

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Anorganická chemie



Bc. Jakub Večerka

Příprava a strukturní vlastnosti arseničnanů vybraných
organických aminů

Synthesis and structural properties of arsenates of selected
organic amines

Diplomová práce

Školitel: Doc. RNDr. David Havlíček

Praha, 2012

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem 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, 03.09.2012

Podpis

Práce vznikla na katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze pod vedením doc. RNDr. Davida Havlíčka, CSc. a na katedře anorganické chemie životního prostředí na fakultě chemického a biologického inženýrství, Chalmers Technical University v Göteborgu pod dohledem školitele – konzultanta prof. Vratislava Langeru v letech 2007-2012.

Abstrakt

Bylo připraveno pět arseničnanů s organickými bazickými aminy. Od těchto látek byla určena struktura pomocí rentgenostrukturní analýzy a provedena elementární a termogravimterická analýza. Takto určené struktury byly porovnány s jejich fosforečnanovými analogy připravenými v rámci disertační práce Mgr. Chudoby, popřípadě s již publikovanými arseničnany a fosforečnany. Diskutovány byly především jejich strukturní odlišnosti vzhledem k vodíkovým vazbám, které se v sloučeninách tohoto typu vyskytují. Srovnáváno bylo i zapojení kationtů ve struktuře a také tvorba vrstev nebo trojrozměrné sítě aniontů. Dále byla diskutována jejich termická stálost z hlediska ztráty konstituční a krystalové vody.

Klíčová slova

kyselina arseničná, kyselina fosforečná, rentgenostrukturní analýza, TG/DTA, elementární analýza

Abstract

Five organic-inorganic hybrid crystals composed of various organic amines and arsenic acid were prepared. Their stoichiometry was investigated by elementary analysis and their structures were elucidated by means of X-ray crystallography. The length of hydrogen bonds was determined. Further, the thermogravimetric analysis was performed in order to test the thermal stability of compounds prepared. The obtained data were compared with those gained for phosphoric analogues, which were described in papers published and the dissertation thesis of Mgr. Chudoba. The arsenates and phosphates were compared taking into account their structural differences, the length and the arrangement of the hydrogen bonds.

Key words

arsenic acid, phosphoric acid, crystallographic analysis, TG/DTA, elementary analysis

Poděkování

Rád bych zde poděkoval svému školiteli doc. RNDr. Davidu Havlíčkovi, CSc. za pomoc a cenné rady při vedení této práce. Neméně velký dík patří i mému školiteli-konzultantovi ve Švédsku, prof. Vratislavu Langerovi za vedení práce v oblasti rentgenostrukturní analýzy.

Dále bych chtěl poděkovat zejména těm, kteří nepřestali doufat v mé úsilí a i v době nejhorší mne podrželi a stále mi projevovali podporu.

Obsah

1	Úvod.....	8
1.1	Literární přehled	8
1.2	Cíle práce	10
2	Experimentální část.....	11
2.1	Použité chemikálie.....	11
2.2	Metody přípravy látek.....	12
2.3	Použité metody a přístroje	13
2.3.1	Elementární analýza	13
2.3.2	Rentgenostrukturní analýza.....	13
2.3.3	Termogravimetrická a diferenční termická analýza.....	14
2.4	Připravené látky	15
2.4.1	Dihydrogenarseničnan homopiperazinia (homopipzdha).....	15
2.4.2	Dihydrogenarseničnan homopiperidinia (homopipdha).....	29
2.4.3	Dihydrogenarseničnan piperazinia (pipzdha).....	41
2.4.4	Dihydrogenarseničnan 1,4 dimethylpiperazinia (dimepipzdha).....	54
2.4.5	Dihydrogenarseničnan <i>terc</i> -butylamonium (tbuadha)	66
3	Diskuze.....	79
3.1	Strukturální vlastnosti připravených látek	79
3.2	Termické vlastnosti připravených látek	84
4	Závěr.....	87
5	Literatura	88

Seznam použitých symbolů a zkratk

symbol	význam	
n	látkové množství	[mol]
t	teplota	[°C]
T	termodynamická teplota	[K]

zkratka	význam
aq	vodný roztok
Bu	butyl
dimepipz	1,4 – dimethylpiperazin
dimepipzdha	dihydrogenarseničnan 1,4 – dimethylpiperazinia
dha	dihydrogenarseničnan
dhp	dihydrogenfosforečnan
DTA	diferenční termická analýza
EtOH	ethanol
homopipd	homopiperidin
homopipdha	dihydrogenarseničnan homopiperidinia
homopipz	homopiperazin
homopipzdha	dihydrogenarseničnan homopiperazinia
pipz	piperazin
pipzdha	dihydrogenarseničnan piperazinia
tba	<i>terc</i> -butylamonium
tbadha	dihydrogenarseničnan <i>terc</i> -butylamonia
TG	termogravimetrie

1 Úvod

1.1 Literární přehled

Arseničnany jsou kvůli své podobnosti s biogenními fosforečnany již řadu let předmětem zájmů vědeckých skupin napříč chemickými, biologickými, medicínskými i environmetálními obory. Kromě mnoha anorganických solí kyseliny trihydrogenarseničné jsou v posledních letech systematicky studovány i soli obsahující organické kationty. Tyto soli, které ve svých strukturách mají zakomponovány krátké vodíkové vazby, jsou potenciálně využitelné v nelineární optice [1, 2]. Látky, které krystalizují v necentrosymetrické prostorové grupě a tedy mohou generovat druhou harmonickou frekvenci, pak mají další široké uplatnění (analýza krátkých pulsů, konverze vlnových délek z infračervené do ultrafialové oblasti a jiné) [3]. Proto vznikají stále nové organické soli kyseliny trihydrogenarseničné, zejména dihydrogenarseničnany nebo hydrogenarseničnany, které ve svých strukturách mohou obsahovat krátké vodíkové vazby. Kromě těchto vlastností mohou hydrogenarseničnany a dihydrogenarseničnany opět díky krátkým vodíkovým vazbám vykazovat protonovou vodivost, jako jejich fosforečnanová analoga [4, 5, 6].

Skupina Willkinsona a Harrisona se systematicky zabývá přípravou arсениčnanů organických bazických aminů. V letech 2003 až 2007 postupně uveřejnili struktury sedmi hydrogenarseničnanů a deseti dihydrogenarseničnanů. Většina z hydrogenarseničnanů krystalizovala v centrosymetrické prostorové grupě $P2_1/n$ popř. $P2_1/c$. Byly to: monohydrát hydrogenarseničnanu propan-1,2-diamonia [7], monohydrát hydrogenarseničnanu piperazinia [8], monohydrát hydrogenarseničnanu propan-1,3-diaminia [9], hydrogenarseničnan propan-1,2-diaminia [10] a monohydrát hydrogenarseničnanu bis(cykloheptylamina) [11]. V prostorové grupě $P-1$ byly publikovány struktury monohydrátu hydrogenarseničnanu bis(benzylamonia) [12] a heptahydrátu tetrakis(hydrogenarseničnanu) tetrakis(1,6-hexandiamonia) [13].

Z deseti publikovaných dihydrogenarseničnanů byl pouze jeden, krystalizující v prostorové grupě $P-1$ dihydrogenarseničnan 4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]oktan [14], ostatní struktury byly vyřešeny a publikovány v centrosymetrických grupách $P2_1/n$ popř. $P2_1/c$. Byly to: dihydrogenarseničnan guanidinia [15], dihydrogenarseničnan

kreatinina [16], bis(dihydrogenarseničnan) propan-1,3-diamina [17], bis(dihydrogenarseničnan) 2-methylpiperazina [18], bis(dihydrogenarseničnan) hexan-1,6-diamina [19], bis(dihydrogenarseničnan) piperazina [20], bis(dihydrogenarseničnan) ethylendiamina [21] a bis(dihydrogenarseničnan) homopiperazina [22]. Posledním z této skupiny dihydrogenarseničnanů je bis(dihydrogenarseničnan) propan-1,3-diamina [17], který byl popsán v centrosymetrické grupě $I2/a$. Všechny tyto látky byly připraveny jednoduchým postupem - vodné roztoky příslušné báze a kyseliny arseničné byly smíchány a krystaly pro krystalografickou analýzu byly získány volnou krystalizací.

Ve všech těchto strukturách se nacházejí různě uspořádané sítě vodíkových vazeb, u hydrogenarseničnanů jsou většinou anionty zesíťovány i s pomocí molekul krystalové vody, výjimku tvoří pouze hydrogenarseničnan propan-1,2-diamina [10], který není hydratován, o to delší jsou pak ale jeho vodíkové vazby mezi jednotlivými tetraedry aniontů. Zajímavostí u této struktury je pak také velký počet vodíkových vazeb propojující báze s anionty. Podobnou výjimkou mezi dihydrogenarseničnany z produkce této skupiny je naopak monohydratovaný 4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]oktan [14]. U této struktury stojí za povšimnutí zajímavé zapojení molekul krystalové vody ve struktuře, mezi dvojice aniontů spojených dvojitou vodíkovou vazbou. Navíc tato krystalová voda vytváří i vodíkovou vazbu s organickou bází.

Stejně nebo podobné výše zmíněné organické báze byly použity i v případě přípravy některých fosforečnanů. Například dihydrogenfosforečnan dimethylamina [23], který je zajímavý svými ferroelektrickými fázovými přechody. Ferroelastickými fázovými přechody se vyznačovaly všechny dihydrogenfosforečnany n-alkylamina (C_nADP , kde $n = 2-10$ a 12) [24]. Další zajímavou látkou je bis(dihydrogenfosforečnan) piperazina [25], který sice již byl prostudován v práci Mgr. Chudoby o čtyři roky dříve, ale publikován samostatně nebyl [26]. Z Chudobovy práce ostatně vychází i hlavní myšlenka pro tuto diplomovou práci - prozkoumání analogických struktur obsahující As místo P se stejnými organickými bázemi, jako se podařilo připravit Chudobovi. Zajímavé bude určitě srovnání vlastností fosforečnanů a arseničnanů, zda budou vykazovat obdobné fyzikálně-chemické vlastnosti.

1.2 Cíle práce

Tato práce měla následující cíle

- 1) Syntetizovat dosud nepřipravené arseničnany vybraných bazických aminů
- 2) U vykrytalizovaných látek stanovit krystalovou strukturu a látky charakterizovat pomocí elementární a termické analýzy
- 3) Porovnat struktury arseničnanů s jejich fosforečnanovými analogy

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

trihdrát oxidu arseničného (Sigma Aldrich, 98 %)

homopiperazin (Sigma Aldrich, 98 %)

homopiperidin (Fluka, 97 %)

piperazin (Sigma Aldrich, 99 %)

1,4-dimethylpiperazin (Sigma Aldrich, 98 %)

terc-butylamin (Fluka, 99,5 %)

diethylamin (Fluka, 99,5 %)

trimethylamin (Fluka, 45 % aq)

1-methylpiperidin (Sigma Aldrich, 99 %)

4-methylpiperidin (Sigma Aldrich, 96 %)

ethanol (96 % aq)

2.2 Metody přípravy látek

Vzorky dihydrogenarseničnanu homopiperazinia a homopiperidinia byly připraveny v České republice, na katedře anorganické chemie PřF UK, vzorky dihydrogenarseničnanu piperazinia, 1,4-dimethylamonia a *terc*-butylamonia byly připraveny ve Švédsku, na katedře anorganické chemie životního prostředí na fakultě chemického a biologického inženýrství, Chalmers Technical University v Göteborgu.

Výchozí látkou pro přípravu všech produktů byl oxid arseničný As_2O_5 , jež spíše vyjadřuje vzorec As_4O_{10} (dimer). Zakoupeno bylo 100g trihydrátu oxidu arseničného $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Tento oxid je anhydridem kyseliny arseničné. Po přidání vody lze snadno získat kyselinu arseničnou, která je výchozím produktem jednoduchých směšovacích stechiometrických reakcí s dusíkatými bázemi. Postupnou krystalizací z vodných roztoků vznikaly látky, které byly následně studovány pomocí rentgenostrukturní analýzy. Celkem bylo syntetizováno pět doposud nepopsaných arseničnanů, které jsou uvedeny v Tabulce 2.2.1.

Tabulka 2.2.1 Studované systémy

Báze	Stechiometrický vzorec báze	Výsledný vzorec produktu	Testovaný poměr (báze : kyselina)
homopiperazin	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2^{2+} \cdot 2(\text{H}_2\text{AsO}_4)^-$	(1:2)
homopiperidin	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}^+ \cdot \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	(1:1)
piperazin	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+} \cdot 2(\text{H}_2\text{AsO}_4)^-$	(1:2)
1,4-dimethylpiperazin	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2^{2+} \cdot 2(\text{H}_2\text{AsO}_4)^-$	(1:2)
<i>terc</i> -butylamin	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	(1:1)
diethylamin	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	nekrystalizuje	(1:1)
trimethylamin	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	nekrystalizuje	(1:1)
1-methylpiperidin	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$	nekrystalizuje	(1:1)
4-methylpiperidin	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$	nekrystalizuje	(1:1, 1:2)

2.3 Použité metody a přístroje

2.3.1 Elementární analýza

Stanovení bylo provedeno na Výzkumném ústavu lesního hospodářství a myslivosti. Stanovení celkového N a C bylo provedeno spalovací metodou na analyzátoru VarioMAX CNS od firmy Elementar Analysensysteme GmbH. Stanovení As bylo provedeno metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem na ICP-OES analyzátoru Varian 725-ES s radiálním uspořádáním, firma Varian.

2.3.2 Rentgenostrukturní analýza

Veškeré měření probíhalo na přístroji Siemens SMART CCD, vybaveném nízkoteplotním chladičím zařízením Siemens LT-2A, měření probíhalo při teplotě 153 K. Snímání je v tomto přístroji zajištěno ve sféře reciprokého prostoru, s krokem $0,3^\circ$ v ω při čtyřech různých nastavení úhlu Φ , vzdálenost krystalu od detektoru byla 3,97 cm. Difraktované paprsky byly shromažďovány a zaznamenávány jako snímky (framy) pomocí programu SMART [27] (Siemens, 1995). Pomocí téhož programu se z prvních snímků stanovily i parametry elementární buňky. Klíčovým krokem je zde přiřazení celočíselných indexů hkl ke každé získané reflexi, což umožnilo získat jednotlivé parametry buňky a orientační matrici. Program následně vypočítal tři nejkratší neplanární vektory, tím byla získána tzv. primitivní buňka. To vedlo k nalezení buňky s nejvyšší symetrií (Bravaisovy buňky), kterou poté program upřesnil pomocí metody nejmenších čtverců. Celý tento proces, který netrval obvykle ani hodinu, nám umožnil říci, jestli byla naměřená data kvalitní a jestli mělo tedy smysl pokračovat v experimentu.

Data získaná z jednotlivých snímků se následně zkompletovala pomocí integrace v programu SAINT [27] (Siemens, 1995). Tato data se integrovala podle předběžně získané orientační matrice, která se každých 100 snímků obnovovala pomocí průběžné kontrolní procedury. Tento proces v programu SAINT nám následně vypočítal konečné mřížkové parametry buňky, tabulku reflexí s indexy hkl , změřenou intenzitu se standardními nejistotami a míru spolehlivosti měření, která se vypočítala na základě

statistických vlastností difrakčního procesu a odlišnosti pozadí snímacího zařízení a jeho tvaru.

Hodnoty naměřených intenzit bývají zatíženy různými chybami, které je třeba zkorigovat. Korekce na absorpci, která byla prováděna v programu SADABS [28] (Sheldrick, 2002), je založena na porovnání intenzit jednotlivých symetricky ekvivalentních reflexí. Tyto reflexe by měly být při absenci absorpčních efektů stejné. Dále se pomocí programů XPREP/SHELXTL [29] (Bruker, 2001) určila prostorová grupa.

Ze všech předchozích získaných dat jsme pomocí přímých metod v programech XS/SHELXTL [29] (Bruker, 2001) získali předběžnou strukturu látky. Tato struktura se pomocí opakování Fourierovy metody dále upřesňovala pomocí programů XL/SHELXTL. Tento postup se opakoval tak dlouho, dokud nebyla struktura definitivně vyřešena. Veškeré nevodíkové atomy byly upřesňovány anizotropně, vodíkové atomy izotropně. Všechny obrázky v této práci byly vytvořeny v programu Diamond [30].

2.3.3 Termogravimetrická a diferenční termická analýza

Termogravimetrická analýza (TG) byla provedena RNDr. Janou Havlíčkovou na katedře anorganické chemie PŘF UK, na simultánním přístroji TG/DTA Setsys Evolution od firmy Setaram. Teplota vzorku byla měřena termočlánkem Pt/PtRh 10 %. U všech vzorků byla rychlost ohřevu nastavena na 5 K/min a měření probíhalo v inertní atmosféře N₂ (průtoková rychlost plynu byla 160 ml/min).

2.4 Připravené látky

2.4.1 Dihydrogenarseničnan homopiperazinia (homopipzdha)

Příprava

Princip: Homopiperazin, neboli 1,4-diazacykloheptan se ve stechiometrickém poměru (1:2) smísí s připraveným vodným roztokem trihydrátu oxidu arseničného. Výchozím množstvím bylo přibližně 0,05 mol báze.

Postup: Trihydrát oxidu arseničného se v přibližně přesném množství smísil s vypočteným množstvím destilované vody, roztok se nechal přibližně 45 minut míchat při teplotě 80°C a po vychladnutí se smísil s připraveným vodným roztokem homopiperazinu v příslušném množství. Vzniklý produkt se po dostatečném vychladnutí přefiltroval na fritě S3 a ponechal v krystalizační nádobě volně krystalizovat v digestoři.

Po 30 dnech volné krystalizace se podařilo získat velké horizontální krystalové srostlice, látka byla tedy znovu rozpuštěna, zfiltrována na fritě S3 a rozdělena na dvě části. První se opět nechala volně krystalizovat a do druhé bylo přidáno nepatrné množství ethanolu. Ve vodné fázi se opět nevytvořily krystaly vhodné pro další zkoumání, z vodno-alkoholové fáze se podařilo získat uspokojivé krystaly, z nichž jeden (0,44 x 0,40 x 0,36 mm) byl posléze vybrán k rentgenostrukturní analýze.

Vzhled a termoanalytické vlastnosti

Bezvodá krystalická látka, na vzduchu stálá, ve vodě rychle rozpustná. Výsledky elementární analýzy u homopipzdha (vypočteno; nalezeno ± nejistota): As (39,0 %; 45,0 ± 5,6 %), C (15,6 %; 16,6 ± 0,6 %), N (7,29 %; 7,33 ± 0,38 %). Při zahřívání (viz Obrázek 2.4.1.1) je dihydrogenarseničnan homopiperazinia stálý až do přibližně 120 °C, poté začíná ztrácet na hmotnosti (endoeffekt při 150 °C), do teploty 165 °C ztratí přibližně 0,48 mg, což odpovídá jedné molekule vody (teoretický úbytek 0,51 mg) a nejspíše vzniku dihydrogendiarseničnanu. Dále látka opět ztrácí na hmotnosti a po třech nevýrazných endoeffektech při teplotách 183, 199 a 217 °C se dá opět hovořit o ztrátě další molekuly vody (ztráta 0,50 mg) což pravděpodobně odpovídá vzniku metaarseničnanu. Nad 235 °C dochází k úplnému rozkladu látky, který provází výrazný endoeffekt.

