, spojený mikroskopicky s vyrovnáním vrstev a makroskopicky s výskokem nebo explozivním rozpadem krystalu. Thermosalientní jev DDAP je tedy kombinovaným projevem Třídy II a III thermosalientních přechodů. Podobnost koordinovaného pohybu s martenzitickým fázovým přechodem, zároveň nabízí možnost studia závislosti přechodu na rychlosti změny teploty, zda jsou, při dostatečném čase, vrstvy schopny se uspořádat bez vzniku napětí, a tedy i výskoku nebo rozpadnutí krystalu.

## Citace:

1. Müller, P. & Peter. *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*. (2006).
2. *Neutron Scattering and Other Nuclear Techniques for Hydrogen in Materials*. (Springer International Publishing, 2016).
3. Woinska, M., Grabowsky, S., Dominiak, P. M., Wozniak, K. & Jayatilaka, D. Hydrogen atoms can be located accurately and precisely by x-ray crystallography. *Sci. Adv.* **2**, UNSP e1600192 (2016).
4. Hoser, A. A., Dominiak, P. M. & Woźniak, K. Towards the best model for H atoms in experimental charge-density refinement. *Acta Crystallogr. A* **65**, 300–311 (2009).
5. Braga, D., Grepioni, F., Maini, L. & d'Agostino, S. Making crystals with a purpose; a journey in crystal engineering at the University of Bologna. *IUCrJ* **4**, 369–379 (2017).
6. Desiraju, G. R. Chemical crystallography and crystal engineering. *IUCrJ* **1**, 380–381 (2014).
7. Braga, D., Grepioni, F., Byrne, J. J. & Wolf, A. Hosting paramagnetic [Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in an organic anion framework via CH ⋯ O hydrogen bonds. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **0**, 1023–1024 (1995).
8. Gilli, G. & Gilli, P. Towards an unified hydrogen-bond theory. *J. Mol. Struct.* **552**, 1–15 (2000).
9. Gilli, P. & Gilli, G. Hydrogen bond models and theories: The dual hydrogen bond model and its consequences. *J. Mol. Struct.* **972**, 2–10 (2010).
10. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics, Third Edition*. (Academic Press, Inc., 2008).
11. Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. & Weinreich, G. Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118–119 (1961).
12. Di Bella, S., Ratner, M. A. & Marks, T. J. Design of chromophoric molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. A theoretical analysis of the role of intermolecular interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5842–5849 (1992).
13. RP Photonics Encyclopedia - frequency doubling, frequency-doubled laser, second-harmonic generation, SHG, design, physical mechanism, pulses. Available at: [https://www.rp-photonics.com/frequency\\_doubling.html](https://www.rp-photonics.com/frequency_doubling.html). (Accessed: 9th May 2019)
14. Pritula, I. *et al.* Linear and nonlinear optical properties of dye-doped KDP crystals: Effect of thermal treatment. *Opt. Commun.* **282**, 1141–1147 (2009).
15. Clarke, J. B., Hastie, J. W., Kihlberg, L. H. E., Metselaar, R. & Thackeray, M. M. Definitions of terms relating to phase transitions of the solid state (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* **66**, 577–594 (1994).
16. Bak, P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase. *Rep. Prog. Phys.* **45**, 587–629 (1982).
17. Hedoux, A., Grebille, D., Jaud, J. & Godefroy, G. Structural study of the incommensurate and lock-in phases of Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>. *Acta Crystallogr. B* **45**, 370–378 (1989).
18. Wadhawan, V. *Introduction to Ferroic Materials*. (CRC Press, 2000).
19. Iqbal, Z. & Owens, F. J. *Vibrational spectroscopy of phase transitions*. (Academic Press, 1984).
20. Raghavan, V. Some characteristics of first-order phase transformations. *Bull. Mater. Sci.* **1**, 171–179 (1979).
21. Etter, M. C. & Siedle, A. R. Solid-state rearrangement of (phenylazophenyl)palladium hexafluoroacetylacetonate. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 641–643 (1983).
22. Steiner, T., Hinrichs, W., Saenger, W. & Gigg, R. 'Jumping crystals': X-ray structures of the three crystalline phases of (±)-3,4-di-O-acetyl-1,2,5,6-tetra-O-benzyl-myo-inositol. *Acta Crystallogr. B* **49**, 708–718 (1993).

