

Univerzita Karlova  
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Jiří Skopalík

## **Příprava a charakterizace krystalických materiálů – soli *N*-guanylglycinia a guanidinia**

**Preparation and characterization of crystalline materials – salts of *N*-guanylglycinium and guanidinium**

Bakalářská práce

Vedoucí práce: RNDr. Irena Matulková, Ph.D.

Konzultant: prof. RNDr. Ivan Němec, Ph.D.

Praha, 2023

## **Abstrakt**

Obsahem předkládané bakalářské práce je příprava a studium nových solí vznikajících v systémech *N*-guanylglycin – anorganická kyselina a guanidin – kyselina amidosírová jako nových materiálů s potenciálním využitím v nelineární optice. Přípravené krystalické soli, tj. chlorid, dvojice hydrogenfosforitanů a dihydrát síranu *N*-guanylglycinia spolu s amidosíranem guanidinia byly charakterizovány metodami vibrační spektroskopie (infračervená a Ramanova) a RTG difrakce (monokrystalová i prášková). Pro předběžný odhad nelineárních optických vlastností a pro interpretaci vibračních projevů *N*-guanylglycinia byly provedeny kvantově-chemické výpočty. Na závěr byla u připravených necentrosymetrických hydrogenfosforitanů *N*-guanylglycinia měřena účinnost generování druhé harmonické frekvence na práškových vzorcích.

## **Abstract**

The scope of this bachelor thesis is the preparation and study of new salts, which can be obtained from systems *N*-guanylglycine – inorganic acid and guanidine – amidosulfuric acid, as new materials with potential for applications in nonlinear optics. Prepared crystalline salts of *N*-guanylglycinium - i.e. chloride, two hydrogenphosphites and sulfate dihydrate along with guanidinium amidosulfate were characterized by methods of vibrational spectroscopy (infrared and Raman) and X-ray diffraction (single crystal and powder methods). To estimate the nonlinear optical properties and for the interpretation of the vibrational manifestations of *N*-guanylglycinium cation, quantum-chemical calculations were performed. Finally, for two non-centrosymmetric *N*-guanylglycinium hydrogenphosphites, the efficiency of second harmonic generation was determined for powder samples.

## **Klíčová slova:**

Nelineární optika, generování druhé harmonické frekvence, vibrační spektroskopie, krystalová struktura, *N*-guanylglycin, guanidin

## **Keywords:**

Nonlinear optics, second harmonic generation, vibrational spectroscopy, crystal structure, *N*-guanylglycine, guanidine

## **Prohlášení**

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

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu, je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 20.8.2023.

.....  
Jiří Skopalík

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval RNDr. Ireně Matulkové, Ph.D. za vedení práce a odborné konzultace. Dále děkuji prof. RNDr. Ivanu Němcovi, Ph.D. za konzultace, Mgr. Martinovi Zábranskému, Ph.D. za rentgenově–strukturní analýzu a Doc. RNDr. Davidovi Havlíčkovi, Csc. za měření práškových difraktogramů. Za měření generování druhé harmonické frekvence děkuji prof. RNDr. Petru Němcovi, Ph.D. z MFF UK.

# 1. Obsah

1. Obsah.....	4
2. Seznam zkratk a symbolů .....	5
3. Cíl práce .....	7
4. Úvod .....	7
4.1. Nelineární optika .....	7
4.2. Generování druhé harmonické frekvence.....	8
4.3. Vybrané organické molekuly .....	8
4.3.1. <i>N</i> -guanylglycin .....	8
4.3.2. Guanidin .....	9
5. Experimentální část .....	11
5.1. Seznam použitých chemikálií.....	11
5.2. Příprava roztoků ke krystalizaci.....	11
5.3. Metody měření.....	12
5.3.1. Kvantově-chemické výpočty.....	12
5.3.2. Infračervená spektroskopie.....	12
5.3.3. Ramanova spektroskopie .....	12
5.3.4. Prášková rentgenová difrakce .....	12
5.3.5. Monokrystalová rentgenová difrakce .....	12
5.3.6. Generování druhé harmonické frekvence.....	13
6. Výsledky a diskuse .....	13
6.1. Kvantově-chemické výpočty.....	14
6.2. Systémy <i>N</i> -guanylglycinia .....	16
6.2.1. Systém guac:HCl .....	16
6.2.2. Systém guac:H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> .....	20
6.2.3. Systém guac:H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	28
6.3. Systém guanidinia.....	32
6.3.1. Systém gua:NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H.....	32
6.4. Výsledky SHG .....	36
7. Závěr .....	36
8. Použité zdroje.....	36

## 2. Seznam zkratek a symbolů

guac	<i>N</i> -guanylglycin
gua	guanidin
guac(1+)Cl	chlorid <i>N</i> -guanylglycinia(1+)
guac(1+)H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	hydrogenfosforitan <i>N</i> -guanylglycinia(1+)
guac(1+) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	dihydrát síranu <i>N</i> -guanylglycinia(1+)
gua(1+)NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	amidosíran guanidinia (1+)
KDP	dihydrogenfosforečnan draselný
NLO	nelineární optika (non-linear optics)
SHG	generování druhé harmonické frekvence (second harmonic generation)

### Symboly veličin uvedených v textu

<i>E</i>	intenzita elektrického pole
<i>P</i>	polarizibilita
$\mu$	dipólový moment
$\alpha$	lineární polarizibilita
$\beta$	hyperpolarizibilita
$\chi$	susceptibilita
$\omega$	úhlová frekvence

## Symbole použité k popisu spekter – intenzita pásů a typy vibrací

vw	velmi slabý (very weak)
w	slabý (weak)
m	střední (medium)
s	silný (strong)
vs	velmi silný (very strong)
sh	ramínko (shoulder)
b	široký (broad)
$\tau$	torzní vibrace
$\omega$	kývavá (wagging) vibrace
$\rho$	kolébavá (rocking) vibrace
v	valenční vibrace
$\delta$	rovinná deformační vibrace
s	symetrická vibrace
as	antisymetrická vibrace

### 3. Cíl práce

Cílem předkládané bakalářské práce je rozšíření skupiny anorganických solí *N*-guanylglycinu s ohledem na přípravu nových materiálů pro využití v nelineární optice. V rámci předkládané práce budou jednak studovány systémy *N*-guanylglycinu s vybranými anorganickými kyselinami (kyselina chlorovodíková, sírová, fosforitá) a také bude dokončeno studium systému guanidin – kyselina amidosírová, které bylo v naší skupině již dříve zahájeno. Připravené krystalické fáze (soli či kokrystaly) budou studovány pomocí metod vibrační spektroskopie (infračervená a Ramanova) a RTG difrakce (monokrystalová i prášková). Kvantově-chemické výpočty kationtu *N*-guanylglycinia budou využity pro interpretaci vibračních spekter i pro primární odhad nelineárních optických vlastností. U získaných necentrosymetrických fází bude provedeno měření účinnosti generování druhé harmonické frekvence.

### 4. Úvod

#### 4.1. Nelineární optika

Nelineární optika je poměrně novým oborem ve vědě, zabývající se studiem jevů, ke kterým dochází v důsledku modifikace optických vlastností materiálového systému za přítomnosti světla. Prozatím jediným zdrojem záření s dostatečně velkou intenzitou je laser.<sup>1</sup> Záření interaguje s médiem a způsobuje vibrační pohyb molekul, při kterém může docházet k posunu valenčních elektronů, a tedy vzniku dipólového momentu (vychýlení z rovnovážné polohy), který není lineárně závislý na intenzitě elektrického pole.

Má-li zmíněné záření intenzitu slabou, nedochází k nelineárním jevům, tedy ke generaci rozdílových či součtových frekvencí, a dipólový moment je lineárně závislý (1). Avšak i se zdrojem optického záření se slabou intenzitou mohou být pozorovány určité jevy, a to jev Pocklesův a Kerrův.<sup>1,2</sup>

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (1)$$

Jelikož je rovnovážný stav stabilnější, tak po určité době se do něj rozkmitaná molekula vrátí. V důsledku konstantního přísunu záření je tento stav opětovně porušován a dochází tak k oscilaci dipólového momentu. Uvažujeme-li ideální stav, tak oscilace probíhají harmonicky a elektrony kmitají frekvencí vstupního záření. Avšak v reálných případech tomu tak není, oscilace jsou anharmonické a elektrony tak mohou kmitat ve frekvencích v řádu násobků frekvence vstupní.<sup>2</sup>

Další významnou roli na vzniku anharmonických vibrací má samotná struktura látky. Vlivem vibrací se jednotlivé molekuly navzájem přibližují a oddalují, při čemž vede k rozložení náboje, a tedy k polarizaci. Elektronově bohaté látky či látky s násobnými vazbami velice usnadňují proces polarizace. Závisí tedy jak na intenzitě elektrického pole  $E$ , tak na vlastnosti materiálu, vyjádřené pomocí susceptibilit  $\chi$ .<sup>1</sup> (2)

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots \quad (2)$$

Nelineární optika s sebou nese řadu jevů, které jsou děleny podle jejich mechanismu do čtyř základních skupin. Jsou to jevy parametrické, kdy látka nepřijímá ani neodevzdává energii od optického záření, pouze zprostředkovává interakci šířících se vln (zde patří generace druhých, třetích a vysokých harmonických vln – SHG, THG, HHG); jevy kombinační, kde látka naopak energii přijímá či vydává (Ramanův a Brillouinův rozptyl); jevy koherentně přechodové, kdy dochází ke koherentní odezvě

souboru atomů, což vyvolá změny v procházejícím záření (optická nutace, fotonové echo); samopůsobení, kdy samotné záření vyvolává změny ovlivňující své šíření (samofokusace, Kerrův jev).<sup>1,2</sup>

## 4.2. Generování druhé harmonické frekvence

Je děj, při kterém dochází ke konverzi dvou fotonů o stejných frekvencích na jeden foton o frekvenci dvakrát větší:  $\omega, \omega_1 \rightarrow 2\omega_1$ , tedy výstupní vlnová délka je poloviční oproti vstupní<sup>3</sup>; jedná se tak o nelineární optický proces druhého řádu. První SHG byla pozorována v roce 1961 fyzikem Peterem A. Frankenem, kdy používal rubínový laser a křemenný krystal.<sup>4</sup>

Podmínkou pro SHG je nenulová susceptibilita druhého řádu  $\chi^{(2)}$ , zmíněna v rovnici (2) a (3), což je splněno pouze u necentrosymetrických krystalů.<sup>5</sup> Je celkem 21 krystalografických tříd, které mají necentrosymetrické uspořádání, jsou to třídy: 1, 2, 23, 222, 3, 32, 4,  $\bar{4}$ , 422, 432, 6,  $\bar{6}$ , 622,  $m$ ,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $\bar{4}2m$ ,  $\bar{4}3m$ ,  $6mm$ ,  $\bar{6}2m$ .<sup>6</sup> Všechny tyto třídy vyjma 432 jsou schopny SHG.<sup>3</sup> Mezi faktory ovlivňující schopnost generace patří schopnost látky tvořit vodíkové vazby, která podporuje vznik krystalů bez středu symetrie, avšak necentrosymetričnost není vždy zaručena.<sup>7</sup> Dále optická transparentnost pro dané vlnové délky a mechanická, chemická, optická, tepelná stálost. U krystalů se středem symetrie je tato susceptibilita nulová a převažuje generace třetí harmonické frekvence.<sup>1</sup>

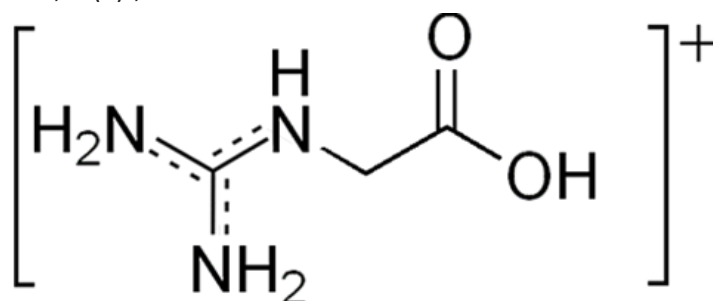
## 4.3. Vybrané organické molekuly

Pro přípravu možných NLO materiálů byl pro tuto práci použit guanidin a jeho derivát, *N*-guanylglycin. Tyto látky byly základem připravovaných materiálů. Rezonanční struktury jejich kationtů, patrné na obrázcích 1 a 3, svědčí o vysokém stupni delokalizace  $\pi$  elektronů, která je příčinou jejich snadné polarizovatelnosti.

Anorganické anionty zvolené jako partneři pro krystalizaci umožňují díky tvorbě systému vodíkových vazeb (ve kterých vystupují především jako jejich donory, ale i jako akceptory) zvýšení pravděpodobnosti tvorby necentrosymetrických fází díky potlačení přirozeně preferované tendence kationtů ke vzniku centrosymetrických dimerů.

### 4.3.1. *N*-guanylglycin

*N*-guanylglycin je přirozeně vyskytujícím se strukturním analogem  $\gamma$ -aminomáselné kyseliny a glycinu, je také přímým prekurzorem kreatinu<sup>8</sup>. Rezonanční struktura kationtu *N*-guanylglycinia je uvedena na obrázku 1. Vyskytuje se převážně v krevním séru a lidské moči.<sup>8</sup> Krystalizuje v monoklinické soustavě s prostorovou grupou  $P2_1/c$  mřížovými parametry  $a = 4,942(3)$  Å,  $b = 6,010(3)$  Å,  $c = 21,711(14)$  Å,  $\beta = 128,60(4)^\circ$ ,  $Z = 4$ .<sup>9</sup>

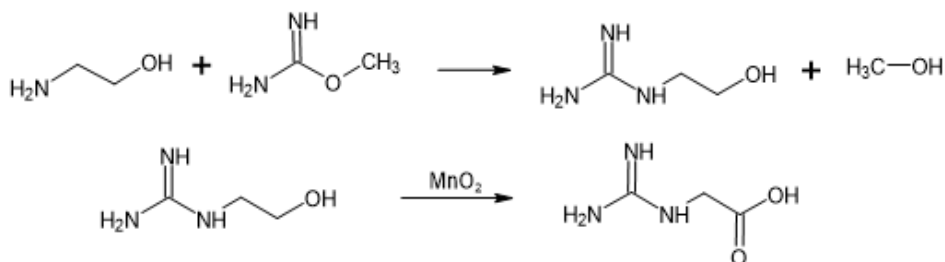


Obr. 1: Rezonanční struktura kationtu *N*-guanylglycinia.

Tab. 1: Vlastnosti *N*-guanylglycinu.<sup>10</sup>

Jiné názvy	kyselina 2–guanidinoctová, <i>N</i> -glykocyamin, amidinoglycin
Sumární vzorec	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Vzhled	Bílá až žlutá krystalická / prášková látka
Molární hmotnost (g mol <sup>-1</sup> )	117,11
Bod tání (°C)	300
Aciditní konstanta pK <sub>A</sub>	3,41
Registrační číslo CAS	352-97-6

Poprvé byl připraven v roce 1861 Adolfem Streckerem reakcí glycinu a kyanamidu ve vodném roztoku.<sup>11</sup> Je známo více syntetických postupů, jeden z nich je uveden na obrázku 2. Vychází z reakce monoethanolaminu s *O*-methylisomočovinou<sup>12</sup>, poskytující 2–guanidinoethanol a methanol jako vedlejší produkt. Dalším krokem je katalytická oxidace 2–guanidinoethanolu za přítomnosti MnO<sub>2</sub>. Konečným produktem je *N*-guanylglycin. Biosyntéza *N*-guanylglycinu probíhá převážně v ledvinách a slinivce a vychází z glycinu a *L*-argininu za přítomnosti enzymu guanidinoacetát *N*-methyltransferasa.<sup>13</sup>



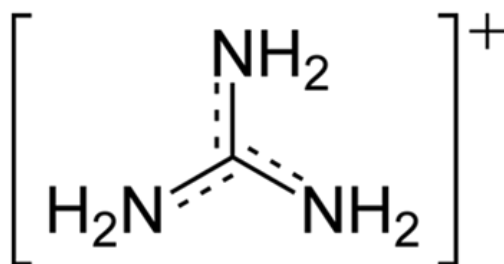
Obr. 2: Reakční schéma syntézy *N*-guanylglycinu.