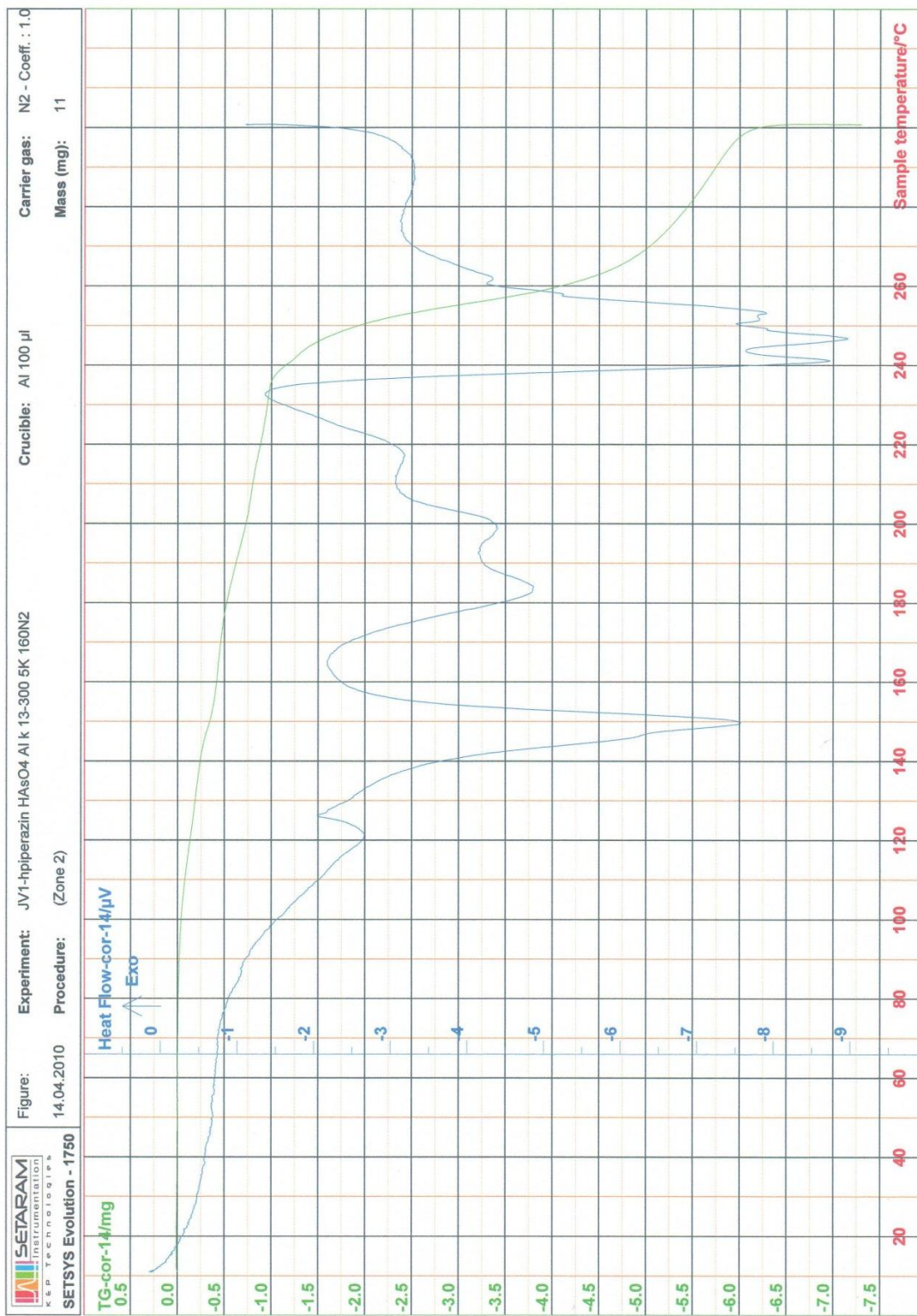
Struktura

Základní krystalografická data a podmínky měření jsou uvedeny v Tabulce 2.4.1.1, vybrané vazebné vzdálenosti a úhly jsou uvedeny v Tabulce 2.4.1.2 a vodíkové vazby s příslušnými operacemi symetrie pro získání ekvivalentních pozic jsou v Tabulce 2.4.1.6.

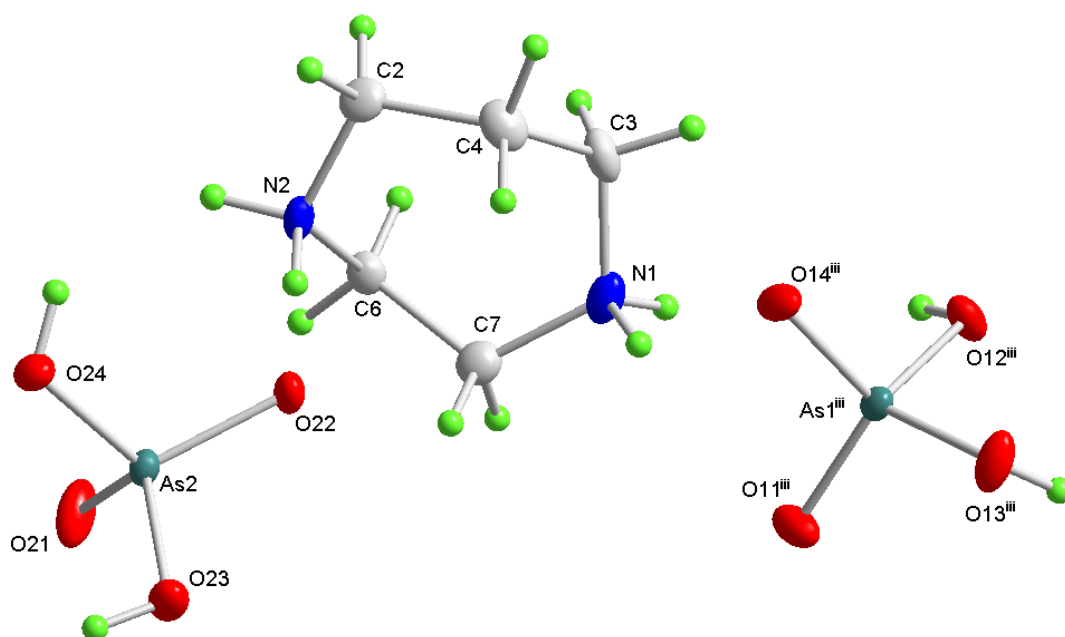
Látka krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě $P2_1/n$. Struktura homopipzda je tvořena dihydrogenarseničnanovými anionty a kationty homopiperazinia(2+). Meziatomové vzdálenosti As-O (1,704 a 1,712 Å) a As=O (1,651 a 1,656 Å) odpovídají obvyklým hodnotám [31]. Kationt svým tvarem připomíná židličkovou konformaci cyklohexanu a meziatomové vzdálenosti a vazebné úhly leží v obvyklých mezích.

Ve struktuře se střídají vrstvy dihydrogenarseničnanových aniontů s vrstvami kationtů báze (Obrázek 2.4.1.3 a Obrázek 2.4.1.4). Vzhledem k propojení obou vrstev vodíkovými vazbami a propojení vrstev navzájem se v tomto případě dá hovořit o 3D síti vodíkových vazeb. Tato trojrozměrná síť je tvořena nezávisle propojením aniontových tetraedrů vodíkovými vazbami (čtyři různě dlouhé vodíkové vazby typu As=O...H-O o délkách 2,549 – 2,591 Å a úhlech 171,1 – 177,2°) a propojením kationtů báze s anionty navzájem (opět čtyři různě dlouhé vodíkové vazby typu N-H...O=As o délkách 2,692 – 2,794 Å a úhlech 170,5 – 173,8°). Ve výsledku jsou tak na všechny kyslíky ve struktuře tetraedru ve vazbě As=O napojeny dvě vodíkové vazby. Jedna patří propojení s druhým tetraedrem aniontu a druhá je propojením tetraedru s dusíkovým vodíkem báze. Názorněji je to ukázáno na Obrázku 2.4.1.5.

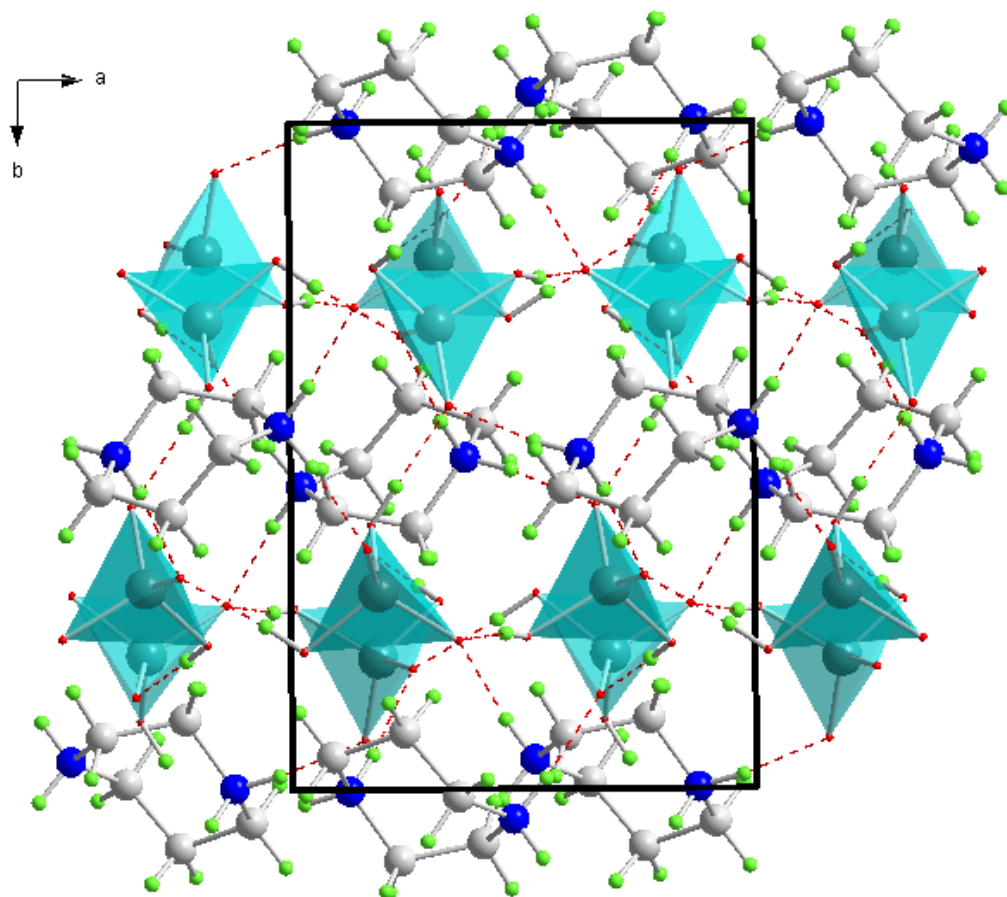
Obrázek 2.4.1.1 Křivka TG (zelená) a DTA (modrá) pro homopipzdh



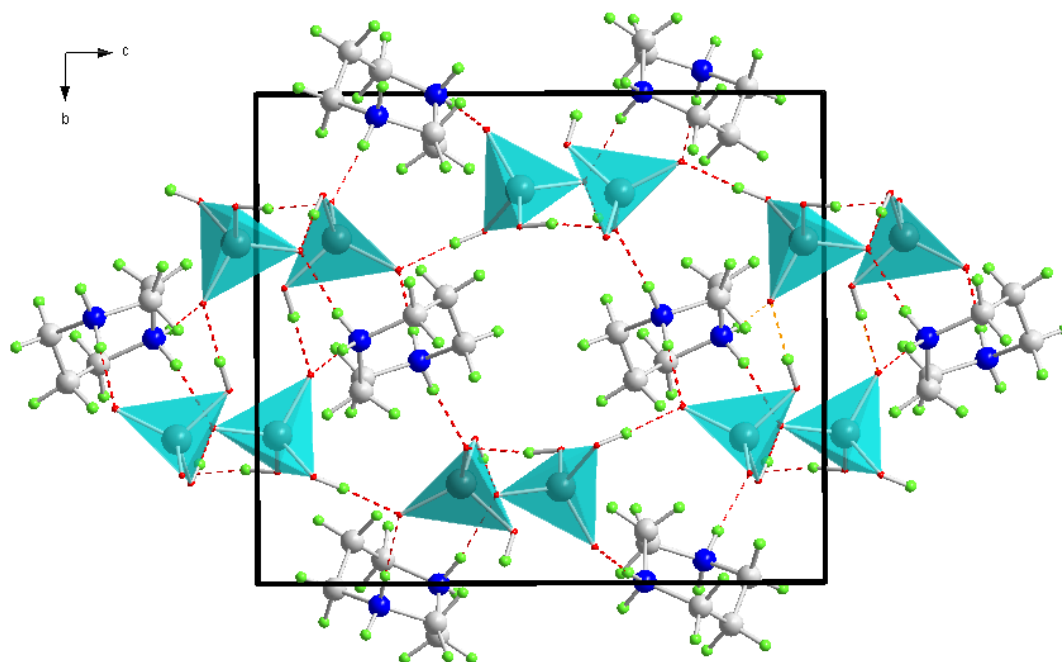
Obrázek 2.4.1.2 Perspektivní náhled na nezávislou část homopipzda s číslováním atomů. Horním indexem iii je označena symetrická operace (viz Tabulka 2.4.1.6).



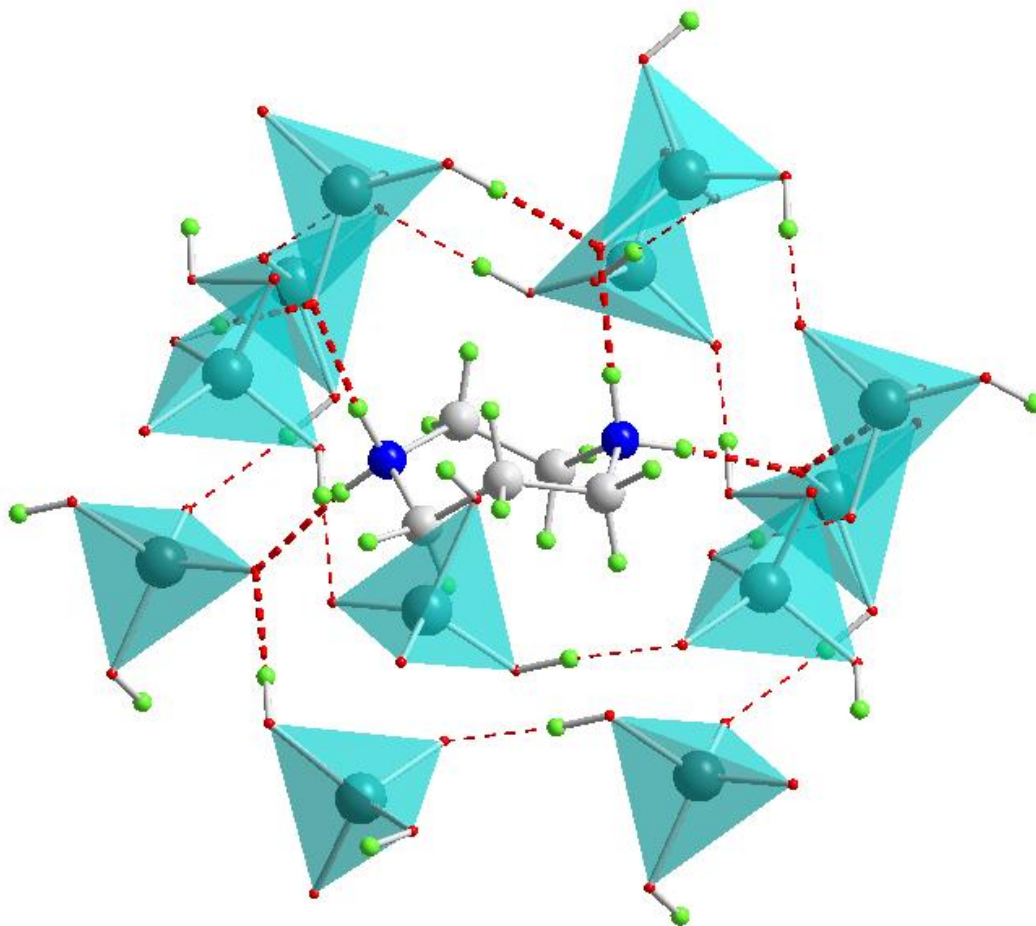
Obrázek 2.4.1.3 Perspektivní náhled na rovinu ab a na propojení mezi kationty a anionty vodíkovými vazbami, které tvoří 3D síť. Pro zjednodušení a přehlednost jsou arseničnanové anionty nahrazeny tetraedry a vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanou červenou čarou.



Obrázek 2.4.1.4 Perspektivní náhled na rovinu *bc* a na propojení mezi kationty a anionty vodíkovými vazbami, které tvoří 3D síť. Pro zjednodušení a přehlednost jsou arseničnanové anionty nahrazeny tetraedry a vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanou červenou čarou.



Obrázek 2.4.1.5 Detailnější náhled na systém vodíkových vazeb v molekule homopizdha. Veškeré vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanou červenou čarou. Zvýrazněny jsou vodíkové vazby tvořené mezi dusíkem a kyslíkem tetraedru a kyslíky tetraedrů v přímé návaznosti na vodíkové vazby s kationtem.



Tabulka 2.4.1.1 Základní krystalografická data a upřesňování struktury pro homopipzdha.

Vzorec	$C_5H_{14}N_2^{2+} \cdot 2(H_2AsO_4)^-$
Molární hmotnost	384.05
Teplota měření	153(2) K
Vlnová délka záření	0.71073 Å
Krystalografická soustava	jednoklonná
Prostorová grupa	$P2_1/n$
Mřížkové parametry	$a = 8.1337(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.6920(10)$ Å $\beta = 90.286(2)^\circ$ $c = 13.5630(12)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Objem buňky	$1289.81(19)$ Å ³
Z	4
Vypočítaná hustota	1.978 g/cm ³
Absorpční koeficient	5.213 mm ⁻¹
F(000)	768
Rozměry měřeného krystalu	$0.44 \times 0.40 \times 0.36$ mm ³
Rozsah úhlu θ	2.30 to 28.33°
Rozsah indexů h,k,l	$h (-10;10)$, $k(-15;15)$, $l(-18;18)$
Naměřené reflexe	17650
Nezávislé reflexe	3193 [R(int) = 0.0755]
Úplnost do $\theta = 28.33^\circ$	99.5 %
Metoda upřesňování	Metoda nejmenších čtverců založená na F^2
Data použitá /vyloučená/ upřesňované parametry	3193 / 0 / 176
Goodness-of-fit on F^2	1.005
Konečné R faktory [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0294$, $wR2 = 0.0611$
R faktory pro všechna data	$R1 = 0.0661$, $wR2 = 0.0772$
Korekce na absorpci	multi-scan
Největší zbytková maxima a minima	0.696 a -0.762 e.Å ⁻³

Tabulka 2.4.1.2 Frakční souřadnice nevodíkových atomů ($\times 10^4$) a ekvivalentní teplotní faktory ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pro homopipzdha.

	x	y	z	U(eq)
As1	1872(1)	7033(1)	8588(1)	13(1)
O11	1640(3)	6404(2)	7503(2)	23(1)
O12	1742(3)	6041(2)	9513(2)	18(1)
O13	274(3)	7932(2)	8831(2)	26(1)
O14	3600(3)	7767(2)	8685(2)	23(1)
As2	6866(1)	6967(1)	10352(1)	13(1)
O21	6575(3)	5741(2)	10939(2)	29(1)
O22	7611(3)	6808(2)	9223(2)	18(1)
O23	8191(3)	7819(2)	10990(2)	23(1)
O24	5066(3)	7718(2)	10350(2)	19(1)
N1	9766(4)	4552(3)	7139(2)	20(1)
C2	5880(5)	5488(3)	7203(3)	20(1)
C3	8577(5)	4892(3)	6350(3)	23(1)
C4	7423(5)	5860(3)	6664(3)	24(1)
N2	6240(4)	4976(3)	8182(2)	16(1)
C6	7301(5)	3934(3)	8160(3)	17(1)
C7	9101(5)	4194(3)	8124(3)	21(1)

Tabulka 2.4.1.3 Frakční souřadnice vodíkových atomů ($\times 10^4$) a izotropní teplotní faktory ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pro homopipzdha.

	x	y	z	U(eq)
H12	2268	5452	9353	29(13)
H13	-560	7546	8981	40(15)
H23	7733	8056	11505	54(17)
H24	4614	7663	9794	28(13)
H1A	10388	3958	6900	60(17)
H1B	10467	5158	7243	34(13)
H2A	5154	6159	7292	15(10)
H2B	5282	4922	6794	10(9)
H3A	7911	4218	6161	32(13)
H3B	9199	5140	5761	37(13)
H4A	8045	6390	7096	11(10)
H4B	7090	6292	6068	24(12)
H2C	6746	5519	8569	22(11)
H2D	5260	4790	8477	31(13)
H6A	7001	3470	7577	50(15)
H6B	7077	3469	8755	24(11)
H7A	9710	3505	8344	18(11)
H7B	9338	4810	8605	31(12)

Tabulka 2.4.1.4 Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] pro homopipzdha.