23. The Thermosalient Phenomenon. “Jumping Crystals” and Crystal Chemistry of the Anticholinergic Agent Oxitropium Bromide | Journal of the American Chemical Society. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja105508b>. (Accessed: 27th August 2019)
24. Sahoo, S. C. *et al.* Kinematic and Mechanical Profile of the Self-Actuation of Thermosalient Crystal Twins of 1,2,4,5-Tetrabromobenzene: A Molecular Crystalline Analogue of a Bimetallic Strip. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13843–13850 (2013).
25. Lieberman, H. F., Davey, R. J. & Newsham, D. M. T. Br···Br and Br···H Interactions in Action: Polymorphism, Hopping, and Twinning in 1,2,4,5-Tetrabromobenzene. *Chem. Mater.* **12**, 490–494 (2000).
26. Panda, M. K. *et al.* Strong and Anomalous Thermal Expansion Precedes the Thermosalient Effect in Dynamic Molecular Crystals. *Sci. Rep.* **6**, 29610 (2016).
27. Sahoo, S. C., Panda, M. K., Nath, N. K. & Naumov, P. Biomimetic crystalline actuators: structure-kinematic aspects of the self-actuation and motility of thermosalient crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 12241–12251 (2013).
28. Zyss, J., Pecaut, J., Levy, J. & Masse, R. Synthesis and Crystal-Structure of Guanidinium L-Monohydrogentartrate - Encapsulation of an Optically Nonlinear Octupolar Cation. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **49**, 334–342 (1993).
29. Kajamuhideen, M. S., Sethuraman, K., Ramamurthi, K. & Ramasamy, P. Growth and physical characterization of organic nonlinear optical single crystal: N,N'-diphenylguanidinium formate. *Opt. Laser Technol.* **91**, 159–165 (2017).
30. Muhideen, K., Raman, S., Ramamurthi, K. & Perumalsamy, R. Crystal growth, physical properties and computational insights of semi-organic non-linear optical crystal diphenylguanidinium perchlorate grown by conventional solvent evaporation method. *J. Cryst. Growth* **483**, (2017).
31. Silva, P. S. P. *et al.* Crystal Structure and Experimental and Theoretical Studies of the Second-Order Nonlinear Optical Properties of Salts of Triphenylguanidine with Carboxylic Acids. *J. Phys. Chem. A* **114**, 2607–2617 (2010).
32. Kolev, T., Todorov, T. & Nikolova, R. Bis(phenylguanidinium) carbonate monohydrate. *Acta Crystallogr. Sect. E-Struct. Rep. Online - ACTA CRYSTALLOGR E-STRUCT REP* **58**, (2002).
33. Matulková, I., Andreoni, R., Císařová, I., Němec, I. & Fábry, J. Crystallographic aspects of hydrated salts of 4,6-diaminopyrimidine with the first five dicarboxylic acids. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **232**, 471–484 (2017).
34. Matulková, I., Mathauserová, J., Císařová, I., Němec, I. & Fábry, J. The study of crystal structures and vibrational spectra of inorganic salts of 2,4-diaminopyrimidine. *J. Mol. Struct.* **1103**, 82–93 (2016).
35. SAINT, Bruker Instrument Service2, 2013.SAINT.
36. Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **71**, 3–8 (2015).
37. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3–8 (2015).
38. Spek, A. L. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht, The Netherlands, 1998-2016.
39. Authors:Rodriguez-Carvajal, J. *Physica B.*(1993), 192, 55.
40. a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 2000, p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijerwinplot.
41. Takusagawa, F. & Shimada, A. Isonicotinic acid. *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1925–1927 (1976).

42. Matulková, I., Císařová, I., Vaněk, P., Němec, P. & Němec, I. Novel organic NLO material bis(N-phenylbiguanidium(1+)) oxalate - A combined X-ray diffraction, DSC and vibrational spectroscopic study of its unique polymorphism. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **170**, 256–266 (2017).
43. HORÁK, Milan a Dušan PAPOUŠEK. *Infračervená spektra a struktura molekul. Praha: Academia, 1976. str.144.*
44. Mathew, M. & Wong-Ng, W. Crystal Structure of a New Monoclinic Form of Potassium Dihydrogen Phosphate Containing Orthophosphacidium Ion, [H<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>+1</sup>. *J. Solid State Chem.* **114**, 219–223 (1995).
45. Němec, I. *et al.* Crystal growth, crystal structure, vibrational spectroscopy, linear and nonlinear optical properties of guanidinium phosphates. *Opt. Mater.* **69**, 420–431 (2017).
46. DSC „ Prof. Dr. Petra Becker-Bohatý, Section Crystallography, Institute of Geology and Mineralogy, University of Cologne” – soukromé sdělení.
47. Seki, T., Mashimo, T. & Ito, H. Anisotropic strain release in a thermosalient crystal: correlation between the microscopic orientation of molecular rearrangements and the macroscopic mechanical motion. *Chem. Sci.* **10**, 4185–4191 (2019).
48. Panda, M. K. *et al.* Strong and Anomalous Thermal Expansion Precedes the Thermosalient Effect in Dynamic Molecular Crystals. *Sci. Rep.* **6**, 29610 (2016).
49. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids - Dovesi - 2014 - International Journal of Quantum Chemistry - Wiley Online Library. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/qua.24658>. (Accessed: 28th August 2019)
50. Kolev, T., Stahl, R., Preut, H., Bleckmann, P. & Radomirska, V. Crystal structure of bis(phenylguanidinium) squarate, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(NH<sub>2</sub>)(2)](2)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. *Z. Krist.-New Cryst. Struct.* **212**, 415–416 (1997).