*N*-guanylglycin má rozsáhlé využití v biochemii, kvůli své podobnosti s aminokyselinami. Je široce používán jako nutriční potravinářské aditivum.<sup>14</sup> Jsou také prokázány účinky zvyšující fyzické schopnosti<sup>15</sup> a zmírňující symptomy srdečních chorob<sup>16</sup>. Dosud bylo strukturně charakterizováno jen několik sloučenin obsahujících kation *N*-guanylglycinia – bromid *N*-guanylglycinia<sup>17</sup>, soli *N*-guanylglycinia s pentazoláty<sup>18</sup> a komplexy s měď<sup>19,20</sup>.

Studium *N*-guanylglycinu jako výchozí sloučeniny pro NLO bylo zahájeno v diplomové práci L. Kodrlové<sup>21</sup>, kde byl poprvé pozorován vznik pevného produktu s kyselinou fosforitou. Produkt však nebyl krystalograficky charakterizován.

#### 4.3.2. Guanidin

Guanidin je silně bazická pevná látka rozpouštějící se v polárních rozpouštědlech. Rezonanční struktura kationtu guanidinia je uvedena na obrázku 3. Strukturně jde o dusíkatý analog kyseliny uhličitě, kde vazba C=NH nahrazuje vazbu C=O a původní hydroxylové skupiny nahrazují aminoskupiny. Čistý guanidin krystalizuje v ortorombické soustavě s prostorovou grupou *Pbca* s délkami stran  $a = 8,5648 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,2017 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,7130 \text{ \AA}$  a velikostmi úhlů  $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ .<sup>22</sup>

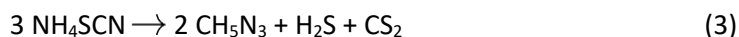


Obr. 3: Rezonanční struktura kationtu guanidinia

Tab. 2: Vlastnosti guanidinu<sup>23</sup>

Jiné názvy	Imidomocovina
Vzhled	Bezbarvá pevná látka
Molární hmotnost (g mol <sup>-1</sup> )	59,07
Bod tání (°C)	50
Aciditní konstanta pK <sub>A</sub>	13,26
Registrační číslo CAS	113-00-8

Poprvé byl připraven v roce 1861 Adolfem Streckerem oxidativní degradací guaninu, izolovaného z peruánského guána.<sup>24</sup> V laboratorním měřítku lze připravit termálním rozkladem thiokyanatanu amonného v bezvodém prostředí podle rovnice (3). Průmyslová syntéza vychází z biguanidinu, získaného reakcí dikyandiamidu s amonnými solemi, jehož následnou amonolýzou vzniká guanidinium(1+).<sup>25</sup>



Hlavní využití guanidinu se nachází převážně v syntéze jeho solí či jiných sloučenin. Mezi nejznámější látky patří dusičnan guanidinia(1+), jehož tepelným rozkladem dochází k prudkému uvolnění dusíku, čehož je využíváno v automobilovém průmyslu jako generátoru plynu do airbagů.<sup>26</sup> Je také méně toxický než dříve používaná směs azidu sodného, dusičnanu draselného a oxidu křemičitého. Jeho další výhodou je malá senzitivita na vzdušnou vlhkost a nízké riziko exploze ve srovnání s dusičnanem amonným.<sup>27</sup> Sůl chlorid guanidinia(1+) se používá v biochemii jako účinné denaturační činidlo proteinů a ve vyšších koncentracích také zpomaluje enzymatickou aktivitu a zvyšuje rozpustnost hydrofobních sloučenin.<sup>28</sup> Tetramethylguanidin dokáže velmi efektivně absorbovat oxid uhličitý ze vzduchu s účinností až 90 %. Kineticky reverzibilní proces absorpce umožňuje tetramethylguanidinu též využití při transkarboxylačních reakcích.<sup>29</sup>

Guanidin také nachází poměrně velké uplatnění v oblasti nelineární optiky. I naše skupina spolupracovala na studiu řady anorganických solí guanidinu<sup>30-32</sup>. Byly také zkoumány *o*- a *p*-nitrobenzoáty guanidinia(1+)<sup>33,34</sup> s výslednou účinností vyšší než trojnásobek KDP standardu. Mezi další dříve zkoumané látky také patří semiorganokovové sloučeniny například guanidinfosfát zinečnatý<sup>35</sup> a tetrafluoroantimonitan guanidia(1+)<sup>36</sup> vykazující účinnost SHG 1,8x až 2x vyšší než KDP standard.

Příprava a charakterizace sloučenin guanidinu s kyselinou amidosírovou byla zahájena R. Bachofenem, který v rámci stáže na PŘF UK připravil necentrosymetrický amidosíran guanidinia(1+).

## 5. Experimentální část

### 5.1. Seznam použitých chemikálií

*N*-guanylglycin (99%, Aldrich)

Uhličitan guanidinia(1+) (99%, Aldrich)

Kyselina amidosírová (99,3%, Aldrich)

Kyselina sírová (96%, p.a. Lach-Ner)

Kyselina fosforitá (97,5%, purum, Fluka)

Kyselina chlorovodíková (35%, p.a. Lach-Ner)

Bromid draselný (FT-IR grade, Aldrich)

Dihydrogenfosforečnan draselný (99%, Fluka)

Ethanol

### 5.2. Příprava roztoků ke krystalizaci

Jednotlivé krystalizační roztoky byly připraveny podle tabulky 3. Navážka *N*-guanylglycinu či uhličitanu guanidinia(1+) byla pomocí destilované vody kvantitativně převedena do kádinky a rozpuštěna v odpovídajícím množství kyseliny. Použitá koncentrace kyselin byla 2 mol $\text{dm}^{-3}$ . K nerozpuštěnému zbytku byla přidávána destilovaná voda do úplného rozpuštění a 5 – 10 ml ethanolu pro zabránění vzniku plísni. Systém guanidin – amidosírová kyselina byl připravován v destilované vodě i v methanolu.

Roztoky krystalizovaly při laboratorní teplotě a atmosférickém tlaku. Po utvoření prvních krystalků byla kádinka z části zakryta parafilmem pro zpomalení průběhu krystalizace. Vyloučené krystalky byly poté z matečného roztoku izolovány kopistkou, aby se omezil případný výskyt nečistot.

Tab. 3: Tabulka navážek a objemů použitých kyselin

Systém	Stechiometrie	Navážka báze (g)	Objem kyseliny (ml)	pH**
<i>guac:HCl</i>	1:1	0,5007	0,75	2,45
<i>guac:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	1:1	1,0006	4,26	1,34
	2:1	1,0016	2,13	2,19
<i>guac:H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub></i>	1:1	1,0032	4,28	2,23
	2:1	1,0021	2,14	2,84
<i>gua:NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H</i>	1:1	2,5038	1,3494 g*	/
	2:1	2,5024	2,6972 g*	

\*Amidosírová kyselina byla dávkována na hmotnost

\*\* pH bylo měřeno před přidáním ethanolu

### 5.3. Metody měření

#### 5.3.1. Kvantově-chemické výpočty

*Ab initio* výpočty byly provedeny programem Gaussian09W<sup>37</sup> s použitím metody DFT – funkcionálem B3LYP a bází 6-311G(d,p). Nejprve byla provedena optimalizace izolovaného kationtu ve vakuu, dále následoval výpočet hodnot dipólových momentů, polarizibilit, hyperpolarizibilit a vibračních vlnočtů. K vizualizaci vibračních projevů byl použit program GausView5.0<sup>38</sup>.

#### 5.3.2. Infračervená spektroskopie

Měření probíhalo metodou ATR (zeslabeného úplného odrazu) na FT-IR spektrometru Nicolet iS50 firmy Thermo Fisher Scientific (ATR diamantový krystal, rozlišení 4 cm<sup>-1</sup>, Happ-Genzelova apodizace) v oblastech MID (400 – 4000 cm<sup>-1</sup>) a FAR (100 – 1800 cm<sup>-1</sup>). Vzorky byly měřeny i technikou difúzního odrazu (*DRIFT*). Měřený vzorek byl homoginován s KBr (poměr zhruba 1:15). Výsledná data byla vyhodnocena a korigována (standardní ATR korekce) programem Thermo Nicolet Omnic 9.2<sup>39</sup>.

#### 5.3.3. Ramanova spektroskopie

FT Ramanova spektra práškových vzorků byla získána FTIR spektrometrem Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific opatřeným Ramanovým modulem Nexus. Spektra byla měřena za použití excitační vlnové délky 1064 nm (Nd:YVO<sub>4</sub> laser) v rozsahu 100 – 3700 cm<sup>-1</sup> (rozlišení 2 cm<sup>-1</sup>, výkon laseru 0,5 W). Ramanova spektra získaných krystalitů byla měřena pomocí Thermo Scientific DXR Ramanova spektrometru opatřeného mikroskopem Olympus (objektiv 10× nebo 50×) v rozsahu vlnočtů 50 – 3410 cm<sup>-1</sup> (rozlišení přibližně 6 cm<sup>-1</sup>, excitační vlnová délka diodového laseru 780 nm, výkon 15 mW). Spektrometr byl kalibrován standardním poloautomatickým softwarově řízeným procesem za použití neonových emisních čar, Ramanových pásů polystyrenu a pomocí standardizovaného zdroje bílého světla. Obdržená Ramanova spektra byla zpracována softwarem Omnic for Dispersive Raman 8.2<sup>40</sup>.

#### 5.3.4. Prášková rentgenová difrakce

Práškové RTG difraktogramy byly změřeny pro sloučeniny získané v dostatečném množství při laboratorní teplotě s použitím difraktometru Philips X'pert PRO MPD s Bragg-Bretanovou geometrií opatřeného Cu anodou (CuK $\alpha$ ;  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) v 2 $\theta$  rozsahu 5 – 80° (krok 0,013°). Data byla vyhodnocena softwarem X'Pert HighScore<sup>41</sup>.

#### 5.3.5. Monokrystalová rentgenová difrakce

Monokrystalová difrakční data chloridu *N*-guanylglycinia(1+) byla získána na přístroji Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100 pomocí  $\mu\text{S}$  mikrofokusové trubice s použitím MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) při teplotě 293(2) K. Teplota krystalu byla kontrolována pomocí Cryosystem 800 Long Leg systému. Pro vyřešení krystalové struktury byly použity výpočetní programy SAINT<sup>42</sup>. Fázový problém byl řešen přímými metodami (software SIR-97<sup>43</sup>) a nevodíkové atomy byly upřesněny anizotropně pomocí softwaru SHELX<sup>44</sup>.

Rentgenová difrakční data pro oba hydrogenfosforitany *N*-guanylglycinia(1+), dihydrát síranu *N*-guanylglycinia(1+) a amidosíran guanidinia(1+) byla získána na CCD difraktometru Nonius Kappa (MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , grafitový monochromátor). Teplota měřeného krystalu 120(2) K byla kontrolována Cryosystems Cryostream Cooler systémem s kapalným dusíkem. Získaná data byla korigována na absorpci pomocí metody integrované v softwaru difraktometru (SADABS – multi-scan<sup>45</sup>).

Fázový problém byl řešen přímými metodami programem SHELXS97<sup>46</sup> a struktura byla upřesněna pomocí SHELXL97<sup>46</sup> programu. Výsledné CIF soubory jsou k dispozici na vyžádání.

### 5.3.6. Generování druhé harmonické frekvence

Modifikovaná Kurtz-Perry prášková technika<sup>47</sup> byla použita ke stanovení účinnosti SHG práškových vzorků o velikosti krystalitů 125 – 150 μm umístěných ve skleněné kyvetě. Příprava (setí) vzorků na požadovanou velikost byla prováděna na přístroji Retsch AS 200 s certifikovanými sítí. Doba přesívání byla zhruba 15 minut. Vzorky byly ozařovány laditelným Ti:safírovým laserem (MaiTai, Spectra Physics) s vlnovými délkami 800 a 1000 nm, 160 fs pulsy a opakovací frekvencí 82 MHz. Intenzita signálu zpětně odraženého záření generovaného vzorkem při 400 a 500 nm byla měřena na mřížkovém spektrometru s diodovým polem (InstaSpect II, Oriel Newport Corporation) a byla vztažena ke standardu KDP (dihydrogenfosforečnan draselný) připraveném a měřeném za stejných podmínek. Měření byla opakována na různých místech vzorku a výsledná hodnota intenzity byla získána průměrováním.

## 6. Výsledky a diskuse

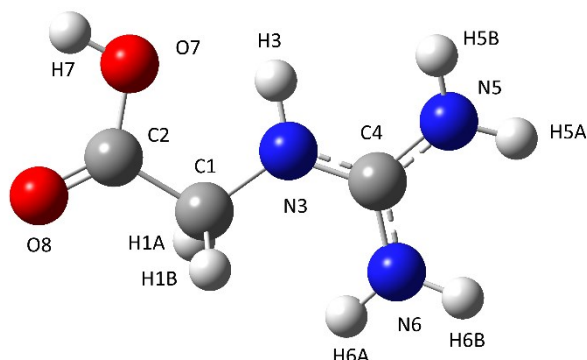
Podařilo se vykrytalizovat celkem 5 sloučenin, jejichž základní charakteristika je uvedena v tabulce 4. V případě systému **guac** a kyseliny chlorovodíkové se podařilo získat z obou poměrů stejné produkty. Systém **guac** s kyselinou fosforitou poskytl v obou krystalizačních poměrech dva produkty s rozdílnými prostorovými grupami. Systém **guac** a kyseliny sírové poskytl produkt pouze u poměru výchozích látek 1:1, poměr 1:2 neposkytl žádnou pevnou fázi. Systém **gua** s kyselinou amidosírovou poskytl jeden produkt v obou krystalizačních poměrech.

Tab. 4: Přehled připravených krystalizačních roztoků a jejich výsledné produkty.

Báze	Kyselina	Směšovací poměr	Výsledná sloučenina	Krystalová soustava	Prostorová grupa
<b>guac</b>	HCl	1:1 1:2	<b>guac(1+)Cl</b> <b>guac(1+)Cl</b>	tetragonální	<i>I-42d</i>
<b>guac</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1:1	<b>guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)</b> <b>guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)</b>	ortorombická (A) monoklinická (B)	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> <i>Pn</i>
		1:2	<b>guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)</b> <b>guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)</b>	ortorombická (A) monoklinická (B)	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> <i>Pn</i>
<b>guac</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1	<b>guac(1+)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O</b>	triklinická	<i>P-1</i>
		1:2	nevykrytalizoval		
<b>gua</b>	NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	1:1 1:2	<b>gua(1+)NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b> <b>gua(1+)NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b>	monoklinická	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>

## 6.1. Kvantově-chemické výpočty

Za pomoci kvantově-chemických výpočtů byla nalezena optimalizovaná geometrie kationtu *N*-guanylglycinia, který má energii 376,93 Hartree a náleží do bodové grupy  $C_1$  (viz obrázek 4). Byly také vypočteny hodnoty vazebných délek a úhlů, které jsou uvedeny v tabulce 7 jako teoretické hodnoty.



Obr. 4: Optimalizovaná geometrie kationtu *N*-guanylglycinia.

Také byl proveden výpočet pro teoretické hodnoty vlnočtů vibrací s jejich intenzitou v infračerveném i Ramanově spektru a pro hodnoty dipólových momentů, polarizibilit a hyperpolarizit. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 5 a 6.

Tab. 5.: Vypočtené hodnoty dipólových momentů, polarizit a hyperpolarizit pro *N*-guanylglycinium(1+).