As1-O14	1.651(3)
As1-O11	1.656(3)
As1-O13	1.704(3)
As1-O12	1.712(2)
O12-H12	0.8400
O13-H13	0.8400
As2-O21	1.658(3)
As2-O22	1.661(3)
As2-O23	1.701(3)
As2-O24	1.707(3)
O23-H23	0.8400
O24-H24	0.8400
N1-C7	1.503(5)
N1-C3	1.492(5)
N1-H1A	0.9200
N1-H1B	0.9200
C2-N2	1.484(5)
C2-C4	1.519(5)
C2-H2A	0.9900
C2-H2B	0.9900
C3-C4	1.532(5)
C3-H3A	0.9900
C3-H3B	0.9900
C4-H4A	0.9900
C4-H4B	0.9900
N2-C6	1.493(5)
N2-H2C	0.9200
N2-H2D	0.9200
C6-C7	1.496(5)
C6-H6A	0.9900
C6-H6B	0.9900
C7-H7A	0.9900
C7-H7B	0.9900

Tabulka 2.4.1.5 Vybrané valenční úhly [°] pro homopipzdha.

O14-As1-O11	113.25(14)
O14-As1-O13	108.31(14)
O11-As1-O13	111.20(15)
O14-As1-O12	110.43(13)
O11-As1-O12	110.06(13)
O13-As1-O12	103.11(14)
As1-O12-H12	109.5
As1-O13-H13	109.5
O21-As2-O22	113.56(14)
O21-As2-O23	110.72(15)
O22-As2-O23	107.55(13)
O21-As2-O24	108.74(14)
O22-As2-O24	111.92(13)
O23-As2-O24	103.93(14)
As2-O23-H23	109.5
As2-O24-H24	109.5
C7-N1-C3	118.5(3)
C7-N1-H1A	107.7
C3-N1-H1A	107.7
C7-N1-H1B	107.7
C3-N1-H1B	107.7
H1A-N1-H1B	107.1
N2-C2-C4	112.7(3)
N2-C2-H2A	109.1
C4-C2-H2A	109.1
N2-C2-H2B	109.1
C4-C2-H2B	109.1
H2A-C2-H2B	107.8
N1-C3-C4	113.1(3)
N1-C3-H3A	109.0
C4-C3-H3A	109.0
N1-C3-H3B	109.0
C4-C3-H3B	109.0
H3A-C3-H3B	107.8
C2-C4-C3	115.6(3)

Tabulka 2.4.1.5 Vybrané valenční úhly [°] pro homopipzdha - pokračování

C2-C4-H4A	108.4
C3-C4-H4A	108.4
C2-C4-H4B	108.4
C3-C4-H4B	108.4
H4A-C4-H4B	107.4
C6-N2-C2	115.0(3)
C6-N2-H2C	108.5
C2-N2-H2C	108.5
C6-N2-H2D	108.5
C2-N2-H2D	108.5
H2C-N2-H2D	107.5
N2-C6-C7	113.7(3)
N2-C6-H6A	108.8
C7-C6-H6A	108.8
N2-C6-H6B	108.8
C7-C6-H6B	108.8
H6A-C6-H6B	107.7
C6-C7-N1	116.2(3)
C6-C7-H7A	108.2
N1-C7-H7A	108.2
C6-C7-H7B	108.2
N1-C7-H7B	108.2
H7A-C7-H7B	107.4

Tabulka 2.4.1.6 Vodíkové vazby pro homopipzdha [\AA a $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
O12-H12...O21 ⁱ	0.84	1.73	2.568(4)	177.2
O13-H13...O22 ⁱⁱ	0.84	1.75	2.591(4)	175.3
O23-H23...O11 ⁱⁱⁱ	0.84	1.74	2.579(4)	174.7
O24-H24...O14	0.84	1.72	2.549(4)	171.1
N1-H1A...O14 ^{iv}	0.92	1.80	2.718(4)	172.6
N1-H1B...O11 ^v	0.92	1.78	2.692(4)	173.8
N2-H2C...O22	0.92	1.88	2.794(4)	170.5
N2-H2D...O21 ⁱ	0.92	1.80	2.719(4)	173.5

Symetrické operace pro generování ekvivalentních atomů:

(i) $-x+1, -y+1, -z+2$ (ii) $x-1, y, z$ (iii) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$

(iv) $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$ (v) $x+1, y, z$

2.4.2 Dihydrogenarseničnan homopiperidinia (homopipdha)

Příprava

Princip: Homopiperidin neboli hexamethylenimin se ve stechiometrickém poměru (1:1) smísí s připraveným vodným roztokem trihydrátu oxidu arseničného.

Postup: Trihydrát oxidu arseničného se v přesném množství smísil s vypočteným množstvím destilované vody, roztok se nechal přibližně 45 minut míchat při teplotě 80°C a po vychladnutí se smísil s vodným roztokem homopiperidinu o 0,05 molárním množství. Výsledný produkt se zfiltraval na fritě S3 a nechal volně krystalizovat z vodného roztoku ve vhodné nádobě. Po přibližně 14 dnech se vytvořila lehce viskózní kapalina žlutozelené barvy, roztok byl tedy znovu naředěn a ponechán ke krystalizaci. Při kontrolování vzorku přibližně za měsíc byly vybrány čisté krystaly vhodné k rentgenostrukturní analýze.

Vzhled a termoanalytické vlastnosti

Dihydrogenarseničnan homopiperidinia krystalizuje v podobě bezbarvých hranolů. Ve vodě je tato látka velmi dobře rozpustná, na vzduchu stálá. Při zahřívání (viz Obrázek 2.4.2.1) látka začíná ztrácet na hmotnosti už přibližně při 60 °C a ve třech nevýrazných krocích látka ztrácí 0,38 mg, což odpovídá ½ molekuly vody (teoreticky 0,41 mg) a tak vzniku dihydrogendiarсениčnanu. Při dalším zahřívání nad teplotu 180 °C dohází k úplnému rozkladu látky provázenému výrazným endoeffektem.

Struktura

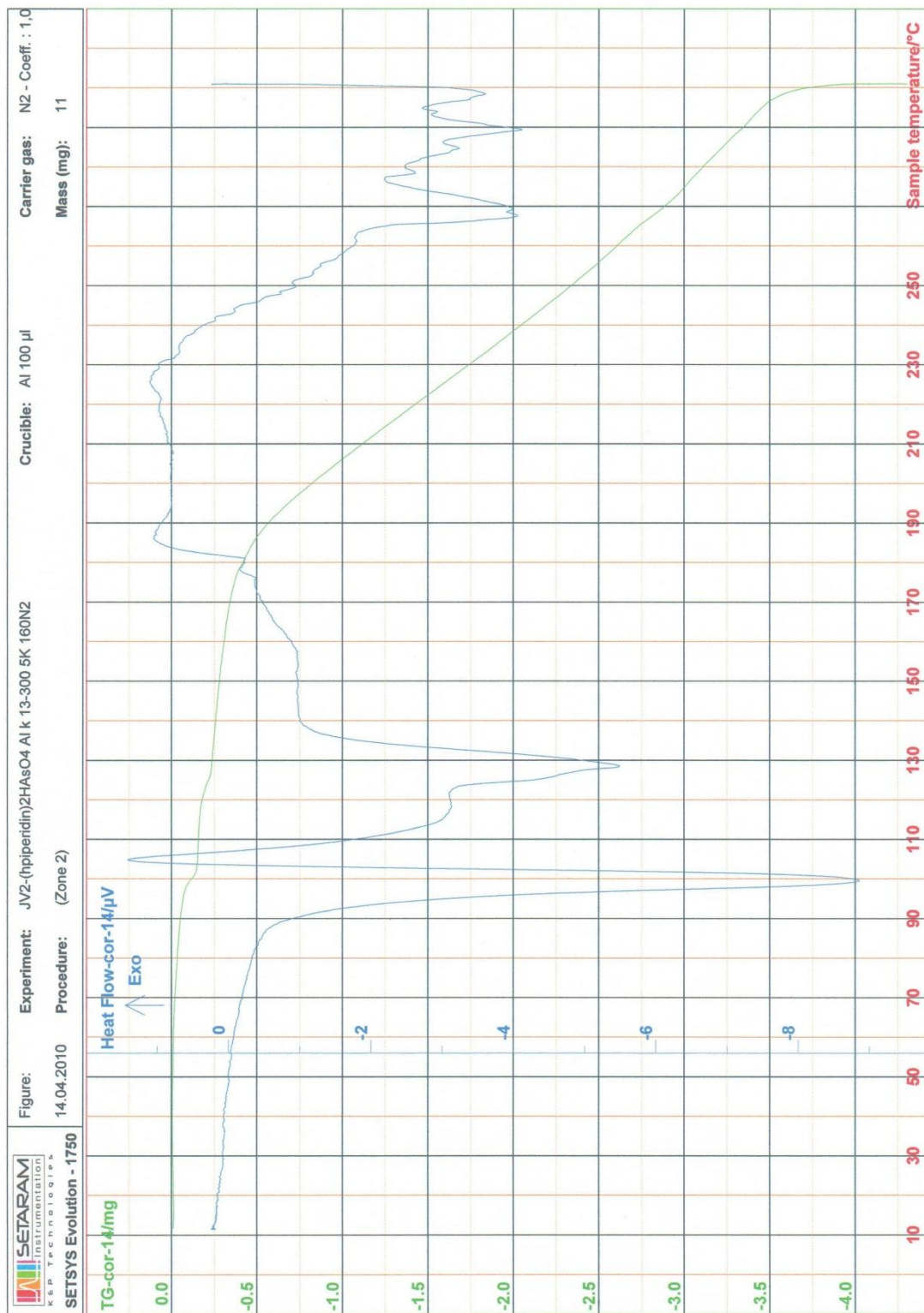
Základní krystalografická data a podmínky měření jsou uvedeny v Tabulce 2.4.2.1, vybrané vazebné vzdálenosti a úhly jsou uvedeny v Tabulce 2.4.2.2 a vodíkové vazby s příslušnými operacemi symetrie pro získání ekvivalentních pozic jsou v Tabulce 2.4.2.6.

Látka krystalizuje v necentrosymetrické prostorové grupě $P2_12_12_1$. Struktura homopipdha je tvořena dihydrogenarseničnanovými anionty a kationty homopiperidinia(1+). Meziatomové vzdálenosti As-O (1,707 a 1,713 Å) a As=O (1,645

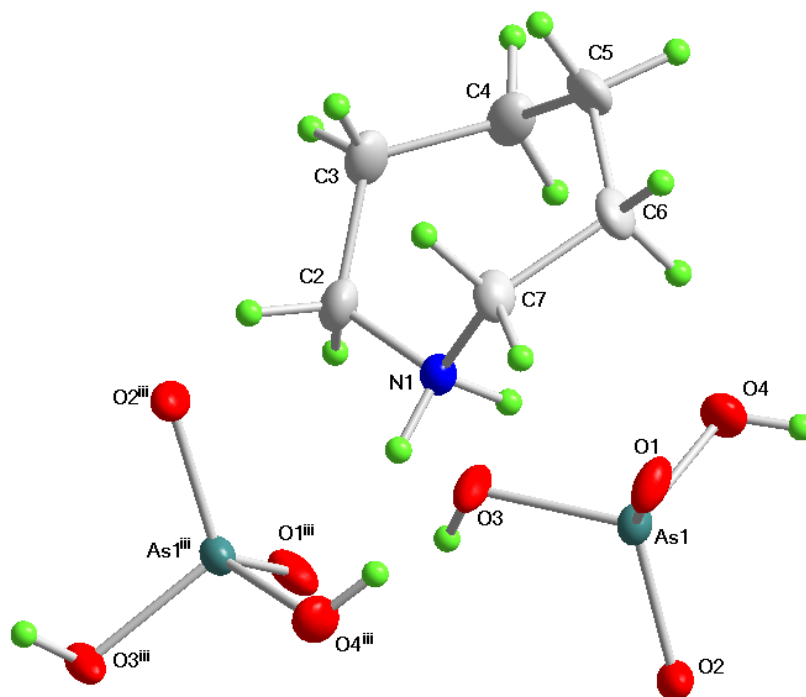
a 1,660 Å) odpovídají obvyklým hodnotám [31]. Kationt svým tvarem připomíná židličkovou konformaci cyklohexanu a meziatomové vzdálenosti a vazebné úhly leží v obvyklých mezích.

Ve struktuře se střídají vrstvy dihydrogenarseničnanových aniontů s vrstvami kationtů báze. V řetězci aniontů jsou vždy dva tetraedry spojeny dvěma vodíkovými vazbami typu $\text{As}=\text{O}\dots\text{H}-\text{O}-\text{As}$ o délkách 2,594 Å s úhlem 164,2° respektive 2,667 Å s úhlem 168,2° a tyto navzájem spojené tetraedry takto vytvářejí nekonečný řetězec. S vrstvou kationtů jsou tyto řetězce propojené také vodíkovou vazbou, resp. dvěma identicky dlouhými vodíkovými vazbami typu $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}=\text{As}$ o délce 2,695 Å s úhlem 167,7°. Každá molekula kationtu je propojena se dvěma různými řetězci aniontů (viz Obrázek 2.4.2.3).

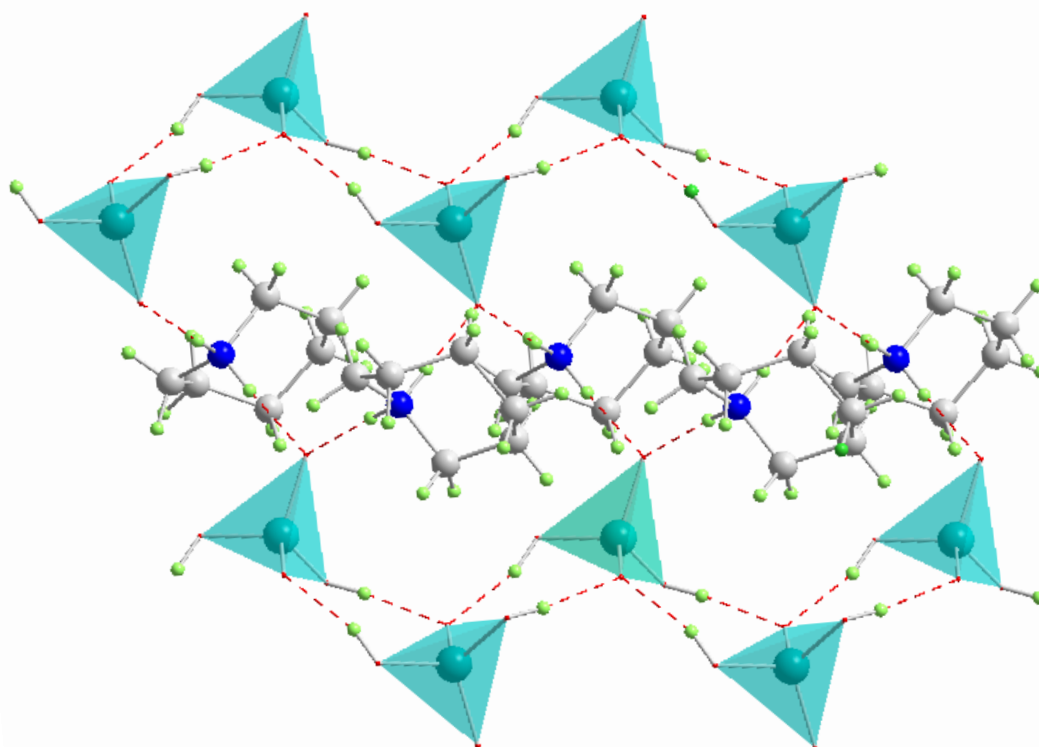
Obrázek 2.4.2.1 Křivka TG (zelená) a DTA (modrá) pro homopipdha



Obrázek 2.4.2.2 Perspektivní náhled na nezávislou část homopipdha s číslováním atomů. Horním indexem iii je označena symetrická operace (viz Tabulka 2.4.2.6).



Obrázek 2.4.2.3 Pohled na řetězce aniontů a kationtů vzájemně pospojované vodíkovými vazbami. Pro zjednodušení a přehlednost jsou arseničnanové anionty nahrazeny tetraedry a vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanou červenou čarou.



Tabulka 2.4.2.1 Základní krystalografická data a upřesňování struktury pro homopipdha.

Vzorec	$C_6H_{14}N^+ \cdot H_2AsO_4^-$
Molární hmotnost	241.12
Teplota měření	153(2) K
Vlnová délka záření	0.71073 Å
Krystalografická soustava	Ortorhombická
Prostorová grupa	$P2_12_12_1$
Mřížkové parametry	$a = 6.5679(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.5855(9)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 17.1281(17)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Objem buňky	$965.83(17)$ Å ³
Z	4
Vypočítaná hustota	1.658 Mg/m ³
Absorpční koeficient	3.499 mm ⁻¹
F(000)	496
Rozměry měřeného krystalu	$0.30 \times 0.28 \times 0.26$ mm ³
Rozsah úhlu θ	2.38 to 25.10° .
Rozsah indexů h,k,l	$h(-7;7)$, $k(-10;10)$, $l(-20;20)$
Naměřené reflexe	10899
Nezávislé reflexe	1713 [R(int) = 0.1450]
Úplnost do $\theta = 25.10^\circ$	100.0 %
Metoda upřesňování	Metoda nejmenších čtverců založená na F^2
Data použitá /vyloučená/ upřesňované parametry	1713 / 0 / 111
Goodness-of-fit on F^2	1.005
Konečné R faktory [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0391$, $wR2 = 0.0794$
R faktory pro všechna data	$R1 = 0.0573$, $wR2 = 0.0866$
Korekce na absorpci	multi-scan
Největší zbytková maxima a minima	0.631 a -0.435 e.Å ⁻³

Tabulka 2.4.2.2 Frakční souřadnice nevodíkových atomů ($\times 10^4$) a ekvivalentní teplotní faktory ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pro homopipdha.

	x	y	z	U(eq)
As1	2858(1)	4018(1)	5372(1)	17(1)
O1	2129(5)	5842(4)	5280(2)	24(1)
O2	2912(5)	2973(4)	4557(2)	21(1)
O3	5189(5)	4089(5)	5811(2)	22(1)
O4	1385(6)	3082(5)	6052(2)	25(1)
N1	4549(7)	8219(5)	5850(3)	17(1)
C2	5951(9)	7724(8)	6493(3)	26(2)
C3	5073(9)	7845(9)	7310(4)	29(2)
C4	2886(10)	7297(8)	7422(4)	30(2)
C5	1370(10)	8598(8)	7252(4)	30(2)
C6	1233(8)	9106(9)	6405(4)	26(1)
C7	3204(8)	9579(7)	6010(4)	22(1)

Tabulka 2.4.2.3 Frakční souřadnice vodíkových atomů ($\times 10^4$) a izotropní teplotní faktory ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pro homopipdha.

	x	y	z	U(eq)
H3	5882	3315	5672	33
H4	240	2882	5858	37
H1A	5327	8448	5418	21
H1B	3736	7385	5722	21
H2A	7198	8369	6467	32
H2B	6358	6629	6400	32
H3A	5155	8948	7477	35
H3B	5953	7235	7666	35
H4A	2701	6932	7965	36
H4B	2615	6409	7068	36
H5A	3	8251	7423	36
H5B	1743	9515	7572	36
H6A	627	8241	6102	31
H6B	279	9996	6375	31
H7A	2886	10111	5512	26
H7B	3938	10328	6348	26

Tabulka 2.4.2.4 Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] pro homopipdha.