Složky dipólmomentů (a.u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	-3,04528	-0,467178	-0,0976295
	Celkový dipólový moment: $\mu = 7,835$ Debye		
Složky polarizibility (e.s.u.)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{xz}$
	$1,14 \cdot 10^{-23}$	$2,91 \cdot 10^{-25}$	$-1,01 \cdot 10^{-25}$
	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$9,07 \cdot 10^{-24}$	$-3,14 \cdot 10^{-26}$	$4,97 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (e.s.u.)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xxz}$
	$-1,76 \cdot 10^{-30}$	$3,16 \cdot 10^{-32}$	$5,96 \cdot 10^{-33}$
	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{xyz}$
	$-1,31 \cdot 10^{-31}$	$6,49 \cdot 10^{-31}$	$-7,81 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$-4,18 \cdot 10^{-32}$	$-1,84 \cdot 10^{-32}$	$2,13 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{zzz}$	Celková hyperpolarizibilita	
$-4,97 \cdot 10^{-32}$	$\beta_{\text{tot}} = 1,14 \cdot 10^{-30}$		

Celková vypočtená hodnota hyperpolarizibility při parametrech B3LYP/6-311G(d,p) pro *N*-guanylglycinium činí  $1,14 \cdot 10^{-30}$  esu. Ve srovnání s močovinou ( $\beta_{\text{tot}} = 7,80 \cdot 10^{-31}$  esu) je hodnota pro *N*-guanylglycinium 1,5krát vyšší, z čehož plynou dobré perspektivy kationtu *N*-guanylglycinia v nelineární optice.

Tab. 6: Teoretické hodnoty vlnočtů vibračních pásů pro kationt *N*-guanylglycinia(1+).

Vlnočť (cm <sup>-1</sup> )	Duální škálování <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )	WLS škálování <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Relativní intenzita IR/RA (%)	Přřazení	chlorid <i>N</i> -guanylglycinia(1+)	
					FTIR	FT Raman
38	39	38	0/0	τC-COOH		103 vs
59	60	59	0/0	τN-CCOOH	152 wb	116 vs
119	121	120	0/0	δNCNH, δCNC		172 sh
155	158	156	0/0		192 wb	190 s
270	275	271	0/1	δNCNH, δCCN, τNH <sub>2</sub>	212 w	
292	298	293	5/0	ωNH <sub>2</sub>		
303	309	304	4/0	δNH <sub>2</sub>	300 w	303 m
376	383	377	76/1	ωNH <sub>2</sub>		
392	399	393	4/2	δNCN, δCNN, ρNH <sub>2</sub> , ρCOOH	413 sh	426 s
518	528	518	16/2	δNH <sub>2</sub> , δCNH, δCOH	478 m	500 vw
532	542	532	1/1		554 sh	
543	553	543	1/0		562 m	560 m
581	592	581	8/1	δNH <sub>2</sub> , δNCN, δCNH, δCOH	567 sh	568 sh
586	597	586	14/0	δNH <sub>2</sub> , δNCN, δCNH	597 m	599 m
624	636	623	11/3	δCOOH, δCNN, δNCN, δCNH		
672	685	671	24/1	δCOO, δCOH, ρCH <sub>2</sub>	665 m	664 m
711	724	709	2/0	δCN <sub>3</sub>	707 w	709 vw
					724 w	
					811 m	
868	884	863	2/2	νCC, νCO	855 w	853 w
997	1016	990	2/6	νCN, δNCN, δNCC, ρCH <sub>2</sub>	915 m	915 m
					992 m	
1017	1036	1009	1/2	ρCH <sub>2</sub> , δCCOO	1000 sh	1007 vs
1066	1086	1057	0/3	δNH <sub>2</sub> , νCN, νNN	1076 sh	1079 w
1092	1113	1082	2/1		1314 mb	1115 vw
1171	1135	1159	30/3	νCOO, νCN, δCOH, δCNH, δNH <sub>2</sub>	1189 m	1191 w
1180	1143	1168	27/3	νCOO, νCN, δCOH	1219 s	1220 m
1266	1227	1251	0/3	τCH <sub>2</sub>		1244 m
1331	1290	1314	4/1	δCH <sub>2</sub> , νCC, νCOO, δCOH	1309 w	1311 w
1368	1325	1350	11/3	δCH <sub>2</sub> , νCC, δNNH, νCN	1385 m	1392 m
1448	1403	1427	3/1	δCH <sub>2</sub>	1421 m	1425 s
1491	1445	1468	7/4	νCN, δNNH, δNH <sub>2</sub>	1458 m	1459 w
1595	1545	1568	1/2		1560 m	1558 w
1655	1604	1625	29/1	δNH <sub>2</sub> , νCN, δNCNH	1610 sb	
1701	1648	1669	100/1		1637 sb	1644 w
1704	1651	1672	84/2		1654 sh	1671 vw
1881	1823	1840	66/4	νC=O overtone kombinační pásy	1737 s 2435 w 2519 m 2601 m	1731 s
3037	2943	2914	1/60	ν <sub>s</sub> CH		2900 m
3090	2994	2962	0/25	ν <sub>as</sub> CH	2864 sb	2935 s
3579	3468	3402	37/7	νNH	3156 s	3179 m
3595	3483	3416	45/11			3197 sh
3607	3495	3427	11/100		3300 sh	3287 mb
3709	3594	3518	18/20		3320 s	3313 mb
3713	3598	3521	27/23		3340 s	3361 m
3742	3626	3547	31/75	νOH	3400 s	3400 w

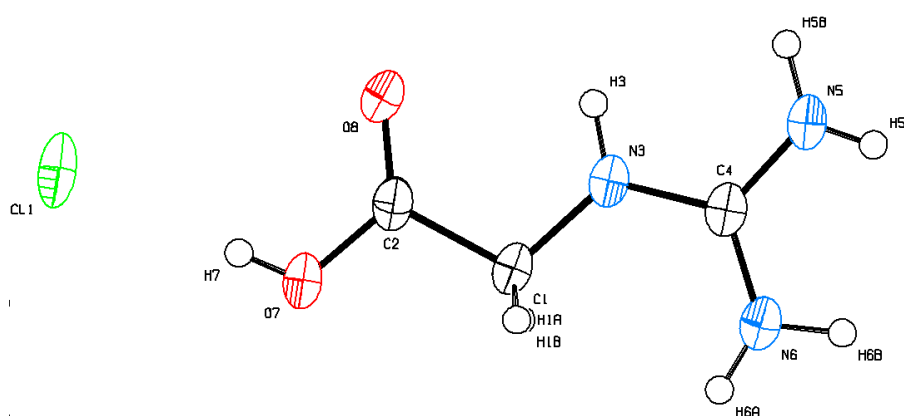
Pozn.: Duální škálování je blíže popsáno ve článku Y. Hiroshiho, et al.<sup>48</sup> a WLS škálování ve článku J.P.Merricka et al.<sup>49</sup>

## 6.2. Systémy *N*-guanylglycinia

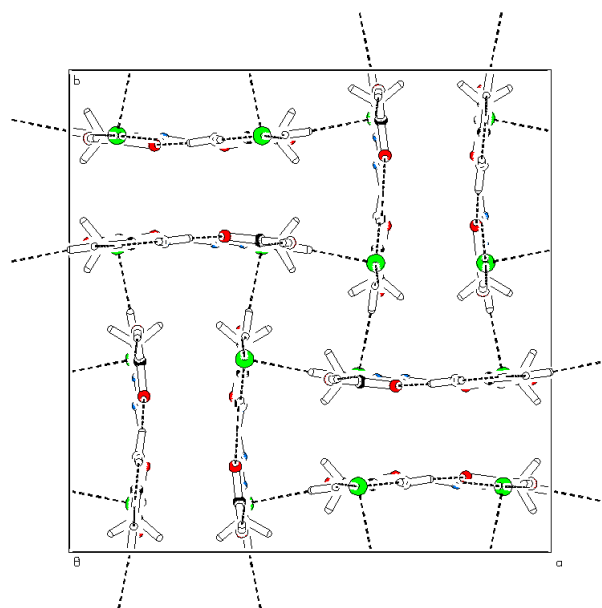
U systému guac:HCl se podařilo získat v případě obou poměrů krystalizačních roztoků chlorid *N*-guanylglycinia, **guac(1+)Cl**. V systému guac:H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> byly získány dva hydrogenfosforitany *N*-guanylglycinia(1+), **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>**, oba necentrosymetrické, jeden krystalující v prostorové grupě *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (A) a druhý s grupou *Pn* (B). V systému guac:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byla získána pouze sůl z poměru výchozích látek 1:1, dihydrát síranu *N*-guanylglycinia, **guac(1+)SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**, zatímco u poměru 1:2 nebyl získán žádný krystalický produkt. U všech připravených látek nebyla po delším čase pozorována žádná vizuální změna, což ukazuje na jejich stálost na vzduchu při laboratorní teplotě.

### 6.2.1 Systém guac:HCl

Získaný produkt byl chlorid *N*-guanylglycinia tj. – **guac(1+)Cl**, sumární vzorec C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl, molekulová hmotnost 152,56 g mol<sup>-1</sup>. Malý přídavek ethanolu do krystalizačního roztoku vedl k poměrně ochotné krystalizaci a k získání produktu stačil stechiometrický poměr kyseliny chlorovodíkové. Krystalky byly čiré, průsvitné až bílé. Produkt krystalizoval v tetragonální prostorové grupě *I*-42*d* (mřížové parametry: *a*, *b* = 15,7273(2) Å, *c* = 11,0720(2) Å, α, β, γ = 90°, *V* = 2738,64(9) Å<sup>3</sup>, *Z* = 16). Nezávislá část krystalové struktury **guac(1+)Cl** a její uspořádání stavebních jednotek v buňce jsou uvedeny na obrázcích 5 a 6. Vazebné délky společně s úhly jsou uvedeny v tabulce 7 a jsou srovnány s teoretickými hodnotami. Z tabulky 7 lze vidět, že geometrie kationtu *N*-guanylglycinia ve struktuře **guac(1+)Cl** je srovnatelná s teoretickým výpočtem. Nejvyšší rozdílná hodnota vazebné délky (mimo vazby s atomy vodíku) je pro vazbu O7-C2 a to 0,038(3) Å. Nejvyšší rozdíl ve vazebném úhlu je pro úhel C2-C1-N3 s hodnotou 3,29°. Struktura je provázána vodíkovými vazbami – každý ion **guac** na sebe váže dva atomy chloru, jeden vodíkovými vazbami N6-H6A...Cl<sup>c</sup> (<sup>c</sup> *x*, *y*, -1+*z*) a N5-H5A...Cl<sup>d</sup> (<sup>d</sup> 3/2-*y*, -1/2+*x*, 3/2-*z*), druhý atom chloru je navázán vazbou O7-H7...Cl. Vazba N6-H6B...Cl<sup>c</sup> (<sup>c</sup> *x*, *y*, -1+*z*) váže na atom chloru jiný iont **guac**. Vzájemná vazba iontů **guac** je umožněna vazbami N3-H3...O8<sup>b</sup> (<sup>b</sup> *x*, 3/2-*y*, 5/4-*z*) a N5-H5B...O8<sup>b</sup> (<sup>b</sup> *x*, 3/2-*y*, 5/4-*z*). V poslední řadě vazba N3-H3...O8 stabilizuje konformaci v rámci jednoho iontu **guac**. Délky vodíkových vazeb a jejich úhly jsou uvedeny v tabulce 8.



Obr. 5: Číslování atomů v nezávislé části struktury **guac(1+)Cl**. Pro zobrazení elipsoidů anizotropních teplotních kmitů byla použita 50%-ní úroveň pravděpodobnosti.



Obr. 6: Uspořádání stavebních jednotek v elementární buňce **guac(1+)Cl** - pohled ve směru osy c. Vodíkové vazby jsou vyznačeny přerušovaně.

Tab. 7: Srovnání teoretických a experimentálních hodnot vazebné délky a úhlů pro kation **guac(1+)** ve struktuře **guac(1+)Cl** a izolovaném kationtu.

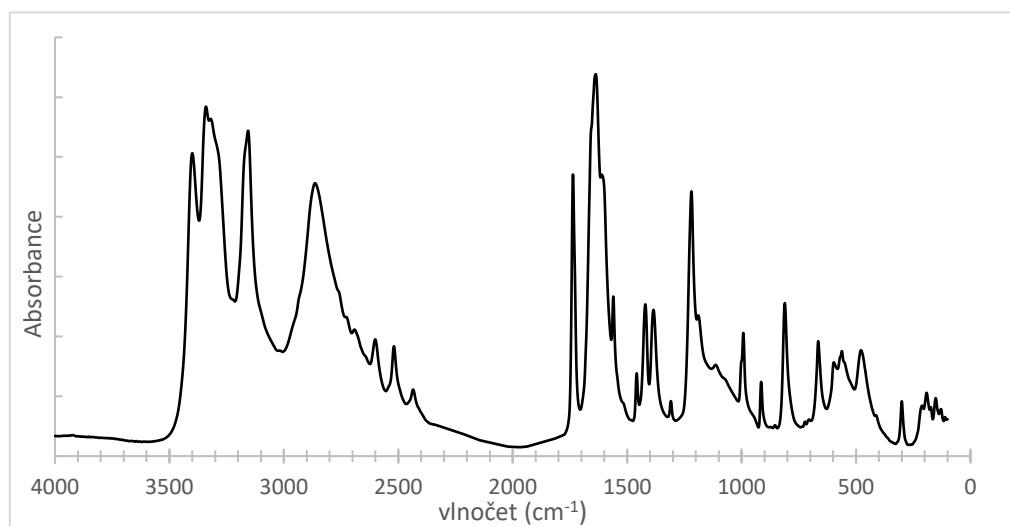
Vazba	Vazebná délka (Å)		Úhel	Vazebný úhel (°)	
	Teoretická	Experimentální		Teoretický	Experimentální
O7-H7	0,97	0,77	H7-O7-C2	108	116
N6-H6B	1,00	0,91	H6B-N6-C4	121	113
N6-H6A	1,00	0,87	H6A-N6-H6B	117	115
N5-H5B	1,00	0,89	H5B-N5-C4	121	123
N5-H5A	1,00	0,77	H5A-N5-H5B	117	123
N3-H3	1,01	0,87	H3-N3-C4	119	115
C1-H1B	1,09	0,97	H1A-C1-H1B	108	108
C1-H1A	1,09	0,97	H1A-C1-N3	111	110
O8-C2	1,191	1,192(3)	C2-C1-N3	112,5	109,2(2)
N5-C4	1,337	1,317(4)	N6-C4-N5	119,4	120,5(2)
N3-C1	1,463	1,439(4)	O8-C2-O7	125,7	125,2(2)
C1-C2	1,527	1,506(3)	C4-N3-C1	125,2	124,0(2)
N3-C4	1,331	1,332(4)	N5-C4-N3	120,6	119,0(3)
N6-C4	1,339	1,315(4)	C1-C2-O7	111,8	110,8(2)
O7-C2	1,349	1,311(3)			

Tab. 8: Délky vazeb a velikosti úhlů vodíkových interakcí v krystalu *guac(1+)Cl*.

D-H...A	d (D-H) (Å)	d (H...A) (Å)	d (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
N3-H3...O8 <sup>a</sup>	0,87	2,33	2,671(3)	103
N3-H3...O8 <sup>b</sup>	0,87	2,09	2,907(3)	155
N5-H5A...Cl <sup>c</sup>	0,77	2,56	3,296(2)	159
N5-H5B...O8 <sup>b</sup>	0,89	2,13	2,904(3)	145
N6-H6A...Cl <sup>d</sup>	0,87	2,36	3,228(3)	174
N6-H6B...Cl <sup>c</sup>	0,91	2,37	3,243(2)	162
O7-H7...Cl	0,77	2,21	2,980(2)	178

Pozn.: <sup>a</sup> intramolekulární vazba; symetricky ekvivalentní pozice; <sup>b</sup> x, 3/2-y, 5/4-z; <sup>c</sup> x, y, -1+z; <sup>d</sup> 3/2-y, -1/2+x, 3/2-z

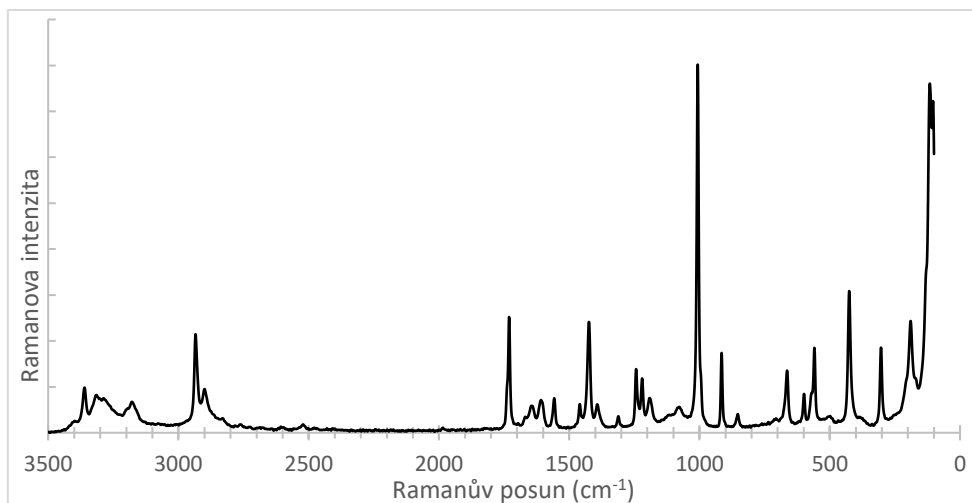
Následná charakterizace proběhla s využitím infračervené spektroskopie (viz obrázek 7) a Ramanovy spektroskopie (viz obrázek 8). Polohy píků byly odečteny a jsou uvedeny pod jednotlivými spektry. Nejintenzivnější pásy infračerveného spektra se nachází mezi vlnočty 3500 až 3000  $\text{cm}^{-1}$  a náleží projevům valenčních vibrací N-H a O-H skupin, účastnících se vodíkových vazeb typu N-H...O, N-H...Cl a O-H...Cl. Oblast mezi 3000 až 2800  $\text{cm}^{-1}$  obsahuje pásy valenčních vibrací C-H skupin. Další charakteristická oblast se nachází mezi vlnočty 1750 až 1550  $\text{cm}^{-1}$ , ve které jsou patrné pásy valenčních vibrací skupin C=O v organických molekulách a deformačních vibrací  $\text{NH}_2$  skupin. V Ramanově spektru pásy oblasti v 3000 až 2850  $\text{cm}^{-1}$  náleží valenčním vibracím C-H skupin. Další pás patrný při 1725  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá valenčním vibracím karbonylu C=O, pásy v oblasti 1500 až 1250  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit deformačním vibracím C-H skupin. Oblast 1000 až 200  $\text{cm}^{-1}$  náleží pásům skeletálních vibrací kationtu. V oblasti pod 200  $\text{cm}^{-1}$  se nacházejí projevy mřížových módů krystalu.



Obr. 7: Infračervené (ATR) spektrum *guac(1+)Cl*.

Odečet vlnočtů:

**IR ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3400s, 3340s, 3320sh, 3156s, 2864sb, 2692m, 2601m, 2519m, 2435w, 1737s, 1637s, 1611sh, 1560m, 1458w, 1421m, 1385m, 1309w, 1219s, 1188sh, 1114m, 992m, 914w, 811m, 665m, 597m, 561m, 478m, 300w, 191w, 151w



Obr. 8: Ramanovo spektrum **guac(1+)Cl**.

Odečet vlnočtů:

**Raman ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3395vw, 3359m, 3313w, 3286w, 3178w, 2934s, 2898m, 1730s, 1645w, 1606w, 1557w, 1458w, 1424s, 1391w, 1311vw, 1242m, 1219m, 1192w, 1076w, 1006vs, 915s, 853vw, 663m, 598w, 570sh, 558s, 497vw, 425s, 303s, 189s, 115vs

Pro ověření fázové homogenity soli **guac(1+)Cl** byl měřen i práškový RTG záznam. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9 a shodují se s vypočtenými hodnotami z monokrystalového měření.

Tab. 9: Výsledná maxima RTG práškové difrakce **guac(1+)Cl**.

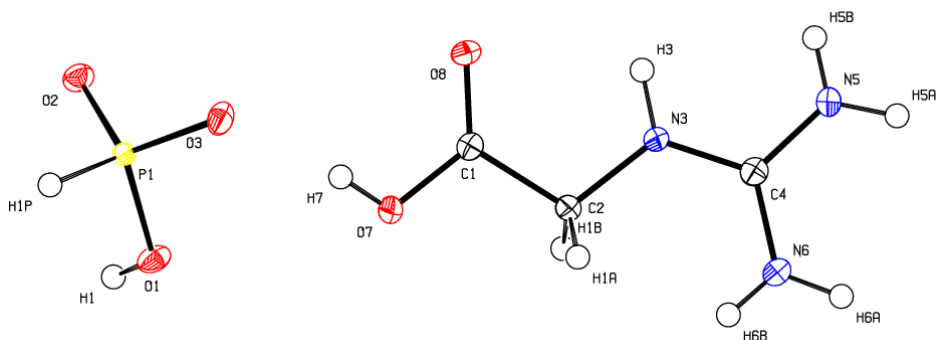
Poloha $2\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	Poloha $2\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
11,2846	7,84	0,69	33,1701	2,69	2,50
14,9197	5,93	0,29	33,7498	2,65	0,57
17,8366	4,97	2,37	34,1801	2,62	3,32
20,4235	4,34	0,25	34,2780	2,62	1,63
21,6734	4,10	0,73	36,1969	2,47	0,73
22,6112	3,93	100,00	37,0675	2,42	0,70
24,6739	3,60	1,04	37,5017	2,39	0,24
24,7572	3,59	0,93	39,6623	2,27	0,26
25,3131	3,51	0,27	42,5810	2,12	0,27
27,2679	3,27	0,54	46,1228	1,96	0,79
27,7835	3,21	0,27	46,2431	1,96	0,42
28,9238	3,08	12,08	52,6190	1,73	0,71
29,0109	3,08	5,56	52,7688	1,73	0,50
29,5427	3,02	0,29	58,6131	1,57	0,51
32,1441	2,78	1,19	58,7712	1,57	0,27

### 6.2.2. Systém guac:H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>

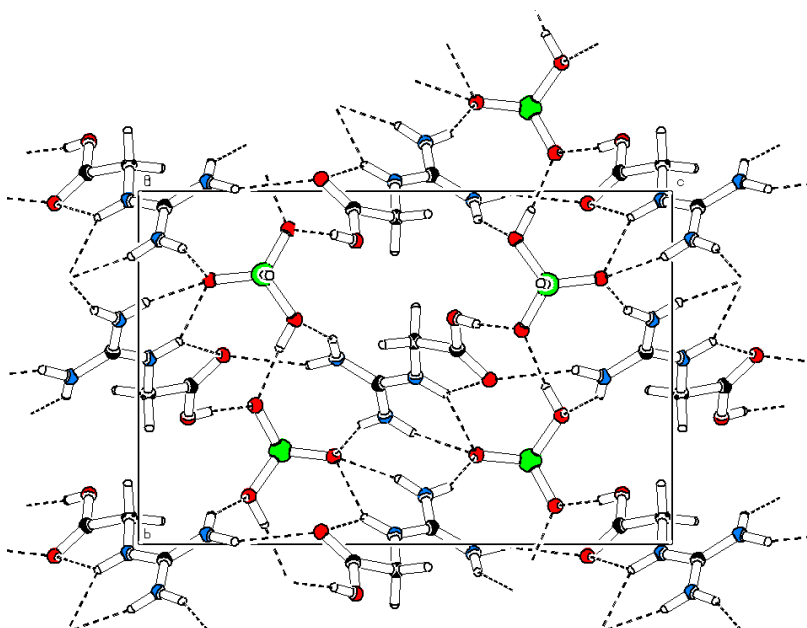
V tomto systému byly získány dva hydrogenfosforitany *N*-guanylglycinia tj. – ortorombický **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** a monoklinický **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)**, sumární vzorec C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P, molární hmotnost 198,1 g mol<sup>-1</sup>, které vznikaly při obou krystalizačních poměrech. Ke krystalizační roztoku muselo být přidáno zhruba 15 ml ethanolu, aby krystalizace probíhala bez problémů, k získání produktu taktéž stačil stechiometrický poměr kyseliny fosforité. Vzniklé krystalky byly dvojího typu: jedny nepravidelné až práškovité sytě bílé; druhé byly čiré, průhledné jehlicovité krystalky. RTG difrakční analýzou bylo zjištěno, že nepravidelné krystalky jsou monoklinické **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** s prostorovou grupou *Pn* (mřížové parametry: *a* = 12,0814 Å, *b* = 4,9550 Å, *c* = 13,4935 Å,  $\alpha, \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 92,46^\circ$ , *V* = 807,0 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2), zatímco jehlicovité byly identifikovány jako ortorombické **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** s prostorovou grupou *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>* (mřížové parametry: *a* = 5,8000 Å, *b* = 9,5811 Å, *c* = 14,4757 Å,  $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ , *V* = 804,4 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4). Nezávislá část krystalové struktury pro **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** a její uspořádání stavebních jednotek v buňce jsou uvedeny na obrázcích 9 a 10, pro **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** jsou uvedeny na obrázcích 11 a 12. Vazebné délky a jejich úhly jsou uvedeny pro **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** v tabulce 10 a pro **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** v tabulce 11. Krystalky byly po vyloučení mechanicky separovány pro následující charakterizaci.

Krystalovou strukturou ortorombického **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** prochází řetězec hydrogenfosforitanových jednotek navzájem provázanými vodíkovou vazbou O1-H1...O3<sup>d</sup> (<sup>d</sup> 2-x, -1/2+y, 3/2-z). Vazbu jedné hydrogenfosforitanové jednotky<sup>(a)</sup> na jeden ion **guac**<sup>(a)</sup> zajišťují vazby N3-H3...O2<sup>a</sup> (<sup>a</sup> 1-x, 1/2+y, 3/2-z) a N5-H5B...O2<sup>a</sup> (<sup>a</sup> 1-x, 1/2+y, 3/2-z), vazby N5-H5A...O2<sup>b</sup> (<sup>b</sup> 1/2-x, 1-y, -1/2+z) a N6-H6B...O1 směřují k dalším iontům **guac**<sup>(b)</sup> a **guac**<sup>(c)</sup>. Vazba O7-H7...O3 pak propojuje ion **guac**<sup>(a)</sup> s jinou hydrogenfosforitanovou jednotkou<sup>(b)</sup>. Další vazba N6-H6A...O8<sup>b</sup> (<sup>b</sup> 1/2-x, 1-y, -1/2+z) zajišťuje propojení iontů **guac** mezi sebou. Intramolekulární vazba N3-H3...O8 stabilizuje konformaci iontu **guac**. Délky a úhly vodíkových vazeb jsou uvedeny v tabulce 12.

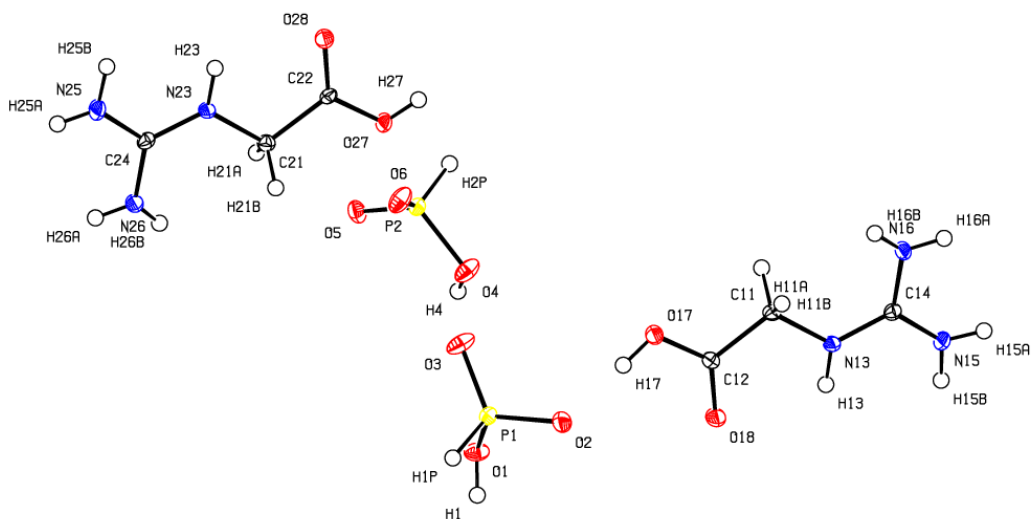
Krystalovou strukturu monoklinického **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** taktéž prochází řetězec hydrogenfosforitanových jednotek, tvořený vodíkovými vazbami O4-H4...O3 a O1-H1...O6<sup>d</sup> (<sup>d</sup> -1/2+x, -y, -1/2+z). Z tohoto řetězce vycházejí vazby O17-H17...O2, N25-H25B...O2<sup>f</sup> (<sup>f</sup> x, y, 1+z), C11-H11A...O2<sup>b</sup> (<sup>b</sup> x, 1+y, z), N26-H26A...O4<sup>c</sup> (<sup>c</sup> -1/2+x, -y, 1/2+z), N25-H25A...O6<sup>c</sup> (<sup>c</sup> -1/2+x, -y, 1/2+z), N15-H15A...O1<sup>e</sup> (<sup>e</sup> 1/2+x, 2-y, -1/2+z), O27-H27...O5<sup>b</sup> (<sup>b</sup> x, 1+y, z), N16-H16A...O1<sup>e</sup> (<sup>e</sup> 1/2+x, 2-y, -1/2+z), které vážou ionty **guac**, ty jsou mezi sebou vázány vazbami N26-H26B...O17<sup>g</sup> (<sup>g</sup> -1/2+x, 1-y, 1/2+z), N16-H16B...O27<sup>e</sup> (<sup>e</sup> 1/2+x, 2-y, -1/2+z), C11-H11B...O27<sup>e</sup> (<sup>e</sup> 1/2+x, 2-y, -1/2+z), N15-H15B...O28<sup>a</sup> (<sup>a</sup> x, y, -1+z), N13-H13...O28 O28<sup>a</sup> (<sup>a</sup> x, y, -1+z), N23-H23...O18<sup>f</sup> (<sup>f</sup> x, y, 1+z), N25-H25B...O18<sup>f</sup> (<sup>f</sup> x, y, 1+z) a N16-H16B...O27<sup>e</sup> (<sup>e</sup> 1/2+x, 2-y, -1/2+z). V poslední řadě intramolekulární vazby N13-H13...O18 a N23-H23...O28 stabilizují konformaci jednotlivých iontů **guac**. Délky a úhly vodíkových vazeb jsou uvedeny v tabulce 13.



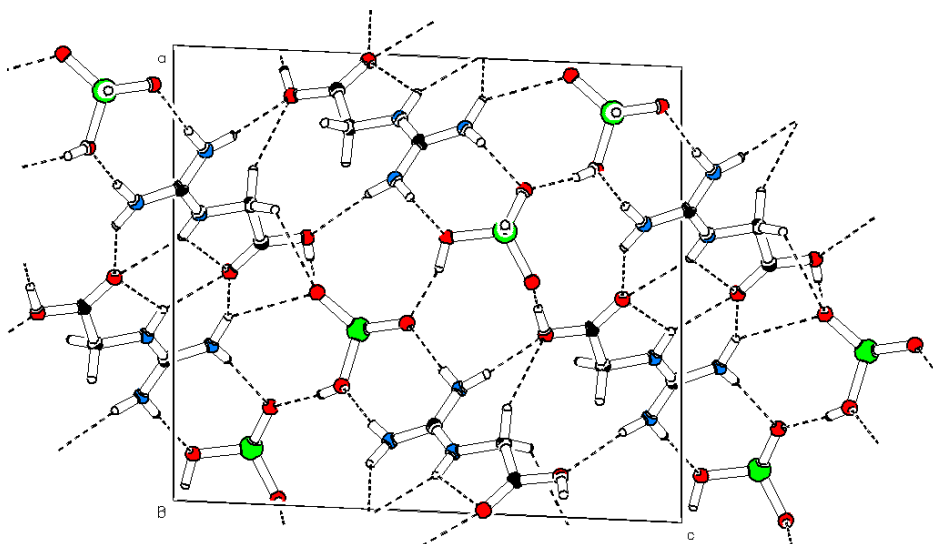
Obr. 9: Číslování atomů v nezávislé části struktury **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** – grupa  $P2_12_12_1$ . Pro zobrazení elipsoidů anizotropních teplotních kmitů byla použita 50%-ní úroveň pravděpodobnosti.