As1-O1	1.645(4)
As1-O2	1.660(4)
As1-O3	1.707(3)
As1-O4	1.713(4)
O3-H3	0.8400
O4-H4	0.8400
N1-C7	1.489(7)
N1-C2	1.498(7)
N1-H1A	0.9200
N1-H1B	0.9200
C2-C3	1.518(9)
C2-H2A	0.9900
C2-H2B	0.9900
C3-C4	1.524(9)
C3-H3A	0.9900
C3-H3B	0.9900
C4-C5	1.524(9)
C4-H4A	0.9900
C4-H4B	0.9900
C5-C6	1.517(9)
C5-H5A	0.9900
C5-H5B	0.9900
C6-C7	1.516(7)
C6-H6A	0.9900
C6-H6B	0.9900
C7-H7A	0.9900
C7-H7B	0.9900

Tabulka 2.4.2.5 Vybrané valenční úhly [°] pro homopipdha.

O1-As1-O2	116.05(18)
O1-As1-O3	105.6(2)
O2-As1-O3	111.73(19)
O1-As1-O4	110.4(2)
O2-As1-O4	109.3(2)
O3-As1-O4	103.0(2)
As1-O3-H3	109.5
As1-O4-H4	109.5
C7-N1-C2	116.9(5)
C7-N1-H1A	108.1
C2-N1-H1A	108.1
C7-N1-H1B	108.1
C2-N1-H1B	108.1
H1A-N1-H1B	107.3
N1-C2-C3	115.2(5)
N1-C2-H2A	108.5
C3-C2-H2A	108.5
N1-C2-H2B	108.5
C3-C2-H2B	108.5
H2A-C2-H2B	107.5
C2-C3-C4	116.9(5)
C2-C3-H3A	108.1
C4-C3-H3A	108.1
C2-C3-H3B	108.1
C4-C3-H3B	108.1
H3A-C3-H3B	107.3
C3-C4-C5	111.5(5)
C3-C4-H4A	109.3
C5-C4-H4A	109.3
C3-C4-H4B	109.3
C5-C4-H4B	109.3
H4A-C4-H4B	108.0
C6-C5-C4	115.5(5)
C6-C5-H5A	108.4
C4-C5-H5A	108.4

Tabulka 2.4.2.5 Vybrané valenční úhly [°] pro homopipdha – pokračování.

C6-C5-H5B	108.4
C4-C5-H5B	108.4
H5A-C5-H5B	107.5
C7-C6-C5	117.0(5)
C7-C6-H6A	108.1
C5-C6-H6A	108.1
C7-C6-H6B	108.1
C5-C6-H6B	108.1
H6A-C6-H6B	107.3
N1-C7-C6	112.2(5)
N1-C7-H7A	109.2
C6-C7-H7A	109.2
N1-C7-H7B	109.2
C6-C7-H7B	109.2
H7A-C7-H7B	107.9

Tabulka 2.4.2.6 Vodíkové vazby pro homopipdha [\AA a $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O3-H3...O2 ⁱ	0.84	1.78	2.594(5)	164.2
O4-H4...O2 ⁱⁱ	0.84	1.84	2.667(5)	168.2
N1-H1A...O1 ⁱⁱⁱ	0.92	1.79	2.695(6)	167.7
N1-H1A...O1 ⁱⁱⁱ	0.92	1.79	2.695(6)	167.7

Symetrické operace pro generování ekvivalentních atomů:

(i) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ (ii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$ (iii) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$

2.4.3 Dihydrogenarseničnan piperazinia (pipzdha)

Příprava

Princip: Piperazin nebo také diethylendiamin se ve stechiometrickém poměru (1:2) smísí s připraveným vodným roztokem trihydrátu oxidu arseničného.

Postup: Hlavní změnou oproti předchozím dvěma reakcím bylo množství navážky obou výchozích látek. Pracovalo se pouze s 0,01 molárním množstvím. Látky se smíchaly ve stechiometrickém poměru za horka a na vodní lázni zahřívaly a odpařovaly. Již druhý den byly nalezeny krystaly. Bohužel se při promývání na Büchnerově nálevce EtOH urychlila krystalizace a vznikl polykrystalický prášek. Přistoupilo se tedy k jednoduché pomoci – látka se nechala rozpustit v minimálním množství destilované vody a následně se přidával po kapkách EtOH až do prvního zakalení. Druhý den již bylo možné vybrat vhodný krystal na rentgenostrukturní analýzu.

Vzhled a termoanalytické vlastnosti

Dihydrogenarseničnan piperazinia krystalizuje v podobě malých bezbarvých krystalů s ostrými hranami. Výsledky elementární analýzy u pipzdha (vypočteno; nalezeno ± nejistota): As (40,5 %; $41,4 \pm 5,2$ %), C (13,0 %; $13,0 \pm 0,5$ %), N (7,57 %; $7,81 \pm 0,41$ %). Při zahřívání (viz Obrázek 2.4.3.1) dochází k pozvolnému úbytku hmotnosti již po 100 °C. Do 183 °C látka ztratí ve dvou nevýrazných krocích 0,44 mg (endoeffekt při 123 °C a 175 °C), což odpovídá přibližně jedné molekule vody (teoreticky 0,45 mg) a vzniku dihydrogendiarseničnanu. Výraznější endoeffekt a ztráta 0,43 mg (183-220 °C, konec při 205 °C) odpovídá opět ztrátě jedné molekuly vody a nejspíše vzniku metaarseničnanu. Nad teplotou 220 °C se látka zcela rozkládá s výrazným endoeffektem.

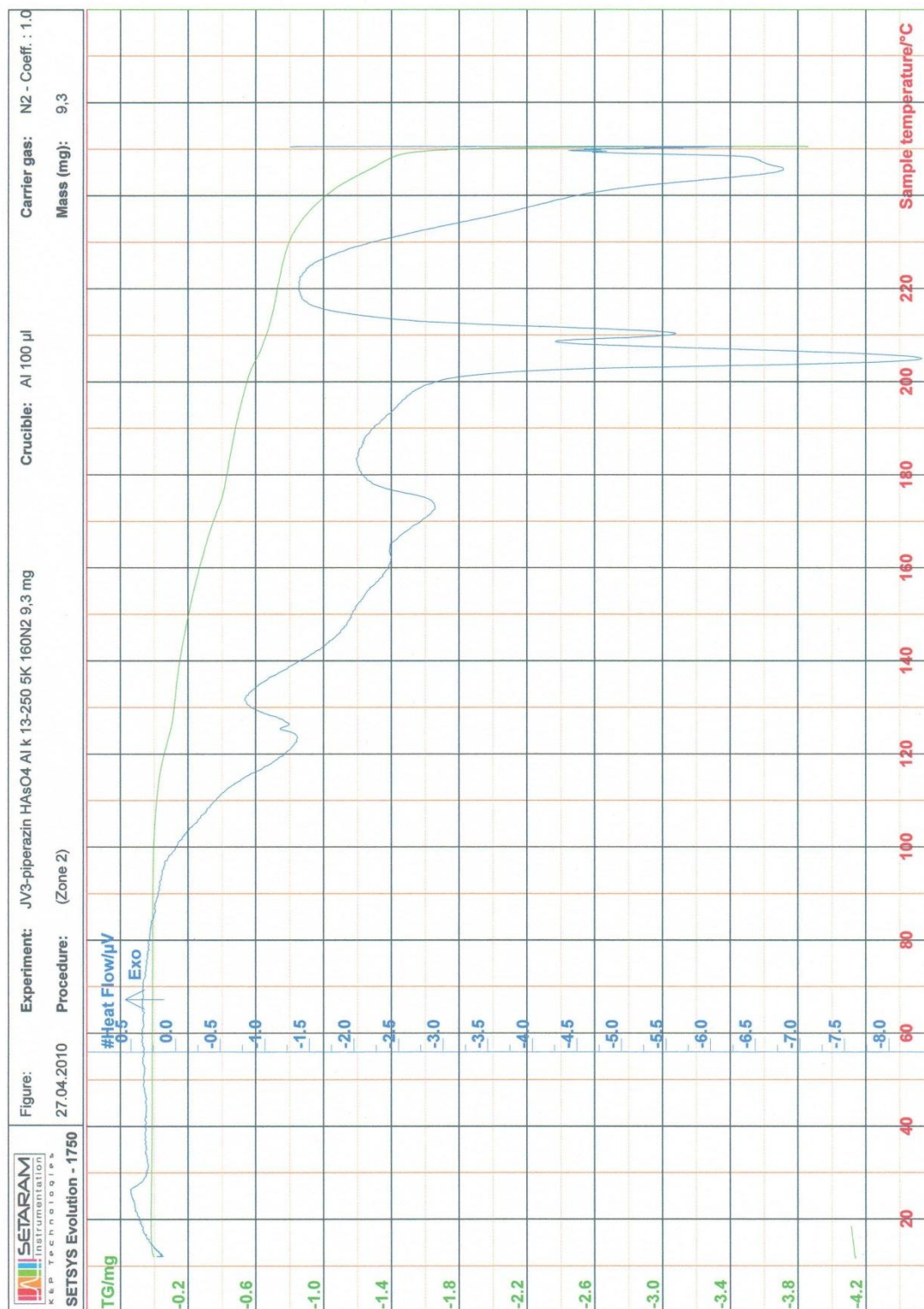
Struktura

Základní krystalografická data a podmínky měření jsou uvedeny v Tabulce 2.4.3.1, vybrané vazebné vzdálenosti a úhly jsou uvedeny v Tabulce 2.4.3.2 a vodíkové vazby s příslušnými operacemi symetrie pro získání ekvivalentních pozic jsou v Tabulce 2.4.3.6.

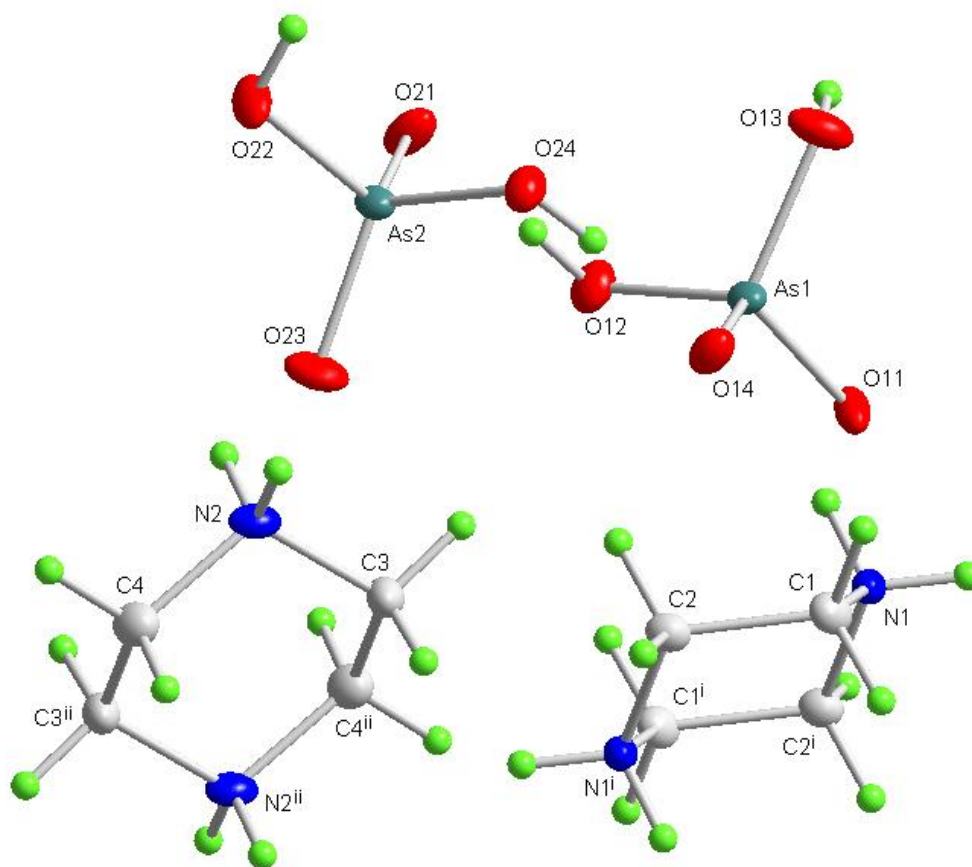
Pipzdha krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě P-1. Struktura pipzdha je tvořena dihydrogenarseničnanovými anionty a kationty piperazinia(2+). Meziatomové vzdálenosti As-O (1,702 a 1,718 Å) a As=O (1,655 a 1,656 Å) odpovídají obvyklým hodnotám. Kationt svým tvarem připomíná židličkovou konformaci cyklohexanu a meziatomové vzdálenosti a vazebné úhly leží v obvyklých mezích.

Ve struktuře se střídají vrstvy dihydrogenarseničnanových aniontů s vrstvami kationtů báze. V řetězci aniontů jsou vždy dva tetraedry spojeny dvěma vodíkovými vazbami typu As=O...H-O-As o délkách 2,591 Å s úhlem 172,5° respektive 2,647 Å s úhlem 166,8° a tyto dvojice jsou propojeny další vodíkovou vazbou o délce 2,544 Å a s úhlem 170,5° respektive 2,580 Å a s úhlem 178,1°. Propojení kationtů s řetězci aniontů je opět zajištěno vodíkovou vazbou typu N-H...O=As o různých délkách od 2,678 Å až 2,741 Å s úhlem 169,2° až 178,0°. Molekuly báze s vodíkovými vazbami propojují vrstvy aniontů a tvoří se tak trojrozměrná síť vodíkových vazeb (viz Obrázek 2.4.3.3).

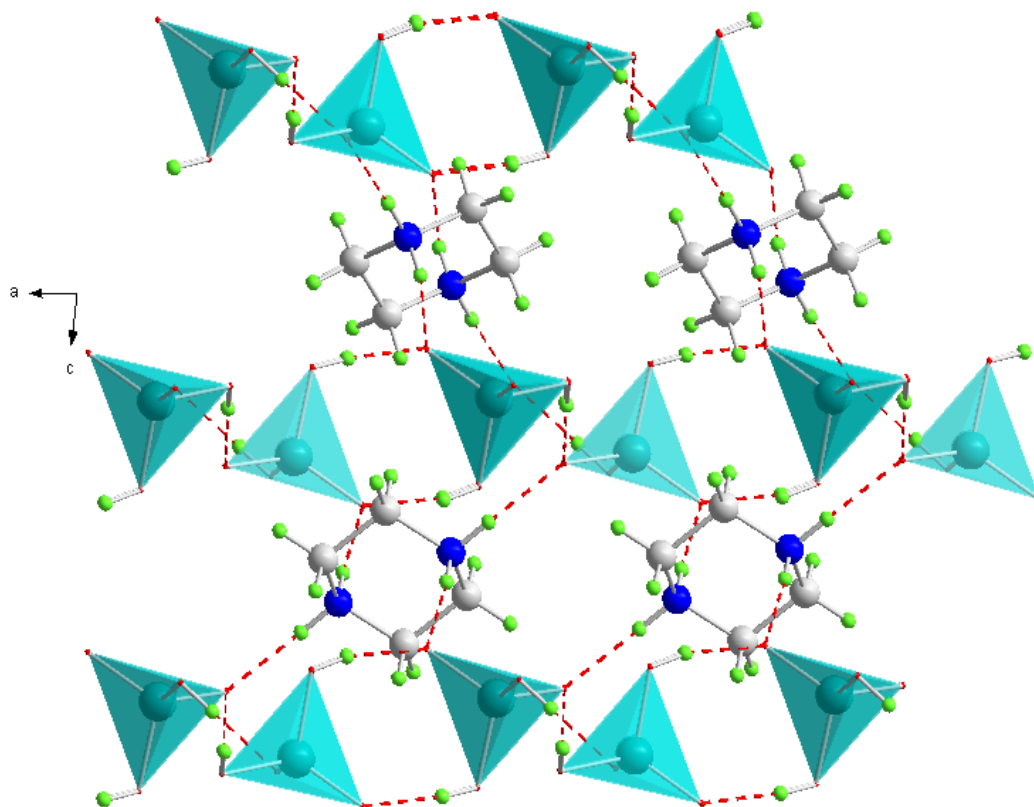
Obrázek 2.4.3.1 Křivka TG (zelená) a DTA (modrá) pro pipzdha



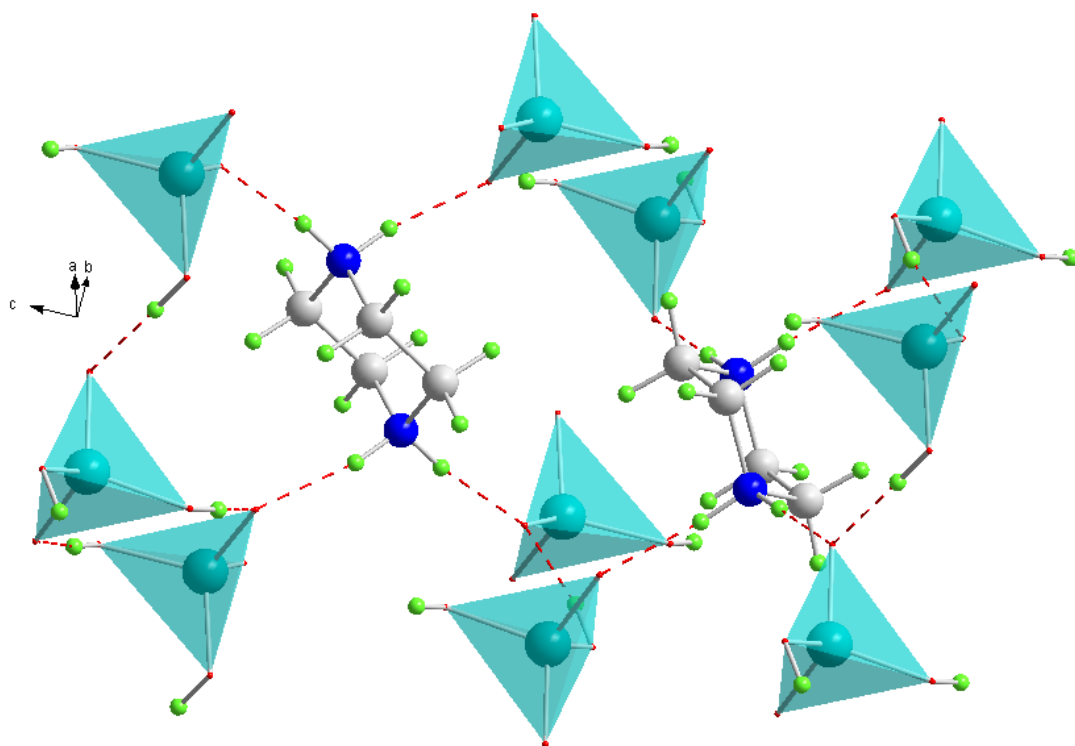
Obrázek 2.4.3.2 Perspektivní náhled na nezávislou část pipzdha s číslováním atomů. Horním indexem i a ii jsou označeny symetrické operace (viz Tabulka 2.4.3.6).