Obr. 10: Uspořádání stavebních jednotek v elementární buňce **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** – grupa  $P2_12_12_1$  – pohled ve směru osy *a*. Vodíkové vazby jsou vyznačeny přerušovaně. Barevně označené atomy znázorňují: *dušík*, *kyslík*, *uhlík*, *fosfor*, *vodík*



Obr. 11: Číslování atomů v nezávislé části struktury **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** – grupa  $Pn$ . Pro zobrazení elipsoidů anizotropních teplotních kmitů byla použita 50%-ní úroveň pravděpodobnosti.



Obr. 12: Uspořádání stavebních jednotek v elementární buňce  $\text{guac}(1+)\text{H}_2\text{PO}_3$  (B) – grupa Pn – pohled ve směru osy b. Vodíkové vazby jsou vyznačeny přerušovaně. Barevně označené atomy znázorňují: dusík, kyslík, uhlík, fosfor, vodík

Tab. 10: Experimentální hodnoty vybraných vazebných délek a úhlů pro ortorombickou strukturu  $\text{guac}(1+)\text{H}_2\text{PO}_3$  (A).

Vazba	Vazebná délka (Å)	Úhel	Vazebný úhel (°)
O8-C1	1,210(2)	H6A-N6-H6B	115
N5-C4	1,325(2)	H5A-N5-H5B	114
N3-C2	1,444(2)	H1A-C2-H1B	108
C2-C1	1,510(2)	C1-C2-N3	110,24(14)
N3-C4	1,334(2)	N6-C4-N5	120,66(16)
N6-C4	1,338(2)	O8-C1-O7	125,43(16)
O7-C1	1,322(2)	C4-N3-C2	123,72(14)
P-H1P	1,39	N5-C4-N3	118,46(15)
P1-O1	1,5744(12)	C2-C1-O7	110,03(14)
P1-O2	1,4922(11)	H1P-P1-O1	102
P1-O3	1,5168(12)	H1P-P1-O2	110
O1-H1	0,87	H1P-P1-O3	109
		O1-P1-O3	105,89(6)
		O1-P1-O2	102,40(7)

Tab. 11: Experimentální hodnoty vybraných vazebných délek a úhlů pro monoklinickou strukturu *guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>* (B).

Vazba	Vazebná délka (Å)	Úhel	Vazebný úhel (°)
O17-C12	1,304(7)	O17-C12-O18	124,7(5)
O18-C12	1,220(6)	O17-C12-C11	113,3(4)
C12-C11	1,508(7)	O18-C12-C11	14,13(4)
C11-N13	1,450(7)	C12-C11-N13	109,7(4)
N13-C14	1,335(7)	H11A-C11-H11B	108
C14-N16	1,329(7)	C11-N13-C14	123,1(4)
C14-N15	1,330(7)	N13-C14-N15	118,8(5)
P1-O1	1,570(4)	N13-C14-N16	120,8(5)
P1-O2	1,511(4)	N16-C14-N15	120,3(5)
P1-O3	1,503(4)	N15-C14-N13	118,8(5)
P1-H1P	1,31	H15A-N15-H15B	104
O27-C22	1,298(7)	O1-P1-O2	112,4(2)
O28-C22	1,224(6)	O1-P1-O3	106,4(2)
C22-C21	1,517(7)	O2-P1-O3	116,0(2)
C21-N23	1,449(7)	O1-P1-H1P	100
N23-C24	1,326(7)	O27-C22-O28	125,5(5)
C24-N26	1,339(7)	O27-C22-C21	112,8(4)
N23-C24	1,326(7)	O28-C22-C21	121,7(5)
C24-N25	1,325(7)	C22-C21-N23	109,5(4)
P2-O4	1,572(4)	H21A-C21-H21B	108
P2-O5	1,519(4)	C21-N23-C24	123,8(4)
P2-O6	1,497(4)	N23-C24-N25	119,6(5)
P2-H2P	1,17	N23-C24-N26	120,5(5)
		N26-C24-N25	119,9(5)
		N25-C24-N23	119,6(5)
		H25A-N25-H25B	115
		H26A-N26-H26B	111
		O4-P2-O5	110,8(2)
		O4-P2-O6	107,7(2)
		O5-P2-O6	117,0(2)
		O4-P2-H2P	101
		O4-P2-O5	110,8(2)

Tab. 12: Délky vazeb a velikosti úhlů vodíkových interakcí v ortorombické struktuře *guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>* (A).

D-H...A	d (D-H) (Å)	d (H...A) (Å)	d (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
O1-H1...O3 <sup>d</sup>	0,87	1,71	2,5677(16)	174
N3-H3...O8 <sup>e</sup>	0,92	2,34	2,7197(17)	105
N3-H3...O2 <sup>a</sup>	0,92	2,14	2,9200(18)	142
N5-H5A...O2 <sup>b</sup>	0,90	1,97	2,8210(20)	157
N5-H5B...O2 <sup>a</sup>	0,85	2,02	2,7912(19)	150
N6-H6A...O8 <sup>b</sup>	0,90	2,40	3,1108(19)	136
N6-H6B...O1	0,85	2,34	3,1170(20)	152
O7-H7...O3	0,79	1,76	2,5389(17)	172
C2-H1A...O1 <sup>c</sup>	0,99	2,51	3,4100(20)	150
C2-H1B...O7 <sup>c</sup>	0,99	2,51	3,301(2)	137

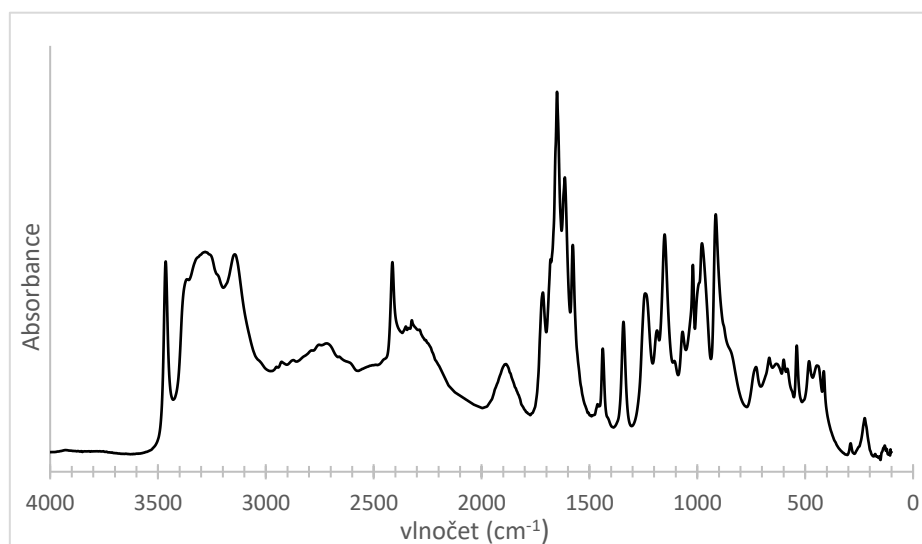
Pozn.: <sup>e</sup> intramolekulární vazba, symetricky ekvivalentní pozice: <sup>a</sup> 1-x, 1/2+y, 3/2-z; <sup>b</sup> 1/2-x, 1-y, -1/2+z; <sup>c</sup> -1/2+x, 1/2-y, 1-z; <sup>d</sup> 2-x, -1/2+y, 3/2-z

Tab. 13: Délky vazeb a velikosti úhlů vodíkových interakcí v monoklinické struktuře *guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>* (B).

D-H...A	d (D-H) (Å)	d (H...A) (Å)	d (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
O1-H1...O6 <sup>d</sup>	0,84	1,74	2,563(6)	167
O4-H4...O3	0,84	1,70	2,515(5)	164
N13-H13...O18 <sup>h</sup>	0,86	2,25	2,663(6)	110
N13-H13...O28 <sup>a</sup>	0,86	2,12	2,897(6)	150
N15-H15A...O1 <sup>e</sup>	0,84	2,25	3,048(6)	160
N15-H15B...O28 <sup>a</sup>	0,85	2,32	2,989(6)	137
N16-H16A...O3 <sup>e</sup>	0,83	2,00	2,831(6)	177
N16-H16B...O27 <sup>e</sup>	0,89	2,11	2,999(6)	175
O17-H17...O2	0,84	1,62	2,459(5)	179
N23-H23...O18 <sup>f</sup>	0,91	2,06	2,860(6)	147
N23-H23...O28 <sup>h</sup>	0,91	2,22	2,663(6)	109
N25-H25A...O6 <sup>c</sup>	0,82	2,03	2,825(6)	164
N25-H25B...O2 <sup>f</sup>	0,95	2,49	3,143(6)	126
N25-H25B...O18 <sup>f</sup>	0,95	2,08	2,909(6)	144
N26-H26A...O4 <sup>c</sup>	0,81	2,16	2,960(6)	173
N26-H26B...O17 <sup>g</sup>	0,83	2,20	3,027(6)	174
O27-H27...O5 <sup>b</sup>	0,84	1,66	2,432(5)	151
C11-H11A...O2 <sup>b</sup>	0,99	2,56	3,247(6)	126
C11-H11B...O27 <sup>e</sup>	0,99	2,49	3,199(6)	128
C21-H21B...O5	0,99	2,54	3,252(6)	128

Pozn.: <sup>h</sup> intramolekulární vazba, symetricky ekvivalentní pozice: <sup>a</sup> x, y, -1+z; <sup>b</sup> x, 1+y, z; <sup>c</sup> -1/2+x, -y, 1/2+z; <sup>d</sup> -1/2+x, -y, -1/2+z; <sup>e</sup> 1/2+x, 2-y, -1/2+z; <sup>f</sup> x, y, 1+z; <sup>g</sup> -1/2+x, 1-y, 1/2+z

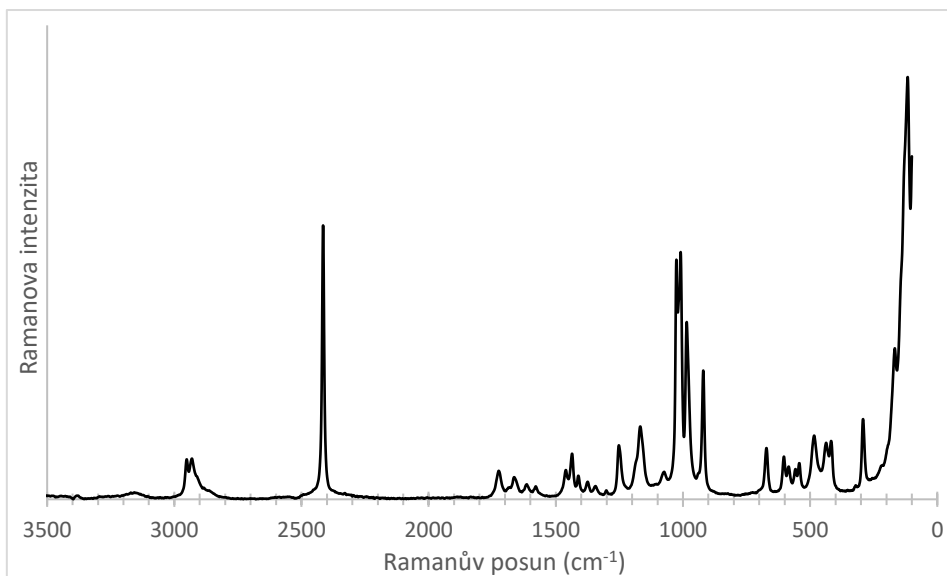
Následná charakterizace proběhla s využitím infračervené spektroskopie (viz obrázky 13 a 15) a Ramanovy spektroskopie (viz obrázky 14 a 16). Polohy píků byly odečteny a jsou uvedeny pod jednotlivými spektry. Nejintenzivnější pásy infračervených spekter obou připravených hydrogenfosforitanů se nachází mezi vlnočty 3500 až 3000  $\text{cm}^{-1}$  a náleží projevům valenčních vibrací skupin N-H účastnících se vodíkových vazeb typu N-H...O. Oblast mezi 3000 až 2800  $\text{cm}^{-1}$  obsahuje pásy valenčních vibrací C-H skupin. Slabé široké pásy s maximy při cca. 2700, 2300 a 1900  $\text{cm}^{-1}$  u **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)**, případně při cca. 2800 a 2300  $\text{cm}^{-1}$  u **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)**, odpovídají projevům valenčních vibrací O-H skupin zapojených do přítomných velmi silných vodíkových vazeb typu O-H...O. Pásy valenčních vibrací P-H skupin aniontů jsou patrné v oblasti 2400 až 2450  $\text{cm}^{-1}$ . Další charakteristická oblast se nachází mezi vlnočty 1750 až 1550  $\text{cm}^{-1}$ , ve které jsou přítomné pásy valenčních vibrací skupin C=O a deformačních vibrací NH<sub>2</sub> skupin. V oblasti mezi 1100 až 900  $\text{cm}^{-1}$  je možné očekávat pásy valenčních vibrací aniontů a v oblasti 500 až 400  $\text{cm}^{-1}$  dominují deformační vibrace aniontů. V Ramanově spektru pásy oblasti v 3000 až 2850  $\text{cm}^{-1}$  náleží valenčním vibracím C-H skupin. Silné pásy v oblasti 2400 až 2450  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím P-H skupin aniontů. Slabý pás patrný při 1725  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá valenčním vibracím karbonylu C=O a pásy v oblasti 1500 až 1250  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit deformačním vibracím C-H skupin. Oblast 1000 až 200  $\text{cm}^{-1}$  náleží pásům skeletálních vibrací kationtů případně valenčním vibracím P-O (1000 až 860  $\text{cm}^{-1}$ ). V oblasti pod 200  $\text{cm}^{-1}$  se nacházejí projevy mřížových módů krystalu.



Obr. 13: Infračervené (ATR) spektrum **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** – grupa P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>.

Odečet vlnočtů:

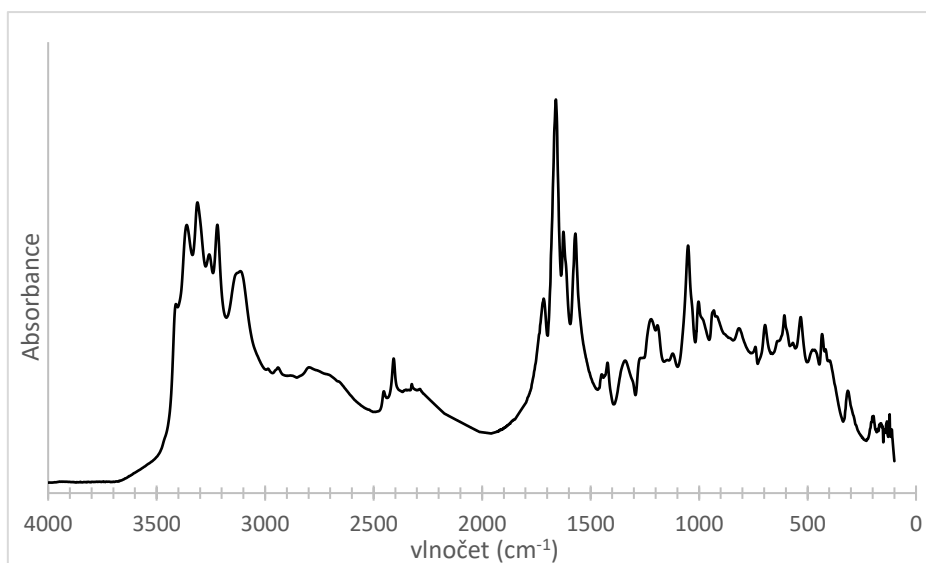
**IR(ν̄, cm<sup>-1</sup>):** 3465s, 3282sb, 3144s, 2720mb, 2414s, 2320mb, 1887mb, 1716m, 1681sh, 1650vs, 1614s, 1577s, 1439m, 1342m, 1242m, 1152s, 1069m, 1021s, 978s, 914s, 728m, 666m, 634mb, 599m, 539m, 482m, 445m, 414m, 289vw, 224w



Obr. 14: Ramanovo spektrum *guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)* – grupa P<sub>2</sub>1<sub>2</sub>1<sub>2</sub>1.

Odečet vlnočtů:

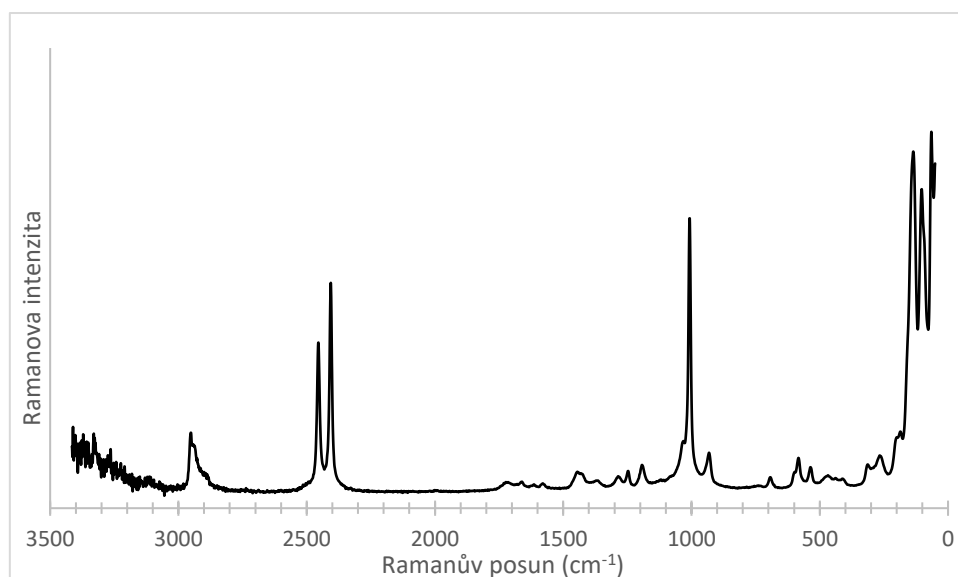
**Raman ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):** 2951w, 2929w, 2415s, 1723vw, 1680vw, 1664vw, 1614vw, 1578vw, 1459w, 1435w, 1410vw, 1374vw, 1342vw, 1300vw, 1251w, 1167w, 1074w, 1026s, 1009s, 985m, 919m, 671w, 602w, 583vw, 559vw, 541vw, 483w, 436w, 417w, 291w, 166m, 114vs



Obr. 15: Infračervené (ATR) spektrum *guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)* – grupa Pn.

Odečet vlnočtů:

**IR ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):** 3411sh, 3361s, 3312s, 3258s, 3220s, 3114m, 2800wb, 2453w, 2408w, 2320wb, 1716m, 1660vs, 1625s, 1570s, 1448w, 1422w, 1340w, 1260sh, 1221mb, 1191m, 1122w, 1051s, 1002m, 932m, 816m, 740w, 695m, 606m, 567w, 531m, 476w, 432m, 314vw, 196vw



Obr. 16: Ramanovo spektrum **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** – grupa Pn.

Odečet vlnočtů:

**Raman ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):** 2951m, 2940sh, 2454s, 2405s, 1722vw, 1659vw, 1617vw, 1577vw, 1443w, 1362vw, 1283vw, 1246w, 1192w, 1030m, 1006vs, 931m, 691vw, 539w, 582w, 535w, 467vw, 436vw, 409vw, 313w, 266w, 200sh, 186m, 135vs, 102vs, 64vs

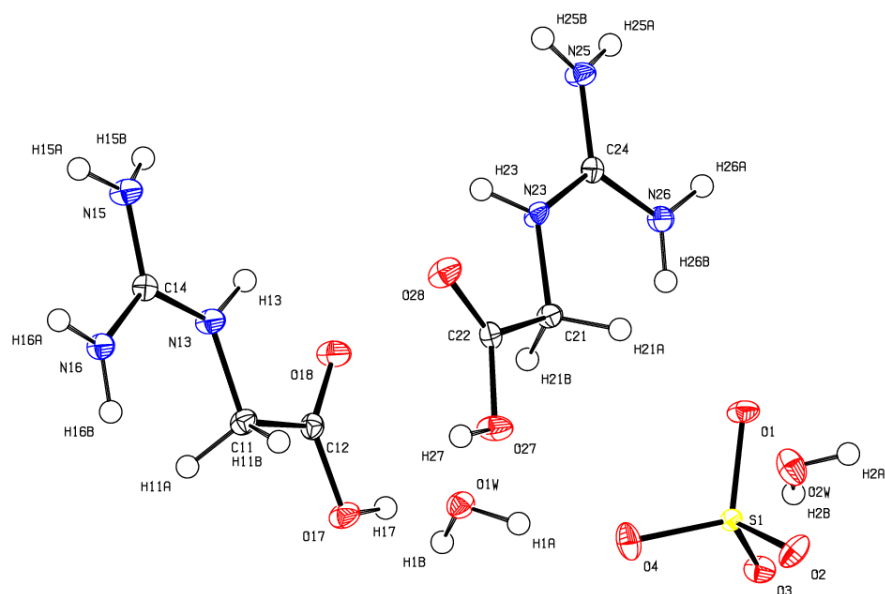
Pro ověření fázové homogenity soli **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** – grupa P<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, která byla získána v dostatečném množství, byl měřen i práškový RTG záznam. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 14 a shodují se s vypočtenými hodnotami z monokrystalového měření.

Tab. 14: Výsledná maxima RTG práškové difrakce **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)**.

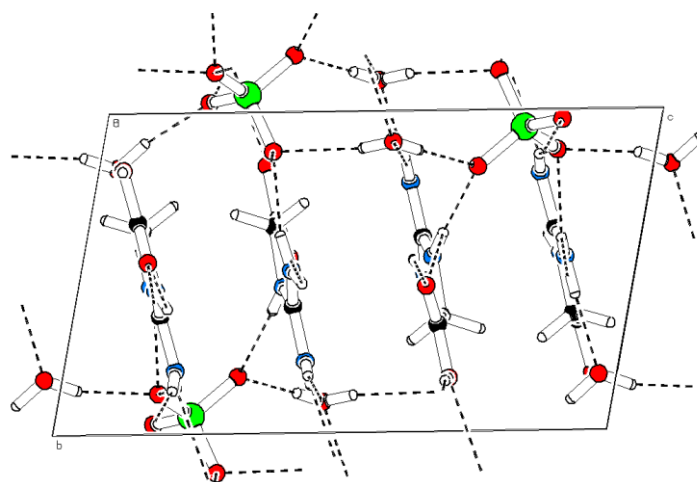
Poloha 2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	Poloha 2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
12,2213	7,24	9,77	25,6038	3,48	39,94
15,3031	5,79	8,89	25,8147	3,45	11,69
16,3274	5,42	40,35	26,0571	3,42	14,57
18,4766	4,80	7,17	26,9090	3,31	33,80
18,6300	4,76	7,24	28,5227	3,13	9,03
19,3983	4,57	8,56	30,5079	2,93	18,40
19,4795	4,55	10,07	31,7105	2,82	6,05
20,0142	4,43	6,26	31,9187	2,80	11,25
21,2498	4,18	15,34	32,4191	2,76	5,79
21,5880	4,11	9,40	32,9435	2,72	14,40
22,1731	4,01	53,39	33,2649	2,69	8,72
22,4417	3,96	37,00	33,5040	2,67	7,28
23,8580	3,72	100,00	34,1686	2,62	20,80
24,3130	3,66	7,46	34,2748	2,62	14,25
24,7262	3,60	76,82	36,1297	2,48	8,59

### 6.2.3 Systém guac:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Produkt tohoto systému byl dihydrát síranu *N*-guanylglycinia tj. – **guac(1+)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**, sumární vzorec C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S · 2 H<sub>2</sub>O, molekulová hmotnost 348,28 g mol<sup>-1</sup>. Malý přídavek ethanolu do krystalizačního roztoku zaručil snadnou krystalizaci. Avšak se produkt podařilo získat pouze z krystalizačního poměru 1:1. Vzniklé krystalky byly sytě bílé až sytě žluté. Produkt krystalizoval v triklinické prostorové grupě *P*-1 (mřížové parametry: *a* = 7,6776 Å, *b* = 8,5080 Å, *c* = 12,9866 Å,  $\alpha$  = 96,59°,  $\beta$  = 96,49°,  $\gamma$  = 116,68°, *V* = 739,93 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2). Nezávislá část krystalové struktury **guac(1+)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** a její uspořádání stavebních jednotek v buňce jsou uvedeny na obrázcích 17 a 18. Vazebné délky a jejich úhly jsou uvedeny v tabulce 15. V krystalové struktuře je patrný řetězec iontů **guac**, spojených vodíkovými vazbami N16-H16A...O18<sup>d</sup> (<sup>d</sup> -1+x, y, z) a N26-H26A.....O28<sup>g</sup> (<sup>g</sup> 1+x, y, z) a napříč vazbou N15-H15A...O27<sup>c</sup> (<sup>c</sup> x, 1+y, z). Síranové anioty na sebe vážou ionty **guac** vazbami N15-H15A...O3<sup>b</sup> (<sup>b</sup> -1+x, 1+y, z), N15-H15B...O4<sup>c</sup> (<sup>c</sup> x, 1+y, z), N16-H16A...O3<sup>b</sup> (<sup>b</sup> -1+x, 1+y, z), N23-H23...O2<sup>c</sup> (<sup>c</sup> x, 1+y, z), N26-H26B...O1, O27-H27...O1<sup>d</sup> (<sup>d</sup> -1+x, y, z). Také jsou propojeny s molekulami krystalové vody, a to vazbami O1W-H1A...O4, O1W-H1B...O3<sup>h</sup> (<sup>h</sup> 1-x, -y, -z), O2W-H2A...O1<sup>i</sup> (<sup>i</sup> 1-x, -y, 1-z) a O2W-H5B...O2. Vazby N16-H16B...O1W<sup>d</sup> (<sup>d</sup> -1+x, y, z), O17-H17...O1W, N25-H25A...O2W<sup>e</sup> (<sup>e</sup> 1+x, 1+y, z) a N25-H25B...O2W<sup>f</sup> (<sup>f</sup> 1-x, 1-y, 1-z) pak zajišťují vazbu molekul krystalové vody na ionty **guac**. Intramolekulární vazby N13-H13...O18 a N23-H23...O28 pak stabilizují konformaci jednotlivých iontů **guac**. Délky vodíkových vazeb a jejich úhly jsou uvedeny v tabulce 16.



Obr. 17: Číslování atomů v nezávislé části struktury **guac(1+)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**. Pro zobrazení elipsoidů anizotropních teplotních kmitů byla použita 50%-ní úroveň pravděpodobnosti.



Obr. 18: Uspořádání stavebních jednotek v elementární buňce  $\text{guac}(1+)_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  –pohled ve směru osy *a*. Vodíkové vazby jsou vyznačeny přerušovaně. Barevně označené atomy znázorňují: dusík, kyslík, uhlík, síra, vodík

Tab. 15: Experimentální hodnoty vazebných délek a jejich úhlů ve struktuře  $\text{guac}(1+)_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

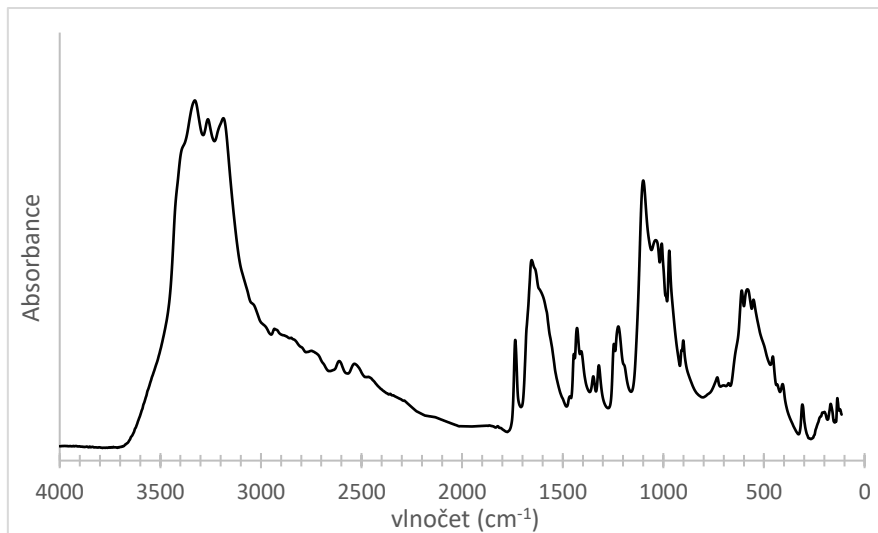
Vazba	Vazebná délka (Å)	Úhel	Vazebný úhel (°)
O17-C12	1,3157(17)	O17-C12-O18	125,07(15)
O18-C12	1,2121(18)	O17-C12-C11	113,04(12)
C12-C11	1,519(2)	O18-C12-C11	121,88(13)
C11-N13	1,4493(18)	C12-C11-N13	106,65(12)
N13-C14	1,335(2)	H11A-C11-H11B	109
C14-N16	1,324(2)	C11-N13-C14	125,80(13)
C14-N15	1,3295(17)	N13-C14-N15	118,01(14)
S1-O1	1,4973(10)	N13-C14-N16	212,46(12)
S1-O2	1,4697(11)	N16-C14-N15	120,54(14)
S1-O3	1,4721(11)	H15A-N15-H15B	120
S1-O4	1,4705(12)	H16A-N16-H16B	117
O1W-H1A	0,89	O1-S1-O2	108,99(6)
O1W-H1B	0,85	O1-S1-O3	107,92(6)
O2W-H2A	0,81	O1-S1-O4	109,28(6)
O2W-H2B	0,84	H1A-O1W-H1B	112
O27-C22	1,3215(17)	H2A-O2W-H2B	104
O28-C22	1,2060(18)	O27-C22-O28	124,84(15)
C22-C21	1,510(2)	O27-C22-C21	111,90(12)
C21-N23	1,4467(17)	O28-C22-C21	123,26(13)
N23-C24	1,333(2)	C22-C21-N23	108,44(12)
C24-N26	1,326(2)	H21A-C21-H21B	108
C24-N25	1,3305(18)	C21-N23-C24	122,85(12)
		N23-C24-N25	119,21(14)
		N23-C24-N26	120,84(12)
		N26-C24-N25	119,94(14)
		N25-C24-N23	119,21(14)
		H25A-N25-H25B	114
		H26A-N26-H26B	120

Tab. 16: Délky vazeb a velikosti úhlů vodíkových interakcí ve struktuře *guac(1+)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O*.