Obrázek 2.4.3.3 Pohled na strukturu pipzdha. Pro zjednodušení a přehlednost jsou arseničnanové anionty nahrazeny tetraedry a vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanou červenou čarou.



Obrázek 2.4.3.4 Detailní pohled na propojení vodíkovými vazbami, které jsou znázorněné přerušovanou červenou čarou.



Tabulka 2.4.3.1 Základní krystalografická data a upřesňování struktury pro pipzdha.

Vzorec	$C_4H_{12}N_2^{2+} \cdot 2(H_2AsO_4)^-$
Molární hmotnost	370.03
Teplota měření	153(2) K
Vlnová délka záření	0.71073 Å
Krystalografická soustava	Trojklonná
Prostorová grupa	P -1
Mřížkové parametry	a = 7.1248(5) Å α = 85.436(1)° b = 7.9269(5) Å β = 81.742(1)° c = 12.0244(8) Å γ = 63.475(1)°
Objem buňky	601.23(7) Å ³
Z	2
Vypočítaná hustota	2.044 Mg/m ³
Absorpční koeficient	5.587 mm ⁻¹
F(000)	368
Rozměry měřeného krystalu	0.22 x 0.22 x 0.16 mm ³
Rozsah úhlu θ	2.87 to 30.04°
Rozsah indexů h,k,l	h(-10;10), k(-11;11), l(-16;16)
Naměřené reflexe	9865
Nezávislé reflexe	3488 [R(int) = 0.0541]
Úplnost do θ = 30.04°	99.7 %
Metoda upřesňování	Metoda nejmenších čtverců založená na F ²
Data použitá /vyloučená/ upřesňované parametry	3488 / 0 / 149
Goodness-of-fit on F ²	1.007
Konečné R faktory [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0654
R faktory pro všechna data	R1 = 0.0698, wR2 = 0.0731
Korekce na absorpci	multi-scan
Největší zbytková maxima a minima	0.604 a -0.784 e.Å ⁻³

Tabulka 2.4.3.2 Frakční souřadnice nevodíkových atomů ($\times 10^4$) a ekvivalentní teplotní faktory ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pro pipzdha.

	x	y	z	U(eq)
As1	8383(1)	2939(1)	3076(1)	15(1)
O11	10368(4)	825(3)	3216(2)	24(1)
O12	8115(4)	3125(3)	1668(2)	22(1)
O13	9000(4)	4678(3)	3381(2)	24(1)
O14	6163(4)	3230(3)	3869(2)	21(1)
As2	2650(1)	6319(1)	2166(1)	14(1)
O21	4799(4)	6257(3)	1391(2)	23(1)
O22	498(4)	8360(3)	1936(2)	23(1)
O23	2135(4)	4540(3)	1955(2)	24(1)
O24	2824(4)	6459(3)	3564(2)	21(1)
N1	6585(4)	353(4)	5388(2)	15(1)
N2	4264(4)	1880(4)	388(2)	17(1)
C1	4501(5)	907(5)	6066(3)	17(1)
C2	2816(5)	1330(5)	5301(3)	16(1)
C3	6073(6)	278(5)	839(3)	21(1)
C4	2774(5)	1258(5)	21(3)	21(1)

Tabulka 2.4.3.3 Frakční souřadnice vodíkových atomů ($\times 10^4$) a izotropní teplotní faktory ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pro pipzdha.

	x	y	z	U(eq)
H12	7107	4166	1534	33
H13	10015	4657	2921	36
H22	491	9231	2294	35
H24	3823	5467	3770	31
H1A	7594	92	5859	18
H1B	6546	1344	4922	18
H2A	4759	2427	-211	20
H2B	3561	2774	934	20
H1C	4142	2037	6506	20
H1D	4556	-128	6600	20
H2C	1434	1648	5758	20
H2D	2686	2425	4804	20
H3A	5554	-241	1524	25
H3B	7062	730	1048	25
H4A	1624	2342	-312	25
H4B	2134	778	677	25

Tabulka 2.4.3.4 Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] pro pipzdha.

As1-O11	1.656(2)
As1-O14	1.655(2)
As1-O13	1.702(2)
As1-O12	1.718(2)
O12-H12	0.8400
O13-H13	0.8400
As2-O23	1.653(2)
As2-O21	1.657(2)
As2-O22	1.697(2)
As2-O24	1.720(2)
O22-H22	0.8400
O24-H24	0.8400
N1-C1	1.479(4)
N1-C2 ⁱ	1.489(4)
N1-H1A	0.9200
N1-H1B	0.9200
N2-C3	1.482(4)
N2-C4	1.484(4)
N2-H2A	0.9200
N2-H2B	0.9200
C1-C2	1.519(4)
C1-H1C	0.9900
C1-H1D	0.9900
C2-N1 ⁱ	1.489(4)
C2-H2C	0.9900
C2-H2D	0.9900
C3-C4 ⁱⁱ	1.513(5)
C3-H3A	0.9900
C3-H3B	0.9900
C4-C3 ⁱⁱ	1.513(5)
C4-H4A	0.9900
C4-H4B	0.9900

Symetrické operace pro generování ekvivalentních atomů:

(i) $-x+1, -y, -z+1$ (ii) $-x+1, -y, -z$

Tabulka 2.4.3.5 Vybrané valenční úhly [°] pro pipzdha.

O11-As1-O14	113.73(12)
O11-As1-O13	111.43(12)
O14-As1-O13	107.93(12)
O11-As1-O12	103.96(11)
O14-As1-O12	111.98(12)
O13-As1-O12	107.67(12)
As1-O12-H12	109.5
As1-O13-H13	109.5
O23-As2-O21	114.00(12)
O23-As2-O22	108.27(12)
O21-As2-O22	110.92(12)
O23-As2-O24	110.78(12)
O21-As2-O24	109.91(12)
O22-As2-O24	102.32(11)
As2-O22-H22	109.5
As2-O24-H24	109.5
C1-N1-C2 ⁱ	111.7(2)
C1-N1-H1A	109.3
C2 ⁱ -N1-H1A	109.3
C1-N1-H1B	109.3
C2 ⁱ -N1-H1B	109.3
H1A-N1-H1B	107.9
C3-N2-C4	111.5(3)
C3-N2-H2A	109.3
C4-N2-H2A	109.3
C3-N2-H2B	109.3
C4-N2-H2B	109.3
H2A-N2-H2B	108.0
N1-C1-C2	110.0(3)
N1-C1-H1C	109.7
C2-C1-H1C	109.7
N1-C1-H1D	109.7
C2-C1-H1D	109.7
H1C-C1-H1D	108.2
N1 ⁱ -C2-C1	109.2(3)

Tabulka 2.4.3.5 Vybrané valenční úhly [°] pro pipzdha – pokračování.

N1 ⁱ -C2-H2C	109.8
C1-C2-H2C	109.8
N1 ⁱ -C2-H2D	109.8
C1-C2-H2D	109.8
H2C-C2-H2D	108.3
N2-C3-C4 ⁱⁱ	111.0(3)
N2-C3-H3A	109.4
C4 ⁱⁱ -C3-H3A	109.4
N2-C3-H3B	109.4
C4 ⁱⁱ -C3-H3B	109.4
H3A-C3-H3B	108.0
N2-C4-C3 ⁱⁱ	110.1(3)
N2-C4-H4A	109.6
C3 ⁱⁱ -C4-H4A	109.6
N2-C4-H4B	109.6
C3 ⁱⁱ -C4-H4B	109.6
H4A-C4-H4B	108.2

Symetrické operace pro generování ekvivalentních atomů:

(i) $-x+1, -y, -z+1$ (ii) $-x+1, -y, -z$

Tabulka 2.4.3.6 Vodíkové vazby pro pipzdha [\AA a $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
O12-H12...O21	0.84	1.76	2.591(3)	172.5
O13-H13...O23 ⁱⁱⁱ	0.84	1.74	2.580(3)	178.1
O22-H22...O11 ^{iv}	0.84	1.71	2.544(3)	170.5
O24-H24...O14	0.84	1.82	2.647(3)	166.8
N1-H1A...O11 ^v	0.92	1.81	2.718(3)	170.3
N1-H1B...O14	0.92	1.83	2.741(3)	170.2
N2-H2A...O21 ^{vi}	0.92	1.77	2.678(3)	169.2
N2-H2B...O23	0.92	1.77	2.693(3)	178.0

Symetrické operace pro generování ekvivalentních atomů:

- (i) $-x+1, -y, -z+1$ (ii) $-x+1, -y, -z$ (iii) $x+1, y, z$
 (iv) $x-1, y+1, z$ (v) $-x+2, -y, -z+1$ (vi) $-x+1, -y+1, -z$

2.4.4 Dihydrogenarseničnan 1,4 dimethylpiperazinia (dimepipzdha)

Příprava

Princip: 1,4-dimethylpiperazin se ve stechiometrickém poměru (1:2) smísí s připraveným vodným roztokem trihydrátu oxidu arseničného.

Postup: Látky se smíchaly ve stechiometrickém poměru za horka (pracovalo se s 0,01 molárním množstvím báze), poté byla výsledná směs přefiltrována a následně postavena na vodní lázeň k odpařování. Druhý den narostly krystaly velkých rozměrů, bylo tedy nutno je rozpustit a roztok ještě mírně zahustit na odparce. Následný den bylo možno vybrat vhodný krystal pro měření.

Vzhled a termoanalytické vlastnosti

Dihydrogenarseničnan 1,4 – dimethylpiperazinia krystalizuje v podobě bezbarvých jehlicových krystalků, látka je ve vodě velmi dobře rozpustná, v ethanolu nikoli. Výsledky elementární analýzy u dimepipzdha (vypočteno; nalezeno \pm nejistota): As (37,6 %; $40,6 \pm 5,0$ %), C (18,1 %; $17,8 \pm 0,7$ %), N (7,04 %; $7,14 \pm 0,37$ %). Při zahřívání (viz Obrázek 2.4.4.1) látka pozvolna od 140 °C až do 200 °C ztrácí na hmotnosti při souhrnném úbytku 0,4 mg, což odpovídá jedné molekule vody (teoretický úbytek 0,43 mg) a vzniku dihydrogendiarseničnanu. Úplnému rozkladu látky nad teplotou 220 °C předchází nejspíše ještě vznik metaarseničnanu, projevující se na křivce DTA výrazným endoeffektem, na křivce TG jej však nelze odlišit od úplného rozkladu látky.

Struktura

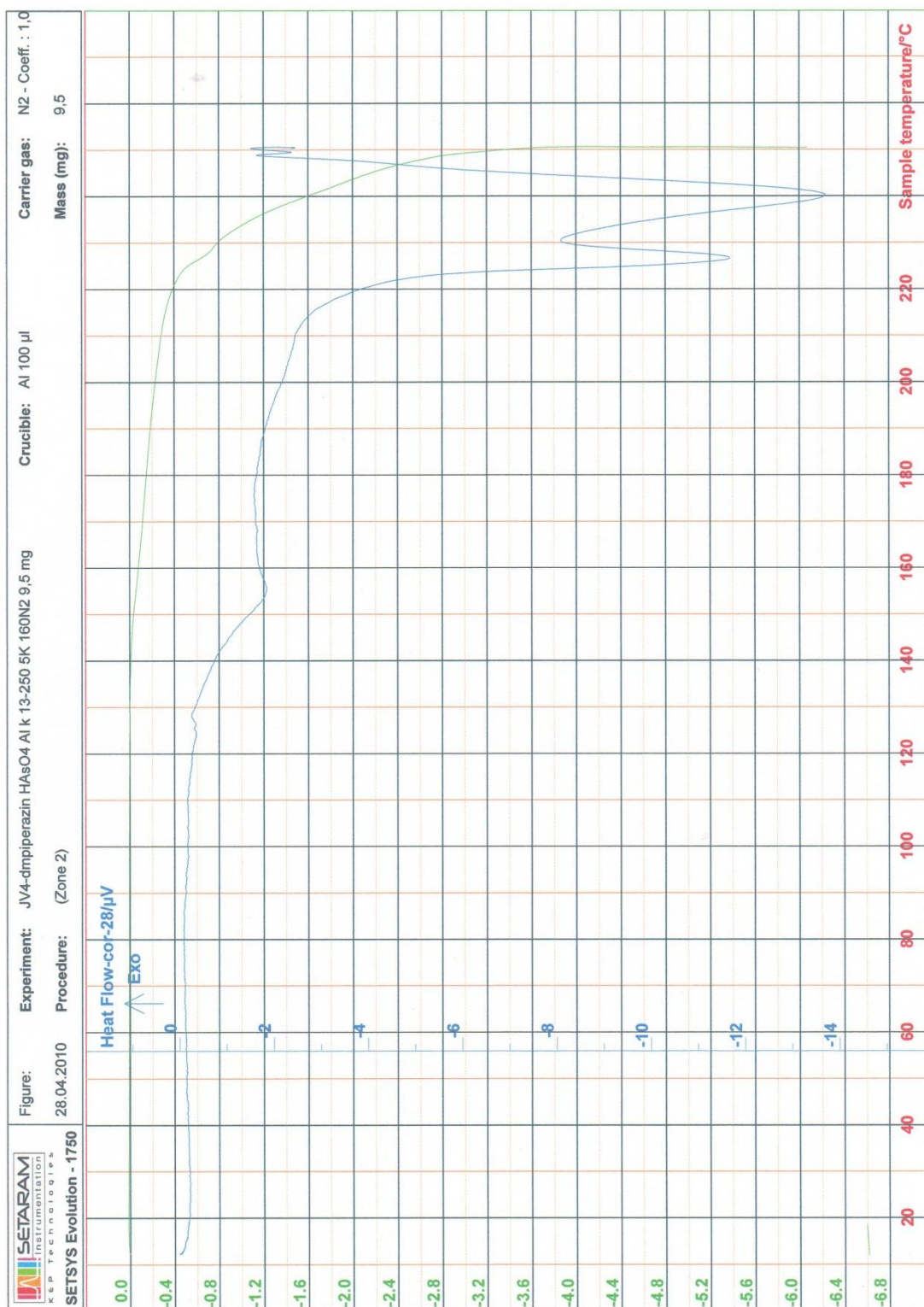
Základní krystalografická data a podmínky měření jsou uvedeny v Tabulce 2.4.4.1, vybrané vazebné vzdálenosti a úhly jsou uvedeny v Tabulce 2.4.4.2 a vodíkové vazby s příslušnými operacemi symetrie pro získání ekvivalentních pozic jsou v Tabulce 2.4.4.6.

Dimepipzdha krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě $P2_1/c$. Struktura dimepipzdha je tvořena dihydrogenarseničnanovými anionty a kationty dimethylpiperazinia(2+). Meziatomové vzdálenosti As-O (1,709 a 1,718 Å) a As=O (1,640 a 1,666 Å) odpovídají obvyklým hodnotám. Kation svým tvarem připomíná

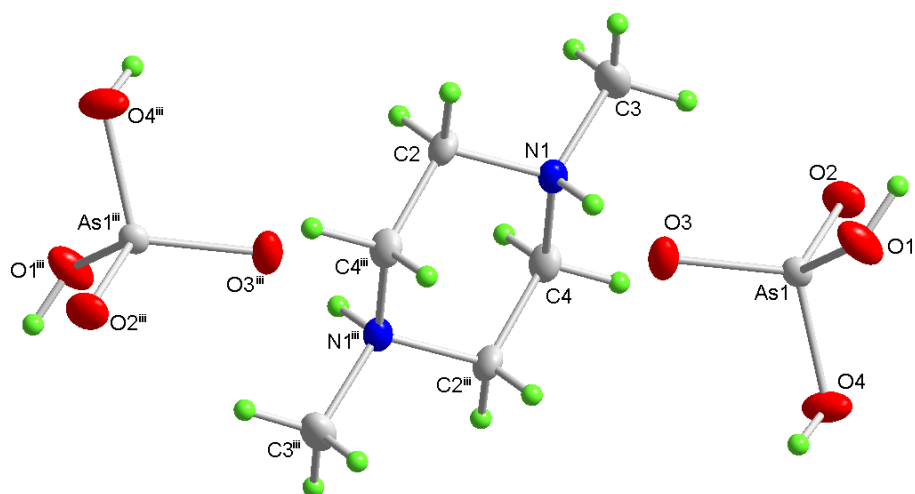
židličkovou konformaci cyklohexanu a meziatomové vzdálenosti a vazebné úhly leží v obvyklých mezích.

Ve struktuře se střídají vrstvy dihydrogenarseničnanových aniontů s vrstvami kationtů báze. V řetězci aniontů jsou vždy dva tetraedry spojeny dvojitou vodíkovou vazbou typu $\text{As}=\text{O}\dots\text{H}-\text{O}-\text{As}$ o délce 2,504 Å s úhlem 166,3° a tyto dvojice jsou propojeny do nekonečných řetězců další vodíkovou vazbou o délce 2,588 Å a s úhlem 174,7°. Propojení kationtů s řetězci aniontů je opět tvořeno vodíkovou vazbou typu $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}=\text{As}$ v délce 2,662 Å a s úhlem 178,2°. Molekuly báze s vodíkovými vazbami propojují vrstvy aniontů a tvoří se tak trojrozměrná síť vodíkových vazeb (viz Obrázek 2.4.4.3).