D-H...A	d (D-H) (Å)	d (H...A) (Å)	d (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
O1W-H1A...O4	0,89	1,81	2,6834(14)	167
O1W-H1B...O3 <sup>h</sup>	0,85	1,94	2,7591(13)	163
O2W-H2A...O1 <sup>i</sup>	0,81	2,12	2,8869(15)	158
O2W-H5B...O2	0,84	1,94	2,7836(16)	178
N13-H13...O18 <sup>a</sup>	0,87	2,15	2,6003(18)	112
N15-H15A...O3 <sup>b</sup>	0,91	2,04	2,8808(19)	153
N15-H15A...O27 <sup>c</sup>	0,91	2,42	2,9727(16)	119
N15-H15B...O4 <sup>c</sup>	0,87	2,04	2,8964(18)	168
N16-H16A...O3 <sup>b</sup>	0,87	2,28	3,0342(16)	145
N16-H16A...O18 <sup>d</sup>	0,87	2,33	2,9088(18)	124
N16-H16B...O1W <sup>d</sup>	0,90	2,02	2,9109(15)	167
O17-H17...O1W	0,93	1,74	2,6687(17)	175
N23-H23...O2 <sup>c</sup>	0,86	2,05	2,8835(16)	165
N23-H23...O28 <sup>a</sup>	0,86	2,34	2,6548(18)	102
N25-H25A...O2W <sup>e</sup>	0,85	2,05	2,8858(19)	172
N25-H25B...O2W <sup>f</sup>	0,85	2,18	2,9902(17)	160
N26-H26A...O28 <sup>g</sup>	0,90	2,14	2,8594(18)	136
N26-H26B...O1	0,85	2,10	2,8728(15)	151
O27-H27...O1 <sup>d</sup>	0,89	1,75	2,6317(16)	175

Pozn.: <sup>a</sup> intramolekulární vazba, symetricky ekvivalentní pozice; <sup>b</sup> -1+x, 1+y, z; <sup>c</sup> x, 1+y, z; <sup>d</sup> -1+x, y, z; <sup>e</sup> 1+x, 1+y, z; <sup>f</sup> 1-x, 1-y, 1-z; <sup>g</sup> 1+x, y, z; <sup>h</sup> 1-x, -y, -z; <sup>i</sup> 1-x, -y, 1-z

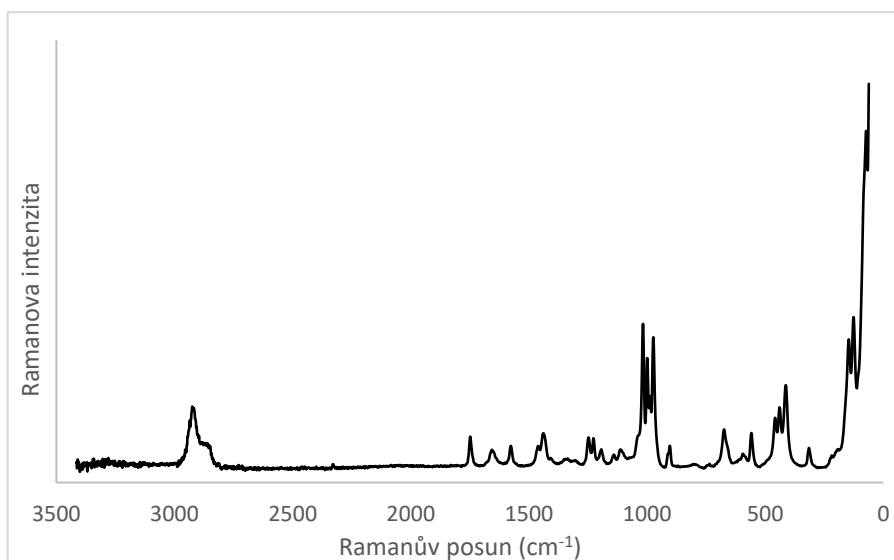
Následná charakterizace proběhla s využitím infračervené spektroskopie (viz obrázek 19) a Ramanovy spektroskopie (viz obrázek 20). Polohy píků byly odečteny a jsou uvedeny pod jednotlivými spektry. Nejintenzivnější pásy infračerveného spektra se nachází mezi vlnočty 3500 až 3000 cm<sup>-1</sup> a náleží projevům valenčních vibrací N-H a O-H skupin, účastnících se vodíkových vazeb typu N-H...O, O-H...O. Oblast mezi 3000 až 2800 cm<sup>-1</sup> obsahuje pásy valenčních vibrací C-H skupin. Další charakteristická oblast se nachází mezi vlnočty 1750 až 1550 cm<sup>-1</sup>, ve které jsou patrné pásy valenčních vibrací skupin C=O a deformačních vibrací NH<sub>2</sub> skupin. V silném strukturovaném pásu s maximem při 1654 cm<sup>-1</sup> dochází k překryvu projevů deformačních vibrací NH<sub>2</sub> skupin s deformačními vibracemi krystalové vody. Oblast 1000 až 960 cm<sup>-1</sup> náleží valenčním vibracím aniontu. Poslední výrazný pás se nachází v oblasti 610 až 590 cm<sup>-1</sup> a náleží deformačním vibracím aniontu. V Ramanově spektru pásy oblasti v 3000 až 2850 cm<sup>-1</sup> náleží valenčním vibracím C-H skupin. Další pás patrný při 1748 cm<sup>-1</sup> odpovídá valenčním vibracím karbonylu C=O, pásy v oblasti 1500 až 1250 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit deformačním vibracím C-H skupin. Oblast 1000 až 200 cm<sup>-1</sup> náleží pásům skeletálních vibrací kationtu, a její části – (1000 až 970 cm<sup>-1</sup>) náleží valenčním vibracím aniontu, část 461 až 417 cm<sup>-1</sup> náleží deformačním vibracím aniontu. V oblasti pod 200 cm<sup>-1</sup> se nacházejí projevy mřížových módů krystalu.



Obr. 19: Infračervené (ATR) spektrum  $\text{guac}(1+)_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Odečet vlnočtů:

**IR ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3329s, 3263s, 3187s, 1736m, 1654sb, 1445m, 1429m, 1408m, 1348w, 1321w, 1246m, 1224m, 1100s, 1039s, 1008s, 970s, 901m, 732w, 610s, 582m, 552m, 456m, 407w, 309w, 199wb, 168w, 135w



Obr. 20: Ramanovo spektrum  $\text{guac}(1+)_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Odečet vlnočtů:

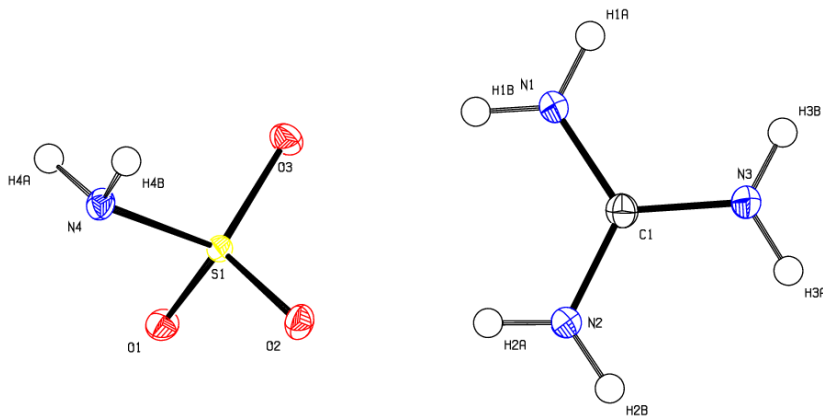
**Raman ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2920m, 2870sh, 1748w, 1656w, 1576w, 1460w, 1438w, 1247w, 1226w, 1193w, 1140w, 1112w, 1017m, 999m, 987w, 973m, 903w, 673w, 594w, 558w, 457w, 438w, 412m, 314w, 146m, 125m, 72s

### 6.3. Systém guanidinia

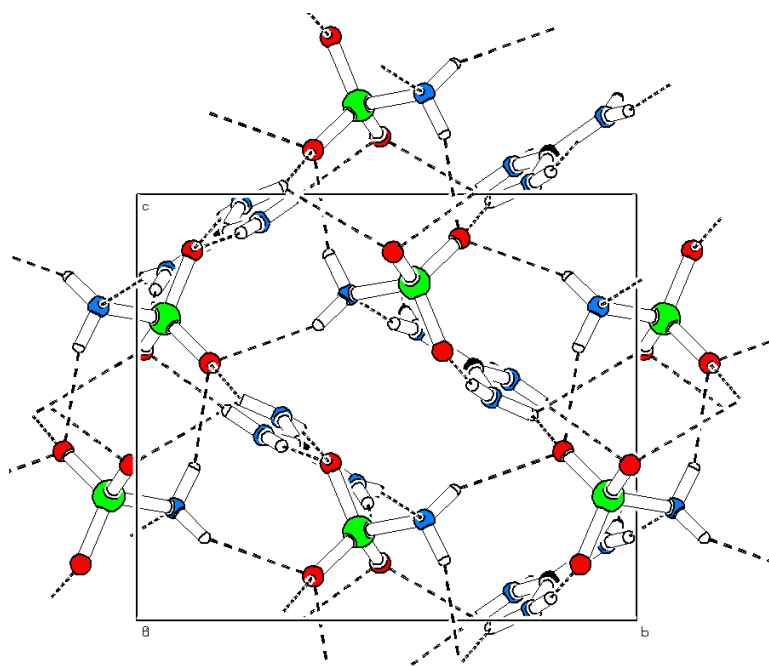
V systému gua:NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H vykrytalizoval jeden produkt v obou krystalizačních poměrech. Jedná se o zcela novou, dosud nepozorovanou fázi. Po delším čase nebyla pozorována žádná vizuální změna, což ukazuje na jeho stálost na vzduchu při laboratorní teplotě.

#### 6.3.1. Systém gua:NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H

Produktem tohoto systému byly nepravidelné sytě bílé krystalky amidosíranu guanidinia(1+) tj. – **gua(1+)NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**, sumární vzorec C<sub>1</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>1</sub>, molární hmotnost 156,15 g mol<sup>-1</sup>, které vznikaly v obou krystalizačních poměrech. Průběh krystalizace byl bezproblémový, postačil stechiometrický poměr kyseliny amidosírové. Získané krystalky náleží monoklinické soustavě s prostorovou grupou *P2<sub>1</sub>/c* (mřížové parametry: *a* = 7,3728 Å, *b* = 9,7892 Å, *c* = 8,4860 Å,  $\alpha$ ,  $\gamma$  = 90°,  $\beta$  = 99,954°, *V* = 603,3 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4), ale byla zjištěna i přítomnost stop dříve popsaného produktu s grupou *Pba2*. Nezávislá část krystalové struktury **gua(1+)NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>** a její uspořádání stavebních jednotek v buňce jsou uvedeny na obrázcích 21 a 22. Vazebné délky společně s úhly jsou uvedeny v tabulce 17. V krystalové struktuře je patrný řetězec, kde se střídají ionty amidosíranů a guanidinia, které navzájem spojují vodíkové vazby N1-H1A...N4<sup>a</sup> (<sup>a</sup> 1+x, y, z), N3-H3B...O2, N2-H2A...O2<sup>c</sup> (<sup>c</sup> x, 3/2-y, -1/2+z) a N1-H1B...O3. Z jednotlivých iontů guanidinia v řetězci pak vybočují vazby N2-H2B...O3<sup>d</sup> (<sup>d</sup> -x, 1-y, 2-z), N3-H3A...O3<sup>e</sup> (<sup>e</sup> 1-x, 1/2+y, 3/2-z) a N3-H3A...O1<sup>f</sup> (<sup>f</sup> 1+x, 3/2-y, -1/2+z), které navazují na další amidosíranu. Jednotlivé amidosíranu jsou vázány mezi sebou vazbami N4-H4A...O1<sup>e</sup> (<sup>e</sup> 1-x, 1/2+y, 3/2-z) a N4-H4B...O1<sup>b</sup> (<sup>b</sup> -x, -1/2+y, 3/2-z), z nichž každá váže jeden ion amidosíranu. Parametry vodíkových interakcí jsou uvedeny v tabulce 18.



Obr. 21: Číslování atomů v nezávislé části struktury **gua(1+)NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**. Pro zobrazení elipsoidů anizotropních teplotních kmitů byla použita 50%-ní úroveň pravděpodobnosti.



Obr. 22: Uspořádání stavebních jednotek v elementární buňce  $\text{gua}(1+)\text{NH}_2\text{SO}_3$  – pohled ve směru osy  $a$ . Vodíkové vazby jsou vyznačeny přerušovaně. Barevně označené atomy znázorňují: dusík, kyslík, uhlík, síra, vodík

Tab.17: Přehled vazebných délek a úhlů ve struktuře  $\text{gua}(1+)\text{NH}_2\text{SO}_3$ .

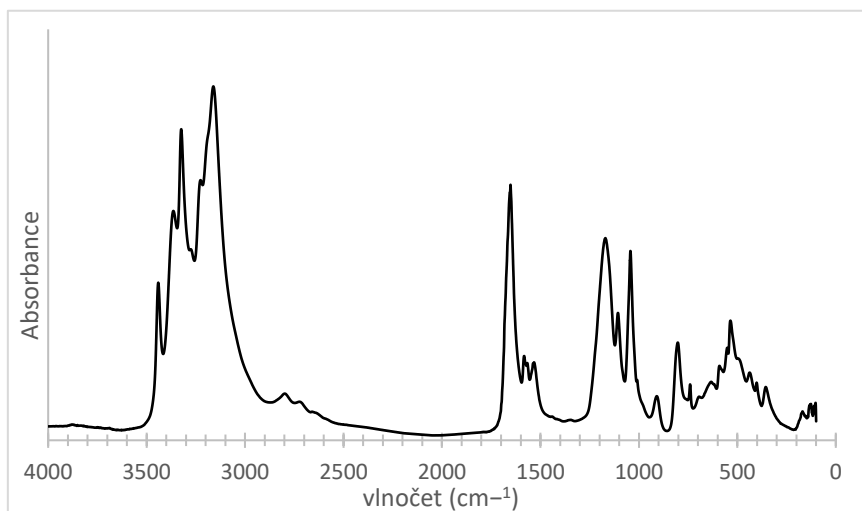
Vazba	Vazebná délka (Å)	Úhel	Vazebný úhel (°)
C1-N1	1,328	N1-C1-N2	119,95
C1-N2	1,326	N2-C1-N3	120,07
C1-N3	1,330	N3-C1-N1	119,98
S1-O1	1,455	H1A-N1-H1B	120,26
S1-O2	1,460	H2A-N2-H2B	121,86
S1-O3	1,464	H3A-N3-H3B	119,06
S1-N4	1,644	H4A-N4-H4B	111,04
		O1-S1-O2	113,04
		O2-S1-O3	111,72
		O3-S1-O1	111,99
		O1-S1-N4	104,35
		O2-S1-N4	104,28
		O3-S1-N4	110,93

Tab. 18: Délky vazeb a velikosti úhlů vodíkových interakcí v soustavě  $\text{gua}(1+)\text{NH}_2\text{SO}_3$ .