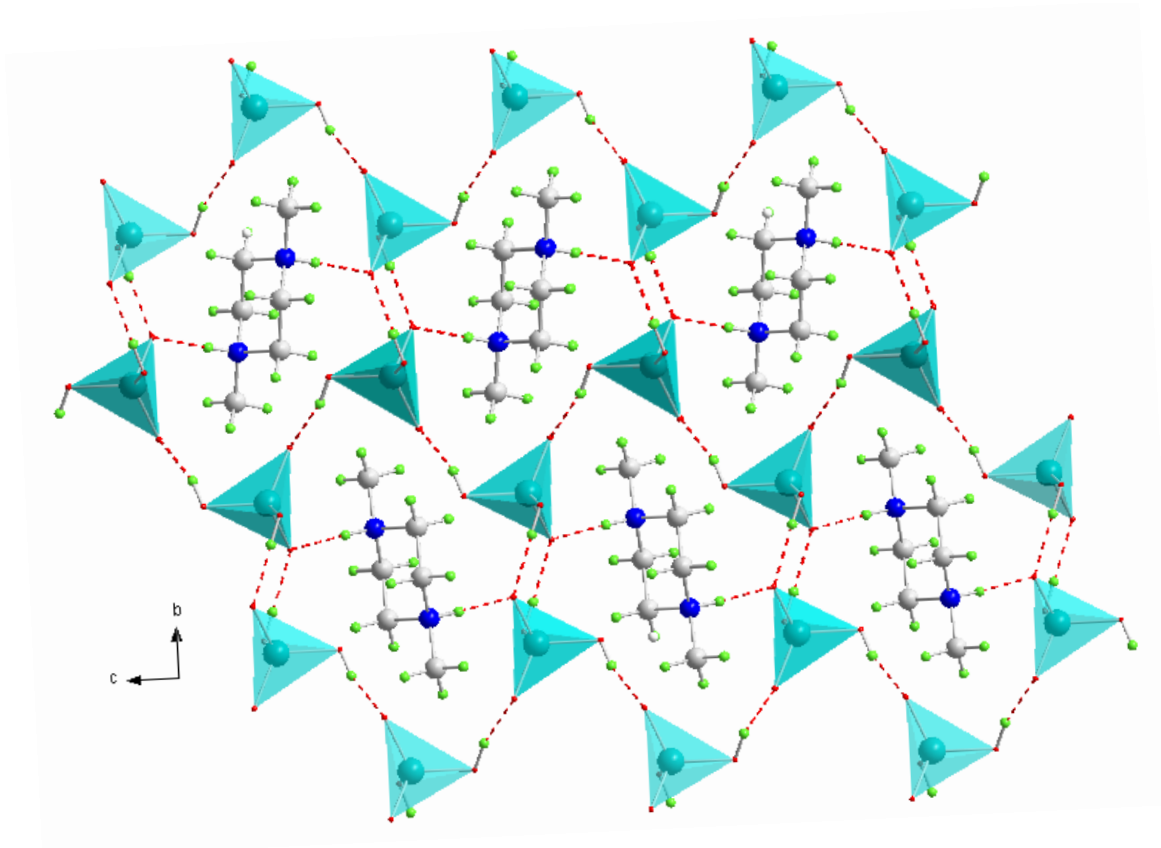
Obrázek 2.4.4.1 Křivka TG (zelená) a DTA (modrá) pro dimepipzdhha



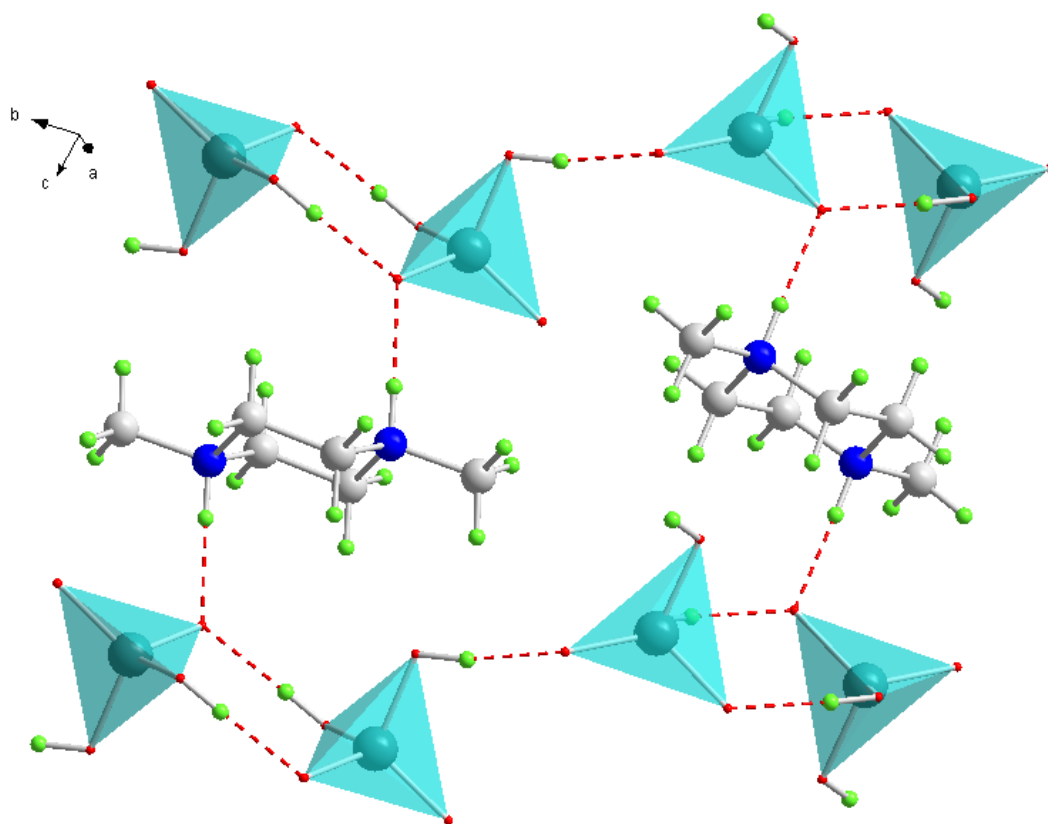
Obrázek 2.4.4.2 Perspektivní náhled na nezávislou část dimepipzda s číslováním atomů. Horním indexem iii je označena symetrická operace (viz Tabulka 2.4.2.6).



Obrázek 2.4.4.3 Pohled na řetězce aniontů a kationtů vzájemně pospojované vodíkovými vazbami. Pro zjednodušení a přehlednost jsou arseničnanové anionty nahrazeny tetraedry a vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanou červenou čarou.



Obrázek 2.4.4.4 Detailní pohled na propojení aniontů a kationtů v dimepipzda vodíkovými vazbami, které jsou znázorněné přerušovanou červenou čarou.



Tabulka 2.4.4.1 Základní krystalografická data a upřesňování struktury pro dimepipzda.

Vzorec	$C_6H_{16}N_2^{2+} \cdot 2(H_2AsO_4)^-$
Molární hmotnost	398.08
Teplota měření	153(2) K
Vlnová délka záření	0.71073 Å
Krystalografická soustava	Jednoklonná
Prostorová grupa	$P2_1/c$
Mřížkové parametry	$a = 6.8776(11) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.552(3) \text{ Å}$ $\beta = 105.384(7)^\circ$ $c = 7.1871(11) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Objem buňky	$693.5(2) \text{ Å}^3$
Z	2
Vypočítaná hustota	1.906 Mg/m^3
Absorpční koeficient	4.851 mm^{-1}
F(000)	400
Rozměry měřeného krystalu	$0.20 \times 0.08 \times 0.08 \text{ mm}^3$
Rozsah úhlu θ	2.80 to 30.56° .
Rozsah indexů h,k,l	$h(-9;9)$, $k(-20;20)$, $l(-10;10)$
Naměřené reflexe	11266
Nezávislé reflexe	2123 [$R(\text{int}) = 0.0631$]
Úplnost do $\theta = 30.56^\circ$	99.8 %
Metoda upřesňování	Metoda nejmenších čtverců založená na F^2
Data použitá /vyloučená/ upřesňované parametry	2123 / 0 / 84
Goodness-of-fit on F^2	0.999
Konečné R faktory [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0266$, $wR2 = 0.0566$
R faktory pro všechna data	$R1 = 0.0464$, $wR2 = 0.0613$
Korekce na absorpci	multi-scan
Největší zbytková maxima a minima	0.435 a -0.521 e.Å^{-3}

Tabulka 2.4.4.2 Frakční souřadnice nevodíkových atomů ($\times 10^4$) a ekvivalentní teplotní faktory ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pro dimepipzda.

	x	y	z	U(eq)
As1	824(1)	6376(1)	9950(1)	15(1)
O1	268(3)	6360(1)	7488(2)	28(1)
O2	1677(3)	7374(1)	10876(2)	23(1)
O3	2403(2)	5510(1)	10770(2)	24(1)
O4	-1454(3)	6151(1)	10415(3)	28(1)
N1	5248(3)	5843(1)	14017(3)	17(1)
C2	6736(3)	5084(2)	14246(4)	20(1)
C3	6171(4)	6759(2)	13849(4)	26(1)
C4	4271(3)	5838(2)	15632(3)	20(1)

Tabulka 2.4.4.3 Frakční souřadnice vodíkových atomů ($\times 10^4$) a izotropní teplotní faktory ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pro dimepipzda.

	x	y	z	U(eq)
H1	728	6836	7098	42
H4	-1838	5620	10027	42
H1A	4249	5740	12880	21
H2A	7838	5183	15433	25
H2B	7331	5081	13133	25
H3A	6796	6748	12772	38
H3B	7200	6897	15049	38
H3C	5123	7234	13615	38
H4A	3249	6333	15432	24
H4B	5297	5960	16862	24

Tabulka 2.4.4.4 Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] pro dimepipzdha.

As1-O2	1.6400(15)
As1-O3	1.6662(16)
As1-O1	1.7087(16)
As1-O4	1.7177(17)
O1-H1	0.8400
O4-H4	0.8400
N1-C2	1.486(3)
N1-C4	1.487(3)
N1-C3	1.496(3)
N1-H1A	0.9300
C2-C4 ⁱ	1.523(3)
C2-H2A	0.9900
C2-H2B	0.9900
C3-H3A	0.9800
C3-H3B	0.9800
C3-H3C	0.9800
C4-C2 ⁱ	1.523(3)
C4-H4A	0.9900
C4-H4B	0.9900

Symetrické operace pro generování ekvivalentních atomů:

(i) $-x+1, -y+1, -z+3$

Tabulka 2.4.4.5 Vybrané valenční úhly [°] pro dimepipzdha.

O2-As1-O3	113.40(9)
O2-As1-O1	112.96(8)
O3-As1-O1	107.52(8)
O2-As1-O4	109.67(8)
O3-As1-O4	109.25(9)
O1-As1-O4	103.53(9)
As1-O1-H1	109.5
As1-O4-H4	109.5
C2-N1-C4	110.55(17)
C2-N1-C3	112.15(18)
C4-N1-C3	110.92(17)
C2-N1-H1A	107.7
C4-N1-H1A	107.7
C3-N1-H1A	107.7
N1-C2-C4 ⁱ	110.55(18)
N1-C2-H2A	109.5
C4 ⁱ -C2-H2A	109.5
N1-C2-H2B	109.5
C4 ⁱ -C2-H2B	109.5
H2A-C2-H2B	108.1
N1-C3-H3A	109.5
N1-C3-H3B	109.5
H3A-C3-H3B	109.5
N1-C3-H3C	109.5
H3A-C3-H3C	109.5
H3B-C3-H3C	109.5
N1-C4-C2 ⁱ	110.83(18)
N1-C4-H4A	109.5
C2 ⁱ -C4-H4A	109.5
N1-C4-H4B	109.5
C2 ⁱ -C4-H4B	109.5
H4A-C4-H4B	108.1

Symetrické operace pro generování ekvivalentních atomů:

(i) $-x+1, -y+1, -z+3$

Tabulka 2.4.4.6 Vodíkové vazby pro dimepipzdha [\AA a $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O1-H1...O2 ⁱⁱ	0.84	1.68	2.504(2)	166.3
O4-H4...O3 ⁱⁱⁱ	0.84	1.75	2.588(2)	174.7
N1-H1A...O3	0.93	1.73	2.662(2)	178.2

Symetrické operace pro generování ekvivalentních atomů:

(i) $-x+1, -y+1, -z+3$ (ii) $x, -y+3/2, z-1/2$ (iii) $-x, -y+1, -z+2$

2.4.5 Dihydrogenarseničnan *terc*-butylamonia (tbuadha)

Příprava

Princip: Terciální Butylamin se ve stechiometrickém poměru (1:1) smísí s připraveným vodným roztokem trihydrátu oxidu arseničného.

Postup: *Terc*-Butylamin, který byl k dispozici ve Švédsku, byl znečištěný, zažloutlý, ale i tak bylo rozhodnuto pokusit se s ním o reakci. Látky se smíchaly ve stechiometrickém poměru (0,01 molárního množství) za horka a na vodní lázni zahřívaly a odpařovaly. Látka ani po týdnu nevykrytalizovala, proto se v průběhu dalších tří týdnů opakovatel několikrát předchozí postup – látka se rozředila, opět zahustila a nechala se volně krytalizovat. Do týdne se vždy vytvořily srostlice na dně krytalizační nádoby. Při třetím pokusu byla vybrána největší srostlice a z ní vyšťípnut krytal, který difraktoval – mohlo se tedy přistoupit k měření.

Vzhled a termoanalytické vlastnosti

Dihydrogenarseničnan *terc*-butylamonia krytalizuje v podobě velkých bezbarvých jehlicových krytalů, které se shlukují do větších srostlic a které jsou ve vodě velmi dobře rozpustné. Výsledky elementární analýzy u tbuadha (vypočteno; nalezeno ± nejistota): As (34,8 %; 37,0 ± 4,6 %), C (22,3 %; 20,1 ± 0,7 %), N (6,51 %; 6,05 ± 0,31 %). Látka je stálá (viz Obrázek 2.4.5.1) až do teploty přibližně 80 °C, kdy se začíná rozkládat a po nevýrazném endoefektu na křivce DTA při 137 °C až do konečné teploty 208 °C ztrácí 0,4 mg, což odpovídá ½ molekule vody (teoretický úbytek 0,39 mg), což odpovídá vzniku dihydrogendiarseničnanu. Úplnému rozkladu látky nejspíše ještě předchází vznik metaarseničnanu, avšak na křivce TG ani DTA nelze jednotlivé děje přesně odlišit.

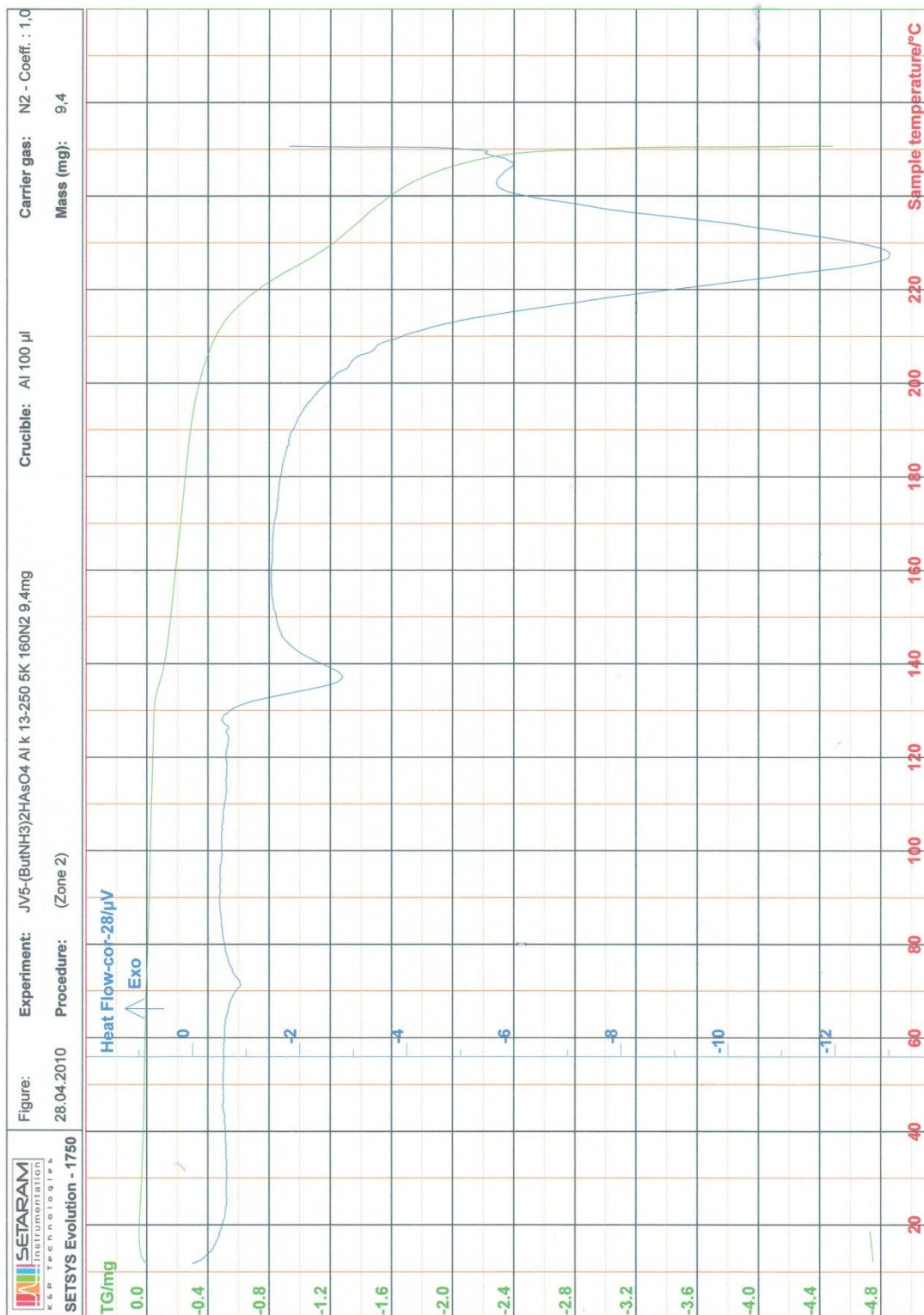
Struktura

Základní krytalografická data a podmínky měření jsou uvedeny v Tabulce 2.4.5.1, vybrané vazebné vzdálenosti a úhly jsou uvedeny v Tabulce 2.4.5.2 a vodíkové vazby s příslušnými operacemi symetrie pro získání ekvivalentních pozic jsou v Tabulce 2.4.5.6.

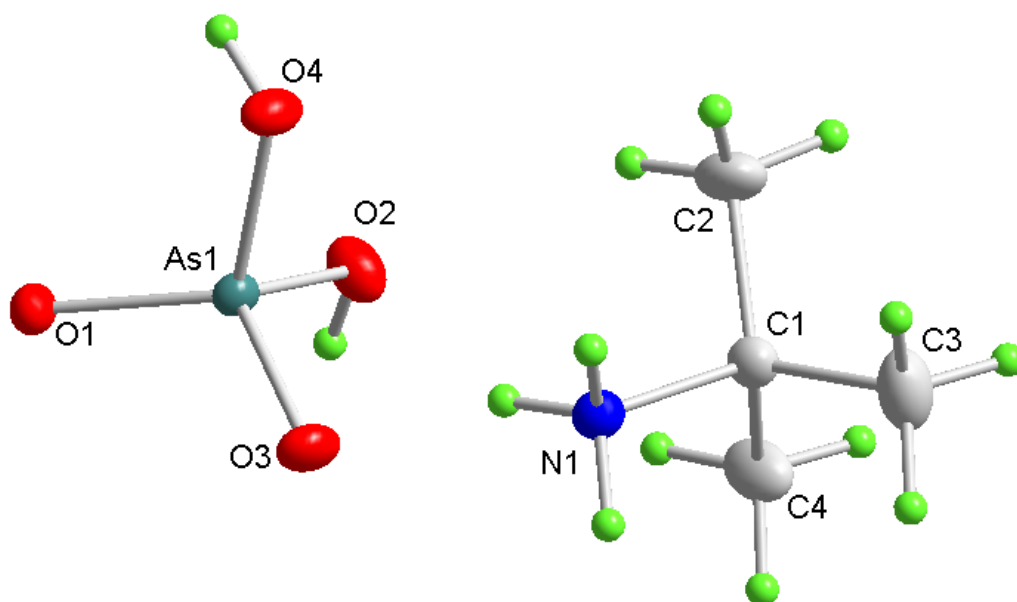
Tbuadha krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě $P2_1/n$. Struktura tbuadha je tvořena dihydrogenarseničnanovými anionty a kationty *terc*-butylamonium(1+). Meziatomové vzdálenosti As-O (1,716 a 1,717 Å) a As=O (1,647 a 1,664 Å) odpovídají obvyklým hodnotám. Kation vykazuje přibližně symetrii C_{3v} , meziatomové vzdálenosti a vazebné úhly leží v obvyklých mezích.

Ve struktuře se střídají vrstvy dihydrogenarseničnanových aniontů s vrstvami kationtů báze. U aniontů jsou vždy dva tetraedry spojeny dvojitými vodíkovými vazbami typu As=O...H-O-As o délce 2,571 Å s úhlem 164,6° respektive 2,651 Å s úhlem 176,8° a takto jsou tyto dvojice spojeny do nekonečných řetězců. Na tyto řetězce se váží s obou stran kationty přes tři různě dlouhé vodíkové vazby typu N-H...O=As o délce 2,793 Å s úhlem 161,6°, 2,758 Å s úhlem 169,6° a konečně 2,936 Å s úhlem 163,3°. Kationty jsou k sobě natočeny metylovými zbytky a jsou k sobě vázány nejspíš pomocí van der Waalových sil (viz Obrázek 2.4.5.3).

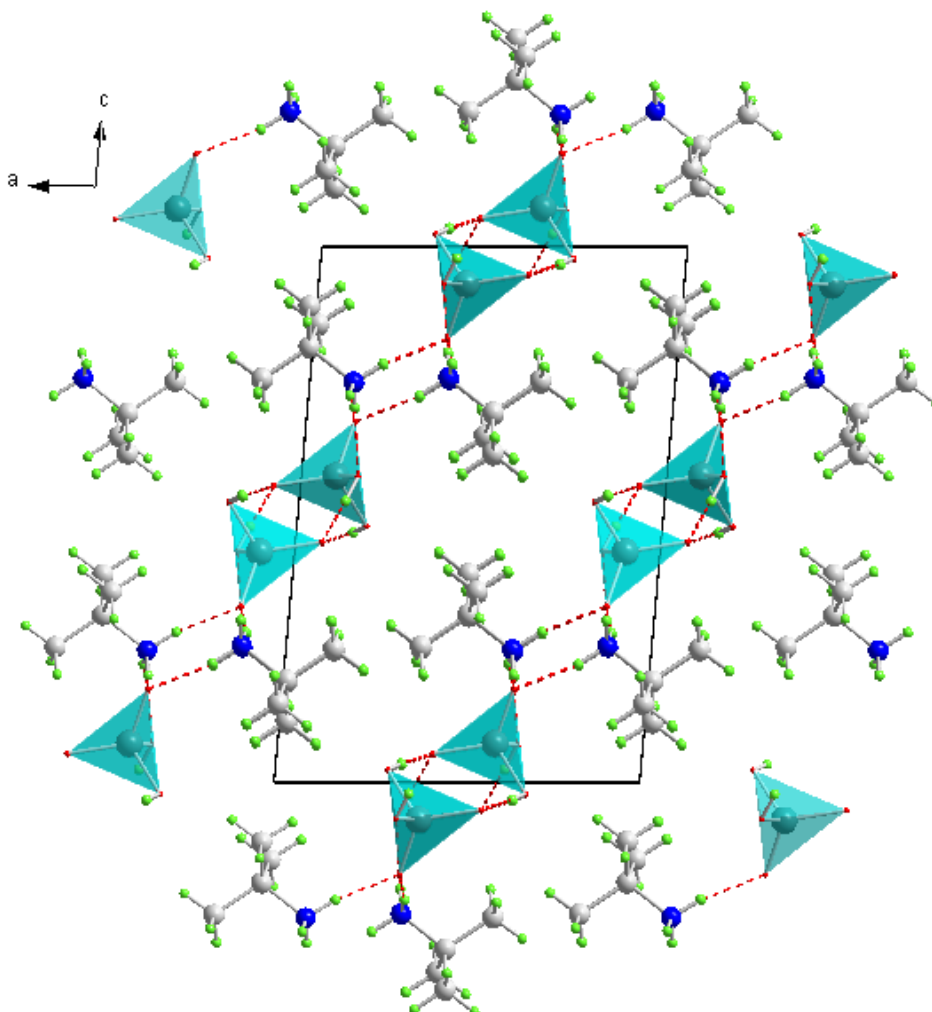
Obrázek 2.4.5.1 Křivka TG (zelená) a DTA (modrá) pro tluadha



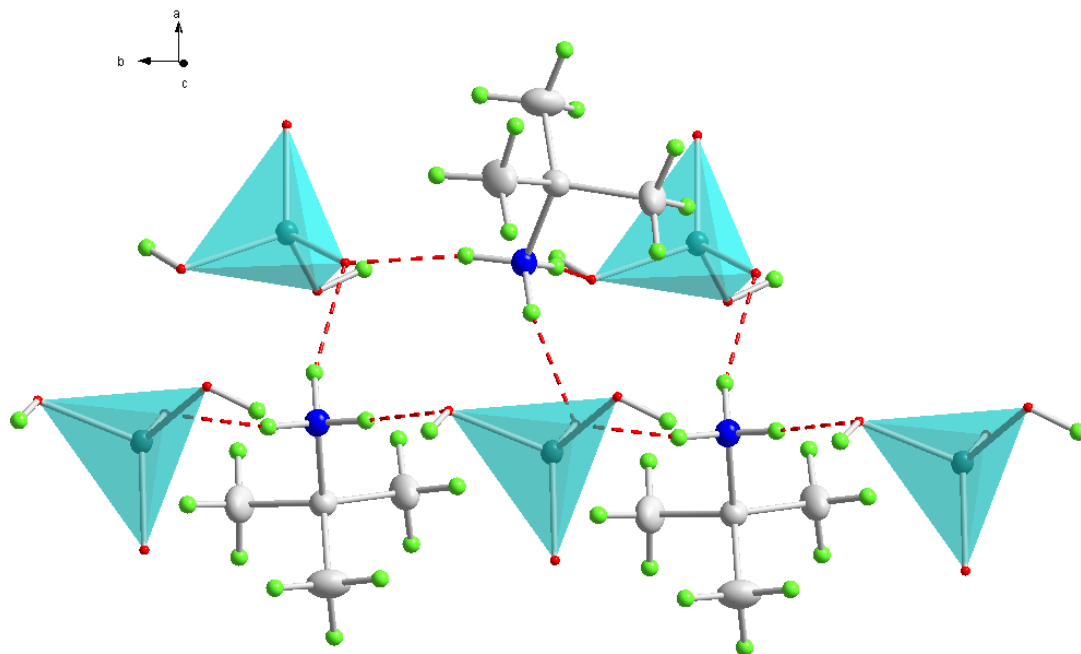
Obrázek 2.4.5.2 Perspektivní náhled na nezávislou část tbuadha s číslováním atomů.



Obrázek 2.4.5.3 Pohled na řetězce aniontů a kationtů vzájemně pospojované vodíkovými vazbami. Pro zjednodušení a přehlednost jsou arseničnanové anionty nahrazeny tetraedry a vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanou červenou čarou.



Obrázek 2.4.5.4 Detailní pohled na propojení vodíkovými vazbami. Pro zjednodušení a přehlednost jsou arseničnanové anionty nahrazeny tetraedry a vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanou červenou čarou.



Tabulka 2.4.5.1 Základní krystalografická data a upřesňování struktury pro tbutadha.

Vzorec	$C_4H_9NH_3^+ \cdot H_2AsO_4^-$
Molární hmotnost	215.08
Teplota měření	153(2) K
Vlnová délka záření	0.71073 Å
Krystalografická soustava	Jednoklonná
Prostorová grupa	$P2_1/n$
Mřížkové parametry	$a = 9.6475(5) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.3303(4) \text{ Å}$ $\beta = 95.1120(10)^\circ$ $c = 14.1941(8) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Objem buňky	$863.41(9) \text{ Å}^3$
Z	4
Vypočítaná hustota	1.655 Mg/m^3
Absorpční koeficient	3.903 mm^{-1}
F(000)	440
Rozměry měřeného krystalu	$0.46 \times 0.36 \times 0.24 \text{ mm}^3$
Rozsah úhlu θ	$2.45 \text{ to } 33.11^\circ$
Rozsah indexů h,k,l	$h(-14;14), k(-9;9), l(-21;21)$
Naměřené reflexe	15391
Nezávislé reflexe	3150 [R(int) = 0.0504]
Úplnost do $\theta = 30.04^\circ$	96.0 %
Metoda upřesňování	Metoda nejmenších čtverců založená na F^2
Data použitá /vyloučená/ upřesňované parametry	3150 / 0 / 93
Goodness-of-fit on F^2	1.011
Konečné R faktory [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0281, wR2 = 0.0643$
R faktory pro všechna data	$R1 = 0.0652, wR2 = 0.0760$
Korekce na absorpci	multi-scan
Největší zbytková maxima a minima	$0.430 \text{ a } -0.881 \text{ e.Å}^{-3}$

Tabulka 2.4.5.2 Frakční souřadnice nevodíkových atomů ($\times 10^4$) a ekvivalentní teplotní faktory ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pro tbutadha.

	x	y	z	U(eq)
As1	4049(1)	2552(1)	713(1)	13(1)
O1	5728(2)	2587(2)	528(1)	18(1)
O2	3090(2)	3724(2)	-223(1)	24(1)
O3	3667(2)	3547(2)	1731(1)	21(1)
O4	3437(2)	5(2)	696(1)	20(1)
C1	-94(2)	3043(3)	1882(2)	19(1)
C2	-194(3)	1334(4)	1123(2)	32(1)
N1	1206(2)	2584(2)	2535(1)	17(1)
C3	-1319(3)	2952(4)	2476(2)	35(1)
C4	80(3)	5211(4)	1451(2)	29(1)

Tabulka 2.4.5.3 Frakční souřadnice vodíkových atomů ($\times 10^4$) a izotropní teplotní faktory ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pro tbuadha.

	x	y	z	U(eq)
H2	3443	4899	-338	36
H4	3728	-645	236	30
H2A	610	1435	749	48
H2B	-1052	1527	707	48
H2C	-204	-59	1423	48
H1A	1966	2636	2200	25
H1B	1137	1275	2792	25
H1C	1292	3565	3005	25
H3A	-1389	1531	2741	52
H3B	-2175	3284	2079	52
H3C	-1186	3983	2991	52
H4A	885	5198	1075	43
H4B	227	6264	1956	43
H4C	-759	5570	1042	43

Tabulka 2.4.5.4 Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] pro tbutadha.

As1-O3	1.6470(14)
As1-O1	1.6641(15)
As1-O4	1.7161(14)
As1-O2	1.7177(14)
O2-H2	0.8400
O4-H4	0.8400
C1-C3	1.512(3)
C1-C4	1.518(3)
C1-N1	1.519(3)
C1-C2	1.525(3)
C2-H2A	0.9800
C2-H2B	0.9800
C2-H2C	0.9800
N1-H1A	0.9100
N1-H1B	0.9100
N1-H1C	0.9100
C3-H3A	0.9800
C3-H3B	0.9800
C3-H3C	0.9800
C4-H4A	0.9800
C4-H4B	0.9800
C4-H4C	0.9800

Tabulka 2.4.5.5 Vybrané valenční úhly [°] pro tbutadha.

O3-As1-O1	115.46(7)
O3-As1-O4	105.59(7)
O1-As1-O4	110.40(7)
O3-As1-O2	111.47(8)
O1-As1-O2	109.66(7)
O4-As1-O2	103.53(7)
As1-O2-H2	109.5
As1-O4-H4	109.5
C3-C1-C4	112.29(19)
C3-C1-N1	107.25(18)
C4-C1-N1	107.72(17)
C3-C1-C2	111.3(2)
C4-C1-C2	111.0(2)
N1-C1-C2	106.99(18)
C1-C2-H2A	109.5
C1-C2-H2B	109.5
H2A-C2-H2B	109.5
C1-C2-H2C	109.5
H2A-C2-H2C	109.5
H2B-C2-H2C	109.5
C1-N1-H1A	109.5
C1-N1-H1B	109.5
H1A-N1-H1B	109.5
C1-N1-H1C	109.5
H1A-N1-H1C	109.5
H1B-N1-H1C	109.5
C1-C3-H3A	109.5
C1-C3-H3B	109.5
H3A-C3-H3B	109.5
C1-C3-H3C	109.5
H3A-C3-H3C	109.5
H3B-C3-H3C	109.5
C1-C4-H4A	109.5
C1-C4-H4B	109.5
H4A-C4-H4B	109.5

Tabulka 2.4.5.5 Vybrané valenční úhly [°] pro tbutadha – pokračování.

C1-C4-H4C	109.5
H4A-C4-H4C	109.5
H4B-C4-H4C	109.5

Tabulka 2.4.5.6 Vodíkové vazby pro tbuadha [\AA a $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O2-H2...O1 ⁱ	0.84	1.81	2.651(2)	176.8
O4-H4...O1 ⁱⁱ	0.84	1.75	2.571(2)	164.6
N1-H1A...O3	0.91	1.91	2.793(2)	161.6
N1-H1B...O3 ⁱⁱⁱ	0.91	1.86	2.758(2)	169.6
N1-H1C...O4 ^{iv}	0.91	2.05	2.936(2)	163.3

Symetrické operace pro generování ekvivalentních atomů:

(i) $-x+1, -y+1, -z$ (ii) $-x+1, -y, -z$ (iii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

(iv) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

3 Diskuze

Tato diplomová práce vychází především z disertační práce Mgr. Víta Chudoby a navazuje na ní. V této kapitole této práce bych pak rád diskutoval mnou připravené látky ze strukturního hlediska a jejich fyzikálně chemické vlastnosti, ale zároveň bych rád porovnal vykrystalizované arseničnany s jejich fosforečnanovými analogy, které se právě Mgr. Chudobovi podařilo získat a určit od nich struktury. Všechna dále diskutovaná strukturní data dihydrogenfosforečnanů pocházejí z Chudobových prací [26].

3.1 Strukturní vlastnosti připravených látek

První látka, v této práci označovaná jako homopiperazina, neboli dihydrogenarseničnan homopiperazina byla připravena v laboratoři na Přírodovědecké fakultě UK, krystaly vyrostly volně v krystalizační nádobě, na rentgenostrukturní analýzu byl vybrán krystal poněkud větších rozměrů, než bývá obvyklé, ale měření proběhlo v pořádku a s uspokoivým výsledkem.

V případě porovnání struktury dihydrogenfosforečnanu (dhp) a dihydrogenarseničnanu (dha) homopiperazina docházíme k závěru, že látky jsou si strukturně velmi podobné. Obě látky krystalizují v jednoklonné soustavě, dha v prostorové grupě $P2_1/n$, dhp v prostorové grupě $P2_1/c$, podobné jsou i mřížkové parametry obou látek. Nejkratší strana **a** je u dha dlouhá 8,133 Å, u dhp 8,106 Å. Objem elementární buňky u dha je 1289,81 Å³ u dhp 1194,8 Å³. Přesto lze hovořit o rozdílech, hlavně v úhlu β , kde u dha strany **a** a **c** svírají jen o málo větší než kolmý úhel, kdežto v dhp je tento úhel roven 97,592°. Podobnost lze hledat i v délkách jednotlivých vodíkových vazeb u obou struktur. U dha se délky vodíkových vazeb v řetězcích aniontů pohybují mezi 2,549 – 2,591 Å, u dhp jsou tyto délky obdobné mezi 2,542 – 2,573 Å až na jednu výjimku o délce 2,635 Å.

Ve struktuře obou látek tetraedry aniontu vytvářejí jakési makrocykly, které jsou u dha dobře patrné na obrázcích 2.4.1.3 a 2.4.1.4. U obou látek při provázání těchto makrocyklů dalšími vodíkovými vazbami dochází ke vzniku trojrozměrné sítě. Molekuly kationtů jsou k těmto makrocyklům u obou látek připojeny pomocí

vodíkových vazeb typu N-H...O=As, nacházejících se podél dvojčetných šroubových os.

V případě dihydrogenarseničnanu homopiperazinia byl již o této látce publikován článek, v němž se naměřená data téměř shodují s daty naměřenými v této práci [22]. Velmi malé rozdíly v mřížkových parametrech bych přisoudil rozdílné teplotě měření. Willkinson a Harrison měřili při teplotě 293 K, kdežto naše měření probíhalo při teplotě 153 K.

Další látkou, která byla připravena v laboratoři PřF UK v Praze, byl dihydrogenarseničnan homopiperidinia. Krystal vybraný k rentgenostrukturní analýze byl poněkud větší, než se obvykle v této metodě používá, ale v pořádku difraktoval, takže nebylo třeba vybírat jiný.

Mezi strukturami dha a dhp homopiperidinia jsou velké rozdíly, už jenom díky tomu, že dhp je monohydratovaný. To se také odráží v odlišných krystalových soustavách, v nichž látky vykrytalizovaly. Dha homopiperidinia je necentrosymetrický, krystalizující v orthorombické prostorové grupě $P2_12_12_1$, kdežto dhp homopiperidinia je centrosymetrický, krystalizující v trojklonné soustavě v prostorové grupě P-1. Pokud se ale podrobně podíváme třeba na mřížkové parametry obou látek, zjistíme, že jsou si relativně podobné. Buňka u dha má rozměry $\mathbf{a} = 6,5679 \text{ \AA}$; $\mathbf{b} = 8,5855 \text{ \AA}$ a $\mathbf{c} = 17,1281 \text{ \AA}$, kdežto dhp má rozměry $\mathbf{a} = 6,4220$; $\mathbf{b} = 8,8330$ a $\mathbf{c} = 9,6610$. Strany \mathbf{a} a \mathbf{b} jsou si relativně podobné a strana \mathbf{c} u dha je jen o něco málo kratší, než dvojnásobek téže strany u dhp. Co se týče délky vodíkových vazeb, i tady najdeme relativní podobnost. U dha jsou délky vodíkových vazeb $2,594 \text{ \AA}$, resp. $2,667 \text{ \AA}$ oproti $2,556 \text{ \AA}$ a $2,637 \text{ \AA}$ v molekule dhp. Jelikož je dhp monohydrát, jsou v řetězcích aniontů pomocí vodíkových vazeb vázány i molekuly vody (délka vodíkových vazeb $2,765 \text{ \AA}$, resp. $2,788 \text{ \AA}$) [26].

Ve struktuře obou látek opět nacházíme shody, či alespoň podobnost. Základním motivem obou struktur je výrazné střídání vrstev aniontů a kationtů. U dha jsou řetězce aniontů tvořeny pouze tetraedry spojenými vždy dvojitou vodíkovou vazbou (viz obrázek 2.4.2.3), u dhp jsou do těchto řetězců zakomponovány ještě molekuly vody, střídá se zde motiv propojení dvou tetraedrů navzájem dvojitou vodíkovou vazbou a

propojení dvou tetraedrů přes dvě molekuly vody s pomocí dvou a dvou vodíkových vazeb. Kationty se nacházejí v obou strukturách mezi vrstvami aniontů a s vrstvami aniontů jsou spojeny vodíkovými vazbami typu N-H...O=As. U dha je natočení molekul kationtů podélné s osou řetězců, kdežto u dhp jsou kationty natočené kolmo k této ose.

Další látkou, která byla připravena již na fakultě chemického a biologického inženýrství, Chalmers Technical University v Göteborgu, byl dihydrogenarseničnan piperazinia. Při výběru vhodného krystalu již bylo přihlíženo k obvyklým rozměrům používajících se při rentgenostrukturální analýze.

Struktury dha a dhp piperazinia jsou si opět velmi podobné. Obě látky krystalizují v trojklonné soustavě P-1, mřížkové parametry jsou téměř totožné, patrnější rozdíl je snad pouze v délce strany **b**, u dha je to 7,927 Å u dhp se 7,607 Å. Délka vodíkových vazeb v řetězcích aniontů je u dha v rozmezí 2,544 – 2,647 Å, u dhp mezi 2,49 – 2,60 Å. Podobné jsou si i délky vodíkových vazeb mezi kationty a řetězci aniontů.