D-H...A	d (D-H) (Å)	d (H...A) (Å)	d (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
N1-H1A...N4 <sup>a</sup>	0,85	2,20	3,0374(15)	170
N1-H1B...O3	0,83	2,13	2,9549(14)	168
N2-H2A...O2 <sup>e</sup>	0,83	2,04	2,8755(14)	175
N2-H2B...O3 <sup>d</sup>	0,84	2,18	2,9793(15)	158
N3-H3A...O3 <sup>c</sup>	0,86	2,53	3,1116(14)	126
N3-H3A...O1 <sup>f</sup>	0,86	2,55	2,9804(14)	112
N3-H3B.....O2	0,85	2,11	2,9451(14)	170
N4-H4A...O1 <sup>c</sup>	0,88	2,09	2,9392(13)	162
N4-H4B...O1 <sup>b</sup>	0,89	2,27	3,0614(13)	148

Pozn.: symetricky ekvivalentní pozice: <sup>a</sup> 1+x, y, z; <sup>b</sup> -x, -1/2+y, 3/2-z; <sup>c</sup> 1-x, 1/2+y, 3/2-z; <sup>d</sup> -x, 1-y, 2-z; <sup>e</sup> x, 3/2-y, -1/2+z; <sup>f</sup> 1+x, 3/2-y, -1/2+z

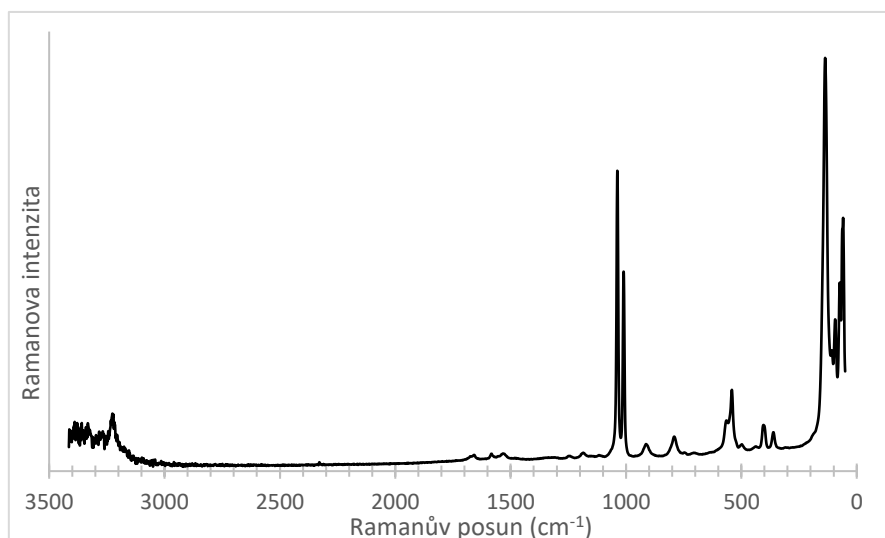
Následná charakterizace proběhla s využitím infračervené spektroskopie (viz obrázek 23) a Ramanovy spektroskopie (viz obrázek 24). Polohy píků byly odečteny a jsou uvedeny pod jednotlivými spektry. Nejintenzivnější pásy infračerveného spektra se nachází mezi vlnočty 3500 až 3000  $\text{cm}^{-1}$  a náleží projevům valenčních vibrací N-H skupin, účastnících se vodíkových vazeb typu N-H...O a N-H...N. Další charakteristická oblast se nachází mezi vlnočty 1750 až 1550  $\text{cm}^{-1}$ , ve které jsou patrné pásy deformačních vibrací  $\text{NH}_2$  skupin. Poslední charakteristická oblast se nachází v oblasti 1250 až 1070  $\text{cm}^{-1}$ , která náleží valenčním vibracím amidosíranového aniontu. V Ramanově spektru oblast s velmi intenzivními pásy s vlnočty 1060 až 1050  $\text{cm}^{-1}$  náleží valenčním vibracím amidosíranového aniontu a kationtu guanidinia. Oblast 1000 až 200  $\text{cm}^{-1}$  náleží pásům skeletálních vibrací kationtu a deformačním vibracím aniontu. V oblasti pod 200  $\text{cm}^{-1}$  se nacházejí projevy mřížových módů krystalu.



Obr. 23: Infračervené (ATR) spektrum  $\text{gua}(1+)\text{NH}_2\text{SO}_3$ .

Odečet vlnočtů:

**IR ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3440m, 3364s, 3324s, 3161s, 2798wb, 2724w, 1652s, 1583m, 1567m, 1532m, 1170s, 1106m, 1043s, 909w, 802m, 739w, 694w, 632w, 590m, 551m, 535mb, 500sh, 437w, 402w, 355w, 169w, 126w



Obr. 24: Ramanovo spektrum  $\text{gua}(1+)\text{NH}_2\text{SO}_3$ .

Odečet vlnočtů:

**Raman ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3225m, 1658w, 1582w, 1532w, 1245vw, 1185w, 1037s, 1010s, 912w, 791w, 565w, 541m, 497w, 404w, 361w, 136vs, 108m, 93m, 73s, 59s

Pro ověření fázové homogenity soli  $\text{guac}(1+)\text{NH}_2\text{SO}_3$  byl měřen i práškový RTG záznam. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 19 a shodují se s vypočtenými hodnotami z monokrystalového měření.

Tab. 19: Výsledná maxima RTG práškové difrakce  $\text{gua}(1+)\text{NH}_2\text{SO}_3$ .

Poloha $2\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	Poloha $2\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
12,1539	7,28	23,89	28,9776	3,08	8,64
13,8302	6,40	4,93	29,6320	3,01	16,34
17,9011	4,95	17,18	29,7063	3,00	23,82
19,5730	4,53	71,10	30,7826	2,90	9,14
20,7940	4,27	74,75	33,1290	2,70	3,61
21,0906	4,21	13,21	33,3818	2,68	9,93
21,6881	4,09	33,87	36,6691	2,44	20,03
22,5005	3,95	55,76	36,7651	2,44	14,78
22,9224	3,87	26,89	36,9900	2,42	3,65
23,1815	3,83	14,88	37,7813	2,37	3,70
24,4007	3,64	11,53	38,0832	2,36	9,22
26,0136	3,42	8,69	38,3067	2,34	12,35
26,4638	3,36	26,77	38,4126	2,34	5,66
27,7670	3,21	100,00	40,3423	2,23	4,53
28,8581	3,09	9,66	54,4624	1,68	3,94

## 6.4. Výsledky SHG

U necentrosymetrických produktů **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** a **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** byla na závěr studována účinnost SHG ve srovnání se standardem KDP. Výsledky práškových měření pro **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** s použitím laserových pulzů s vlnovou délkou 800 nm odpovídají účinnosti 2,88 % KDP a pro **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** účinnosti 4,30 % KDP. Při použití laserových pulzů s vlnovou délkou 1000 nm byla pro **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** pozorována účinnosti 5,47 % KDP a pro **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** účinnosti 8,71 % KDP.

Následná analýza studovaného vzorku **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** pomocí práškové RTG difrakce ukázala na přítomnost velmi malého množství **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)**, které mohlo získaný výsledek účinnosti poněkud snížit.

## 7. Závěr

V předkládané bakalářské práci byly s ohledem na stanovené cíle studovány systémy *N*-guanylglycinu a guanidinu s vybranými anorganickými kyselinami. Bylo připraveno celkem pět solí (chlorid *N*-guanylglycinia(1+) – **guac(1+)Cl**, ortorombický hydrogenfosforitan *N*-guanylglycinia(1+) – **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)**, monoklinický hydrogenfosforitan *N*-guanylglycinia(1+) – **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)**, dihydrát síranu *N*-guanylglycinia(1+) – **guac(1+)SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** a amidosíran guanidinia(1+) – **gua(1+)NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**), které byly charakterizovány pomocí kombinace RTG difrakčních metod, vibrační spektroskopie a teoretických kvantově-chemických výpočtů. Základem krystalových struktur získaných sloučenin jsou trojrozměrné sítě stavebních jednotek (kationty, anionty a molekuly vody) propojené rozsáhlým systémem vodíkových vazeb především typu N-H...O a O-H...O, případně C-H...O. Za klíčové produkty naplňující hlavní cíl práce je možné považovat oba připravené necentrosymetrické hydrogenfosforitany *N*-guanylglycinia – tj. ortorombický **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (A)** a monoklinický **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)**. Díky tomu, že splňují symetrické podmínky pro NLO procesy 2. řádu byla u nich studována účinnost SHG práškových vzorků. Obě soli vykazují růst účinnosti SHG při změně vlnové délky ozařujících laserových pulzů z 800 na 1000 nm. Nejvyšší účinnost vykázal **guac(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (B)** s účinností blížící se 10% standardu KDP. Tématika bude dále rozvíjena s ohledem na detailnější vymezení krystalizačních podmínek a dokončení optické charakterizace této dvojice nadějných materiálů.

## 8. Použité zdroje

1. Boyd RW. *Nonlinear Optics, 3rd Edition*. Vol 2008. Academic Press; 2008.
2. Träger F, ed. *Springer Handbook of Lasers and Optics*. Springer; 2007.
3. Ok KM, Chi EO, Halasyamani PS. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity. *Chemical Society Reviews*. 2006;35(8):710-717.
4. Franken PA, Hill AE, Peters CW, Weinreich G. Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters*. 1961;7(4):118-119.
5. Werner L, Caro J, Finger G, Kornatowski J. Optical second harmonic generation (SHG) on p-nitroaniline in large crystals of AlPO<sub>4</sub>-5 and ZSM-5. *Zeolites*. 1992;12(6):658-663.

6. Matulková I, Němec I, Němec P. Materiály pro generování druhé harmonické frekvence. *Československý časopis pro fyziku*. 2011;61(2):76-84.
7. Matulková I, Němec I, Císařová I, Němec P, Vaněk P. Organic salts of biguanide – An attempt to crystal engineering of novel materials for second harmonic generation. *Journal of Molecular Structure*. 2010;966(1):23-32.
8. Ostojic SM, Ratgeber L, Olah A, Betlehem J, Acs P. Guanidinoacetic acid deficiency: a new entity in clinical medicine? *International Journal of Medical Sciences*. 2020;17(16):2544-2550.
9. Jones GP, Pauling PJ. Conformations of GABA analogues. I: Crystal and molecular structure of guanidinoacetic acid. *Journal of Crystal and Molecular Structure*. 1979;9(5):273-279.
10. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 45039367, Guanidinoacetic-13C2 Acid. Accessed Aug. 11, 2023. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Guanidinoacetic-13C2-Acid>
11. Strecker A. Ueber die Spaltung der Piperinsäure mit Kalihydrat. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1861;118(3):280-290.
12. Synthesis method of guanidinoacetic acid. Published online October 3, 2012. Accessed August 11, 2023. <https://patents.google.com/patent/CN102702032A/en>
13. Ostojic SM, Jorga J. Guanidinoacetic acid in human nutrition: Beyond creatine synthesis. *Food Science & Nutrition*. 2023;11(4):1606-1611.
14. Ostojic SM. Advanced physiological roles of guanidinoacetic acid. *European Journal of Nutrition*. 2015;54(8):1211-1215.
15. Borsook ME, Borsook H. Treatment of cardiac decompensation with betaine and glycoamine. *Annals of Western Medicine and Surgery*. 1951;5(10):830-855.
16. Graybiel A, Patterson CA. Use of betaine and glycoamine in the treatment of patients with heart disease: preliminary report. *Annals of Western Medicine and Surgery*. 1951;5(10):863-875.
17. Roy PN, Majumdar SK, Saha NN. The Crystal Structure of Glycoamine Hydrobromide. *Indian Journal of Physics*. 1967;1967(41):771-775.
18. Wang X, Dong Z, Yang R, Zhou S, Ye Z. Syntheses and Characterization of two cyclo-pentazole salts. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 2021;647(6):681-685.
19. Lopes de Miranda J, Felcman J, Wardell JL, Skakle JMS. Tetrakis( $\mu$ -guanidino-acetic acid- $\kappa$ 2O:O')-bis-[(nitrate- $\kappa$ O)copper(II)]. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. 2002;58(9):471-474.
20. Silva MR, Paixao JA, Beja AMM, da Veiga LA. Dichlorobis(glycoamine-O)-copper(II). *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2001;57:7-8.
21. Kodrlová L. *Nové materiály pro generování druhé harmonické frekvence – soli vybraných cyklických aminů a derivátů guanidinu*. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta UK v Praze; 2007.

22. Yamada T, Liu X, Englert U, Yamane H, Dronskowski R. Solid-State Structure of Free Base Guanidine Achieved at Last. *Chemistry – A European Journal*. 2009;15(23):5651-5655.
23. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 3520, Guanidine. Accessed Aug. 11, 2023. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Guanidine>
24. Strecker A. Untersuchungen über die chemischen Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffein und Kreatinin. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1861;118(2):151-177.
25. Güthner T, Mertschenk B, Schulz B. Guanidine and Derivatives. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd; 2006.
26. Tabuchi H. A Cheaper Airbag, and Takata's Road to a Deadly Crisis. *The New York Times*. <https://www.nytimes.com/2016/08/27/business/takata-airbag-recall-crisis.html>. Published August 26, 2016. Accessed July 16, 2023.
27. Halford B. What chemicals make airbags inflate, and how have they changed over time? *Chemical & Engineering News*. <https://cen.acs.org/safety/chemicals-make-airbags-inflate-changed/100/i41>. Accessed July 14, 2023.
28. Guanidine Hydrochloride Excipient GHCL-3220 - Bio Spectra. Accessed July 14, 2023. <https://www.biospectra.us/products/excipients-bulk-gmp/guanidine-hcl-as-excipient>
29. Pereira FS, deAzevedo ER, da Silva EF, et al. Study of the carbon dioxide chemical fixation—activation by guanidines. *Tetrahedron*. 2008;64(43):10097-10106.
30. Bohatý L, Becker P, Haussühl E, et al. Single crystals of guanidinium zinc sulfate,  $[C(NH_2)_3]_2Zn(SO_4)_2$  – growth, structure, vibrational spectroscopy and stimulated Raman scattering. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 2015;230(11):639-649.
31. Němec I, Matulková I, Held P, et al. Crystal growth, crystal structure, vibrational spectroscopy, linear and nonlinear optical properties of guanidinium phosphates. *Optical Materials*. 2017;69:420-431.
32. Němec I, Matulková I, Krumbé W, et al. Linear and nonlinear optical properties, pyroelectricity and vibrational spectroscopy of polar guanidinium hydrogen phosphite,  $GuH_2PO_3$ , and hydrogen selenite,  $GuHSeO_3$ . *Optical Materials*. 2021;111:110722.
33. Arumanayagam T, Murugakoothan P. Studies on growth, spectral and mechanical properties of new organic NLO crystal: Guanidinium 4-nitrobenzoate (GuNB). *Journal of Crystal Growth*. 2013;362:304-307.
34. Drozd M, Daszkiewicz M. A synthesis, X-ray crystallographic and vibrational studies of guanidinium o-nitrobenzoate hydrate. New NLO crystal in guanidinium nitrobenzoate family. *Journal of Molecular Structure*. 2018;1161:383-392.
35. Suvitha A, Murugakoothan P. Synthesis, growth, structural, spectroscopic and optical studies of a semiorganic NLO crystal: Zinc guanidinium phosphate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012;86:266-270.
36. Zhang M, Zhang B, Yang D, Wang Y. Synergistic Effect of pi-Conjugated  $C(NH_2)_3$  Cation and Sb(III) Lone Pair Stereoactivity on Structural Transformation and Second Harmonic Generation. *Inorganic Chemistry*. 2021;60(23):18483-18489.

37. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich AV, Bloino J, Janesko BG, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian HP, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Williams-Young D, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski VG, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery JA Jr., Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark MJ, Heyd JJ, Brothers EN, Kudin KN, Staroverov VN, Keith TA, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell AP, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Millam JM, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Farkas O, Foresman JB, Fox DJ. Gaussian 09W, Revision A.02. Gaussian, Inc., Pittsburgh 2009.
38. Nielsen AB, Holder AJ. Gaussview 5.0, User's reference. Gaussian Inc., Pittsburgh 2009.
39. Omnic 9.2.98; Version 9.2; Thermo Fisher Scientific Inc. 1992-2012.
40. Omnic for Dispersive Raman 8.2.121; Version 8.2; Thermo Fisher Scientific Inc. 1992-2009.
41. X'Pert HighScore, Version 2.2.9, PANalytical BV, Almelo, The Netherlands (2009).
42. Bruker. SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2019).
43. Altomare A, Burla MC, Camalli M, et al. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement.
44. Sheldrick G. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. 2008;64(1):112-122.
45. Bruker. SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2005).
46. Sheldrick G. SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for crystal structure solution and refinement. University of Gottingen 1997.
47. Sun M, Wang G, Yao J. The Kurtz-Perry Powder Technique Revisited: A Study of the Effect of Reference Selection on Powder Second-Harmonic Generation Response. *Molecules*. 2023;28(3):1116.
48. Yoshida H, Ehara A, Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors. *Chemical Physics Letters*. 2000;325(4):477-483.
49. Merrick JP, Moran D, Radom L. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2007;111(45):11683-11700.