Velice zajímavé je u obou struktur samotné uspořádání aniontů a kationtů. V obou strukturách jsou vždy dva a dva anionty k sobě vázány pomocí jedné ze svých OH skupin dvojitou vodíkovou vazbou a tato dvojice je vázána s dalšími dvojicemi v příslušné vrstvě pomocí jednoduché vodíkové vazby (Obrázky 2.4.3.3 a 2.4.3.4). Vrstvy aniontů jsou pak propojeny díky kationtům a vodíkovým vazbám typu N-H...As=O, které jsou vždy celkem čtyři na jednu molekulu kationtu. Struktura je tak velmi kompaktní a domnívám se, že lze u obou látek hovořit o izostrukturálním motivu.

Při porovnání s již publikovaným článkem o dihydrogenarseničnanu piperazinia zjišťujeme, že námi naměřená data a data naměřená v tomto článku jsou dosti odlišná [20]. Willkinson a Harrison určili strukturu této látky v jednoklonné soustavě v prostorové grupě $P2_1/c$, s parametry mřížky: **a** = 5,8208 Å; **b** = 8,9966 Å a **c** = 11,0369 Å s úhlem $\beta = 95,126^\circ$. V obou strukturách se však vyskytuje podobný motiv uspořádání aniontů ve vrstvách, ve vrstvě kationtů lze však najít rozdíly. U námi naměřené struktury jsou kationty v jedné vrstvě vždy natočeny jedním směrem, oproti další vrstvě jsou vždy otočeny o 90° . Ve struktuře v článku Willkinsona a Harrisona

jsou tyto vrstvy kationtů tvořeny pravidelně se střídajícími kationty pootočenými o 90°. Co se týče délky vodíkových vazeb, byly zjištěny podobné výsledky u obou struktur. Zásadním rozdílem při měření obou struktur, byla teplota. Willkinson a Harrison měřili při teplotě 293 K, kdežto při našich měřeních byla teplota 153 K. Je tedy zřejmé, že se tato látka při odlišných teplotách vyskytuje v jiné strukturní formě - dochází tak nejspíše k reorganizaci struktury. Tento fázový přechod by bylo určitě zajímavé více prozkoumat.

Dihydrogenarseničnan 1,4-dimethylpiperazina byl připraven na fakultě chemického a biologického inženýrství, Chalmers Technical University v Göteborgu. U struktur dha a dhp dimepiperazina lze opět hovořit o velké podobnosti. Obě látky krystalizují v jednoklonné soustavě v prostorové grupě $P2_1/c$. Mřížkové parametry jsou si podobné, u dha je například $\mathbf{b} = 14,552 \text{ \AA}$, u dhp je $\mathbf{b} = 14,386 \text{ \AA}$, úhel β je také velmi podobný, u dha je to $105,384^\circ$ oproti $105,133^\circ$ u dhp. Co se vodíkových vazeb týče, v obou strukturách se nachází pouze tři vazby lišící se délkou. V řetězcích aniontů jsou to vodíkové vazby o délkách $2,504 \text{ \AA}$ a $2,588 \text{ \AA}$ u dha, u dhp je to $2,493 \text{ \AA}$, respektive $2,571 \text{ \AA}$. Vodíková vazba typu $N-H \dots O=As$ je u dha dlouhá $2,662 \text{ \AA}$, u dhp $2,673 \text{ \AA}$.

Strukturám obou látek dominuje motiv šestičlenných kruhů aniontů, které obklopují molekuly kationtů (dobře patrné na obrázku 2.4.4.3). Vždy dva a dva aniony jsou k sobě vázány dvojitou vodíkovou vazbou a přes další dva tetraedry (ve „vrcholcích“ kruhu) jsou vázány jednoduchou vodíkovou vazbou k sobě. Zároveň jsou tyto vrcholové tetraedry součástí další dvojice tetraedrů. Struktura tedy připomíná včelí plástev. Ve středu těchto kruhů se nacházejí kationty, které jsou ke dvojicím aniontů vázány vždy jednoduchou vodíkovou vazbou typu $N-H \dots As=O$. I v tomto případě lze hovořit o izostrukturním motivu.

Poslední látkou, která byla připravena také na fakultě chemického a biologického inženýrství, Chalmers Technical University v Göteborgu byl dihydrogenarseničnan *terc*-butylamonium. Obě látky, jak dha tak dhp *terc*-butylamonium, krystalizují v jednoklonné soustavě, dha v prostorové grupě $P2_1/n$, dhp ale v prostorové grupě $P2_1/c$. Mřížkové parametry jsou odlišné – v dha jsou délky stran mřížky $\mathbf{a} = 9,6475 \text{ \AA}$; $\mathbf{b} = 6,3303$ a $\mathbf{c} = 14,1941 \text{ \AA}$ s úhlem $\beta = 95,1120^\circ$. U dhp jsou tyto údaje (s přihlédnutím k podobnosti předchozích čtyř struktur) dosti odlišné: $\mathbf{a} = 9,5810 \text{ \AA}$; $\mathbf{b} =$

10,9670 Å a $c = 9,3820$ Å s úhlem $\beta = 109,258^\circ$. Co se týče vodíkových vazeb, u dha je jejich délka srovnatelná s nalezenými hodnotami z předchozích struktur (2,571 a 2,651 Å), ovšem u dhp je jejich délka poněkud větší, pohybuje se v rozmezí 2,595 – 2,869 Å.

Samotné struktury obou látek jsou si relativně podobné. Dominantou u obou jsou šroubovicové řetězce aniontů, na které jsou s pomocí vodíkových vazeb (N-H...O=As) připojeny kationty (Obrázky 2.4.5.3 a 2.4.5.4). Pomocí kationtů jsou zároveň tyto vrstvy propojeny, ale netvoří se zde trojrozměrná síť vodíkových vazeb, jelikož vrstva kationtů je tvořena ze dvou nad sebou ležících kationtů, natočených k sobě methylovými skupinami, jejichž spojení je nejspíše zajištěno van der Waalsovými silami.

I v případě dihydrogenfosforečnanu *terc*-butylamonium byl již o této látce publikován článek, v němž se naměřená data téměř shodují s daty naměřenými v této práci [32]. Velmi malé rozdíly v mřížkových parametrech bych přisoudil rozdílné teplotě měření. Willkinson a Harrison měřili při 293 K, kdežto naše měření probíhalo při teplotě 153 K.

3.2 Termické vlastnosti připravených látek

V případě termických vlastností dihydrogenarseničnanu homopiperazinia se můžeme domnívat, že látka je bezvodá, víceméně stálá (až do teploty ~120 °C) a její úplný rozklad nastává nad teplotou přibližně 235 °C. Při porovnání s analogickým dihydrogenfosforečnanem z práce Mgr. Chudoby zjišťujeme, že v této látce se při zahřívání objevují trhlinky mezi teplotami 132-138 °C, dále až do teploty 195 °C se nic opticky s látkou neděje, při této teplotě látka začíná tát a pozvolna se rozkládat. Při teplotě 230 °C je již rozklad úplný. Ve struktuře obou látek nacházíme jisté podobnosti, místy i shodu ve strukturním motivu, v dha se však oproti dhp uvolňuje při zahřívání ve dvou krocích vždy jedna molekula konstituční vody za vzniku dihydrogendiarseničnanu a následně metaarseničnanu.

Z termických vlastností dha homopiperidinia můžeme vydedukovat, že je látka bezvodá, relativně nestabilní – při zahřívání už nad teplotou přibližně 60 °C začíná ztrácet na hmotnosti a po ztrátě jedné molekuly konstituční vody se při teplotě nad 180 °C rozkládá úplně. Analogický dihydrogenfosforečnan z práce Mgr. Chudoby je monohydratovaný, avšak termické vlastnosti vykazuje podobné. Látka je stálá pouze do teploty přibližně 55 °C, od této chvíle začíná ztrácet na hmotnosti (úplný rozklad – endoeffekt na křivce DTA při 78 °C). Ztráta je dosti pozvolná až do teploty 265 °C. U obou látek je strukturní motiv podobný – je tvořen nekonečnými řetězci aniontů, mezi jejichž vrstvami se nachází vrstvy kationtů báze. U dha jsou molekuly báze natočeny svojí delší stranou podél vrstev, kdežto u dhp jsou molekuly báze kolmo k vrstvám řetězců tvořených z tetraedrů dihydrogenfosforečnanů a molekul vody. U dha tedy nejspíše dochází ke zkracování řetězců aniontů při ztrátě jedné molekuly vody, která ovšem nezpůsobuje zhroucení celé struktury, vzhledem k podélným molekulám báze a jejich vodíkovým vazbám. Naopak u dhp se nejspíš jedná dva současně probíhající děje; pozvolnou ztrátu krystalové vody a zároveň zhroucení krystalové struktury.

Dihydrogenarseničnan piperazinia je bezvodá látka, stabilní až do teploty přibližně 100 °C, kdy ztrácí ve dvou krocích (100 – 183 °C a 183 – 220 °C) vždy jednu molekulu konstituční vody a nad teplotou 220 °C se látka rozkládá úplně. Dihydrogenfosforečnanový bezvodý analog z práce Mgr. Chudoby je látkou stabilnější, při zahřívání začíná ztrácet na hmotnosti až nad teplotou 220 °C. Poté dochází k úbytku

rovnajícimu se přibližně hmotnosti jedné molekuly vody (do teploty 265 °C) a vzniku dihydrogendifosforečnanu. K úplnému rozkladu látky dochází nad teplotou 340 °C.

Dihydrogenarseničnan 1,4-dimethylpiperazinia je při zahřívání stálý asi až do 140 °C, kde ztrácí na hmotnosti ekvivalent jedné molekuly konstituční vody. Nad teplotou 220 °C látka nejspíše ztrácí na hmotnosti opět ekvivalent jedné molekuly vody, avšak tento děj nelze spolehlivě odlišit od úplného rozkladu látky. U bezvodého dihydrogenfosforečnanového analoga z práce Mgr. Chudoby lze při zahřívání hovořit pouze o stálosti látky až do teploty 220 °C, kdy začíná tát a zcela se rozkládat. Ve struktuře dha se nejspíše jedná o ztrátu jedné molekuly vody spojenou se zkracováním řetězců aniontů a tvorbu dihydrogeniarseničnanových řetězců. Na rozdíl od struktury dhp, kde anionty vytvářejí jakési šestičlenné kruhy a ztráta molekuly vody by tak byla nejspíš nutně spojená s rozpadem struktury molekuly. Společně se ztrátou druhé molekuly vody v dha a nejspíš vzniku metaarseničnanu se odehrává i rozklad molekuly dihydrogeniarseničnanu, vzhledem k již malým soudržným silám, které v tomto momentu ve struktuře převládají a také ke sterickému pnutí relativně velké molekuly dimethylpiperidinia.

Při zahřívání dihydrogenarseničnanu *terc*-butylamonia je látka relativně stálá až do teploty 80 °C a pozvolným úbytkem hmotnosti odpovídajícím ztrátě jedné molekuly konstituční vody až do konečné teploty 208 °C se řetězce aniontů mění na dihydrogeniarseničnany. Úplnému rozkladu látky možná ještě předchází vznik metaarseničnanu, ale tyto dva děje nelze na křivce TGA spolehlivě odlišit. U fosforečnanového analoga z práce Mgr. Chudoby se jedná o monohydrát, který při zahřívání ztrácí právě krystalovou vodu až při teploty 75 °C, kdy vzniká bezvodá sloučenina. S touto bezvodou sloučeninou se při dalším zahřívání až do teploty 190 °C opticky nic neděje, nad touto teplotou dochází po dvou rychle po sobě jdoucích endoeфекtech (208 a 215 °C) k úplnému rozkladu látky. Ve struktuře dha se v prvním kroku jedná opět o zkracování řetězců aniontů a vzniku dihydrogeniarseničnanu při ztrátě jedné molekuly vody. Druhý krok je složitější a bude se jednat nejspíše opět o kombinaci vzniku metaarseničnanu a úplného rozkladu látky vzhledem k menším soudržným silám uvnitř molekuly. V dhp se v prvním kroku uvolňuje ze struktury slabě vázaná molekula krystalové vody, avšak v dalším kroku již mohutný endoeфекt, a tak

možná ztráta dalších molekul konstituční vody, představuje rozpad celé struktury bezvodého dhp.

Pokud porovnáme vlastnosti dha a dhp uvedených organických aminů, zjistíme, že v dha se v ani jedné struktuře nevyskytla krystalová voda. Naopak u dhp takovýchto hydratovaných látek je hned několik. Dihydrogenfosforečnan homopiperidinia je monohydrát, stejně jako dihydrogenfosforečnan *terc*-butylamonia. Analogová struktura porovnávaná se s dihydrogenarseničnanem 1,4-dimethylpiperazinia je bezvodá, avšak Mgr. Chudobovi se podařilo připravit i dodekahydrát této látky (změnou poměru reaktantů). S tím také souvisí jev patrný ve všech zkoumaných strukturách – to, že dha snáze uvolňují konstitučně vázanou molekulu vody, jak ukázala TG/DTA analýza. To souvisí nejspíš se slabší vazbou As-O-H. Na druhou stranu je zde otázka vzniku metaarseničnanů, vznik jejich analog – metafosforečnanů – z analýzy nevyplývá. To je nejspíše způsobeno pevnější vazbou P-O-P v dihydrogendifosforečnanech, oproti nižší energii vazby As-O-As v obdobných meziproduktech termické analýzy – dihydrogeniarseničnanech [33]. U dha se molekuly konstituční vody uvolňují při teplotách 60-140 °C, u dhp se při teplotách 55-75 °C uvolňuje krystalová voda, konstituční voda se uvolňuje až při teplotách nad 200 °C, ačkoliv u většiny látek připravených Mgr. Chudobou je tento jev provázen naprostým rozkladem látky, tyto dva jevy tedy nelze spolehlivě odlišit.

4 Závěr

Bylo připraveno celkem pět dihydrogenarseničnanů vybraných organických aminů, od nichž se podařilo získat upřesněná strukturní data pomocí rentgenostrukturní analýzy, byla provedena termogravimetrická a elementární analýza. Tyto látky byly popsány, porovnány s jejich analogy dihydrogenfosforečnanů a zároveň porovnány s již popsanými strukturami, pokud tyto již byly publikovány.

5 Literatura

- [1] Salvestrini J.P., Zaccaro J., Ibanez A., Fontana M.D.: Investigation of electrooptic modulation from organic-inorganic crystals. *Applied physics B – Lasers and optics* 67, 761-763 (1998)
- [2] Ledoux I., Zyss J.: Nonlinear organic – Molecules and material for optoelectronic devices. *International Journal of nonlinear optical physics* 3, 287-316 (1994)
- [3] Aakeroy C.B., Hitchcock P.B., Moyle B.D., Seddon K.R.: A novel class of salts for 2nd harmonic-generation. *Journal of the chemical society-Chemical communications*, 1856-1859 (1989)
- [4] Smrcok L., Havlicek D., Kaman O., Rundlof H.: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-1,4-dium dihydrogen phosphate monohydrate from X-ray and neutron data. *Zeitschrift fur kristallographie* 224, 174-178 (2009)
- [5] Kaman O., Smrcok L., Gyepes R., Havlicek D.: Anilinium dihydrogen phosphate. *Acta crystallographica section C-Crystal structure communications* 68, O57-O60 (2012)
- [6] Kaman O., Smrcok L., Cisarova I., Havlicek D.: Dihydrogen Phosphate and Hydrogen Sulphate of 1,4-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-1,4-dium: Crystal Structures, Hydrogen Bonding and Infrared Spectra. *Journal of chemical crystallography* 41, 1539-1546 (2011)
- [7] Lee C., Harrison W.T.A.: Propane-1,2-diammonium hydrogenarsenate monohydrate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 59, M739-M741 (2003)
- [8] Wilkinson H.S., Harrison W.T.A.: Piperazinium hydrogenarsenate monohydrate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 63, m905-m907 (2007)
- [9] Todd M.J., Harrison W.T.A.: Propane-1,3-diaminium hydrogenarsenate monohydrate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 61, M1459-M1461 (2005)
- [10] Todd M.J., Harrison W.T.A.: Propane-1,2-diaminium hydrogenarsenate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 61, M2026-M2028 (2005)
- [11] Todd M.J., Harrison W.T.A.: Bis(cycloheptylaminium) hydrogenarsenate monohydrate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 61, M1024-M1026 (2005)
- [12] Lee C., Harrison W.T.A.: Bis(benzylammonium) hydrogenarsenate monohydrate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 59, M1151-M1153 (2003)
- [13] Todd M.J., Harrison W.T.A.: Tetrakis(1,6-hexanediammonium) tetrakis(hydrogenarsenate) heptahydrate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 63, M1891-U969 (2007)
- [14] Todd M.J., Harrison W.T.A.: 4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane dihydrogenarsenate monohydrate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 63, M945-M947 (2007)
- [15] Wilkinson H.S., Harrison W.T.A.: Guanidinium dihydrogenarsenate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 61, M2023-M2025 (2005)
- [16] Wilkinson H.S., Harrison W.T.A.: Creatinium dihydrogenarsenate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 61, M1228-M1230 (2005)

- [17] Wilkinson H.S., Harrison W.T.A.: Propane-1,3-diaminium bis(dihydrogenarsenate). *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 61, M1289-M1291 (2005)
- [18] Wilkinson H.S., Harrison W.T.A.: Methylpiperazinium bis(dihydrogenarsenate). *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 63, m900-m901 (2007)
- [19] Wilkinson H.S., Harrison W.T.A.: Hexane-1,6-diammonium bis(dihydrogenarsenate): infinite anionic layers containing R-6(6)(24) loops. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 63, m902-m904 (2007)
- [20] Wilkinson H.S., Harrison W.T.A.: Piperazinium bis(dihydrogenarsenate). *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 63, M26-M28 (2007)
- [21] Wilkinson H.S., Harrison W.T.A.: Ethylenediammonium bis(dihydrogenarsenate): R-4(3)(14) loops built up from O-H...O hydrogen bonds. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 63, M1610-M1612 (2007)
- [22] Wilkinson H.S., Harrison W.T.A.: Homopiperazinium bis(dihydrogenarsenate). *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 62, M1397-M1399 (2006)
- [23] Pietraszko A., Kucharczyk D., Pawlowski A.: Ferroelectric phase transition of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ and crystal structures of the ferroelectric and paraelectric phases. *Journal of molecular structure* 508, 139-148 (1999)
- [24] Kroupa J., Fuith A.: Optical study of the successive phase – transitions of n-alkyl ammonium dihydrogen phosphate crystals. *Physical review B* 48, 4119-4121 (1993)
- [25] Jensen T.R., Jorgensen J.E., Hazell R.G., Jakobsen H.J., Chevallier M.A., Jorgensen L., Wiedermann A.: Piperazinium dihydrogen phosphate, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(2)$: Synthesis, P-31 CP/MAS NMR, structural and thermal investigations. *Solid state sciences* 9, 72-81 (2007)
- [26] Chudoba V.: Disertační práce. Katedra anorganické chemie PŘF UK, Praha (2003)
- [27] Siemens SMART and SAINT. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, (1995)
- [28] Sheldrick, G.M., SADABS. Version 2.05. University of Göttingen, Germany (2002)
- [29] Bruker. SHELXTL. Version 6.10. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2001)
- [30] Brandenburg, K. DIAMOND. Version 3.2a. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2009
- [31] Greenwood N.N., Earnshaw A.. *Chemie prvků - 1. a 2. díl.* . Informatorium, Praha, 1993.
- [32] Wilkinson H.S., Harrison W.T.A.: tert-Butylammonium dihydrogenarsenate. *Acta crystallographica section E – Structure reports online* 60, M1359-M1361 (2004)
- [33] http://www.webelements.com/phosphorus/bond_enthalpies.html.